

Полифторированные органические соединения бора[†]

Н.Ю.Адонин, В.В.Бардин

*Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383)330–8269
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, факс (383)330–9752*

Обобщены литературные данные по полифторированным органическим соединениям бора за последние 10 лет. Рассмотрены методы получения, спектры ЯМР и реакционная способность борорганических соединений, содержащих у атома бора одну или несколько полифторированных органических групп. Библиография — 309 ссылок.

Оглавление

I. Введение	832
II. Синтез полифторорганилборатов	833
III. Синтез полифторорганилборанов	839
IV. Синтез комплексов полифторорганилборанов с основаниями	845
V. Спектры ЯМР перфторированных борорганических соединений	848
VI. Реакционная способность полифторированных борорганических соединений	849
VII. Заключение	856

I. Введение

Химия борорганических соединений интенсивно развивается в последние 50 лет, и результаты этих исследований находят применение в органическом и элементоорганическом синтезе. Особое место занимают соединения с одной или несколькими полифторированными органическими группами у атома бора. Качественные изменения свойств органических групп при полной или почти полной замене атомов водорода на фтор (подробнее см. монографии^{1,2}) в сочетании с многообразием химических свойств органоборанов и органо-боратов дают уникальные по характеристикам соединения, реакционная способность которых существенно отличается от таковой соответствующих углеводородных аналогов. Эта

особенность потребовала разработки специальных методов синтеза перфторорганических производных бора или существенного изменения стандартных процедур. Первые исследования в данной области выполнены в 60–70-х гг. XX в., но интенсивное изучение началось в конце 80-х гг., что было связано с проблемами катализа гомогенной полимеризации олефинов, получения солей со слабонуклеофильными (некоординирующими) анионами и использованием полифторорганилборанов в синтезе органических производных ксенона и поливалентных галогенов. К настоящему времени выполнен большой объем исследований, их результаты обобщены в нескольких обзорах. Развитие химии трифторметильных производных бора до 2001 г. проанализировано в обзорах^{3,4}, этой же теме посвящена статья⁵. Некоторые вопросы синтеза и реакционной способности перфторарилборанов и -боратов кратко изложены в работах^{6–8}. Высокая эффективность трис(пентафторфенил)борана как активатора металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов гомогенной полимеризации олефинов (подробно о постметаллоценовых катализаторах см.⁹) рассмотрена в обзорах, посвященных реакционной способности этого борана и родственных перфторарилборанов,^{10–14} а также комплексов $(C_6F_5)_3B$ с азотсодержащими основаниями.¹⁵ Более детально является обзор¹⁶, где обсуждены методы получения и реакции полифторорганил(галоген)боранов $(R_F)_nBHal_{3-n}$ и -боратов $M[(R_F)_nBHal_{4-n}]$ (здесь и далее R_F — поли- либо

Н.Ю.Адонин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии ИК СО РАН. Телефон: (383)326–9674, e-mail: adonin@catalysis.ru

Область научных интересов: химия полифторированных органических производных бора, гомогенный катализ.

В.В.Бардин. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории галогидных соединений НИОХ СО РАН.

Телефон: (383)330–9432, e-mail: bardin@nioch.nsc.ru

Область научных интересов: химия полифторированных органических производных бора, кремния, германия, ксенона, поливалентных галогенов.

Дата поступления 20 января 2010 г.

[†] Обзор посвящен 65-летию профессора Х.-И.Фрона (Университет Дуйсбурга – Эссена, Германия).

перфторированная алкильная, алкенильная или арильная группа, если не указано иное). Возможности применения боратов $[(R_F)_nBF_{4-n}]^-$ ($R_F = CF_3$, перфторарил; $n = 1-4$) в качестве слабокоординирующих анионов проанализированы в обзорах^{17,18}, а использование $Ag_FB(OH)_2$ и $(Ag_F)_2BOH$ ($Ag_F = C_6F_5$, 3,4,5- $F_3C_6H_2$, 3,5- $F_2C_6H_3$, 3,5-(CF_3) $_2C_6H_3$) как кислотных катализаторов в органическом синтезе рассмотрено в работах^{14,19}.

Перечисленные работы посвящены частным разделам химии фторированных органических соединений бора либо их применению в других областях химии и в основном охватывают литературу до 2001 г. В настоящем обзоре обсуждены методы синтеза и данные о реакционной способности полифторированных борорганических соединений, опубликованные за последние 10 лет, а более ранние работы цитируются по мере необходимости. Это относится к публикациям, не вошедшим в предыдущие обзоры либо имеющим существенное значение для сохранения логики изложения или полноты картины.

II. Синтез полифторорганилборатов

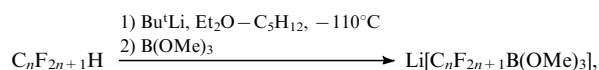
1. Полифторорганилбораты $M[R_FBX_3]$

В литературе описаны полифторорганилбораты $M[R_FBX_3]$, содержащие лиганды $X = OAlk$, F (в этом случае R_F — полифторированная алкильная, алкенильная, алкинильная или арильная группа) и H ($R_F = C_6F_5$).

Для получения триалкоксиборатов $M[R_FB(OAlk)_3]$ обычно используют реакцию триалкоксиборана с полифторированным литий- или магнийорганическим соединением R_FM . Но в отличие от углеводородных аналогов эти соединения значительно менее реакционноспособны, а их растворы в эфире или в смеси эфир — алкан устойчивы лишь при низкой температуре. Достоверных сведений о генерировании CF_3Li и CF_3MgI нет, а термическая стабильность полифторорганических производных лития в растворе возрастает в ряду перфторалкиллитий (стабилен ниже $-80^\circ C$) < перфторалкениллитий ($CF_2=CFLi$ стабилен ниже $-60^\circ C$) < перфторалкиниллитий $\approx$ перфторариллитий (стабилен ниже $-10^\circ C$).²⁰⁻²² Поэтому существенное значение приобретает выбор метода генерирования перфторорганиллития. В органическом синтезе обычно используют растворы перфторалкиллития $C_nF_{2n+1}Li$ ($n = 2-10$) в эфире или смеси эфир — гексан, приготовленные из $C_nF_{2n+1}I$ и литийорганических реагентов RLi ($R = Me, Bu^a, Ph$),²³⁻²⁷ реже — лития.²⁸ Наиболее устойчивы растворы пентафторэтиллития, период полураспада которого при $-80^\circ C$ составляет ~ 8 ч.²⁹ Металлирование C_2F_5Li метиллитием и последующая реакция C_2F_5Li с $B(OMe)_3$ приводят к пентафторэтилтриметоксиборату лития.³⁰ С увеличением длины цепи $C_nF_{2n+1}Li$ ($n > 2$) выходы перфторалкилтриметоксиборатов лития резко снижаются, что объясняется образованием менее реакционноспособного интермедиата типа $Li[(C_nF_{2n+1})_2I]$ (о получении и свойствах перфторалкиллития см.³¹⁻³⁴).

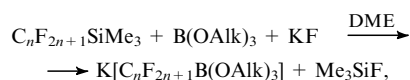
Альтернативный путь синтеза перфторалкилтриалкоксиборатов лития включает генерирование пентафторэтиллития из пентафторэтана и Bu^aLi и последующее алкилирование им триалкоксиборанов. Таким способом соли $Li[C_2F_5B(OAlk)_3]$ ($Alk = Me, Et$) получают с высокими выходами,³⁵ но при переходе от C_2F_5H к C_3F_7H выход соли ($Li[C_3F_7B(OMe)_3]$) уменьшается до 20%.³⁶ Существенное улучшение выхода боратов $Li[C_nF_{2n+1}B(OMe)_3]$ достигнуто металлизацией $C_nF_{2n+1}H$ *mpem*-бутиллитием в смеси эфир — пентан при тем-

пературе ниже $-110^\circ C$ и последующей реакцией $C_nF_{2n+1}Li$ с триметоксибораном.³⁶



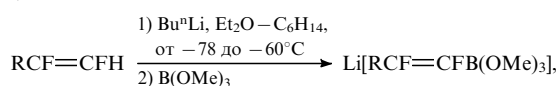
$n = 3$ (92%), 4 (94%), 6 (96%).

Интересный подход к солям $K[C_nF_{2n+1}B(OAlk)_3]$ ($n = 1, 2$) предложен в работе³⁵: нуклеофил генерируется взаимодействием перфторалкилтриметилсилана с фторидом калия или тетраметиламмония. Метокси- и этоксибораты получают с очень хорошими выходами, тогда как с пространственно затрудненными боранами $B(OPr^i)_3$, $B(OBu^t)_3$ и $B(OPh)_3$ реакция не идет. Метод удобен для синтеза трифторметил- и пентафторэтилтриалкоксиборатов,^{35,37} но уже гептафторпропилтриметоксиборат калия получается с низким выходом.³⁶



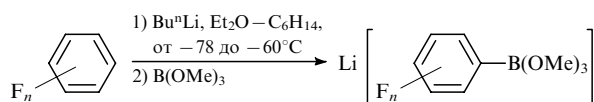
$n = 1$: $Alk = Me$ (98%), Et (95%); $n = 2$: $Alk = Me$ (98%), Et (96%); $n = 3$, $Alk = Me$ (20%); DME — диметоксизтан.

В отличие от перфторалкиллития нуклеофильность полифторалкениллития достаточно высока для присоединения к триалкоксиборану (о получении и свойствах перфторалкениллития см.²¹⁻²⁴). Поэтому выбор предшественника определяется его доступностью. Например, производные (*E*)- $RCF=CFH$ легко получают из перфторалкенов $RCF=CF_2$ действием PBu_3^n и гидролизом образующегося фосфорана (метод Бартона^{21,23,24,38}). Универсальный метод генерирования полифторалкениллития для последующего присоединения к $B(OAlk)_3$ состоит в прибавлении Bu^aLi в гексане к раствору (*E*)- $RCF=CFH$ в эфире при температуре от -78 до $-60^\circ C$ (см.^{30,39-41}) или *mpem*-бутиллития в пентане к раствору алкенов $RCX=CF_2$ ($R = R_F, H, Cl$; $X = H, Cl$) в ТГФ при $-110^\circ C$.⁴² Альтернативным и дешевым способом получения $CF_2=CFLi$ служит реакция CF_3CFH_2 с 2 экв. Bu^aLi в смеси эфир — гексан при $-78^\circ C$, открытая двумя группами британских исследователей.^{43,44} Нужно отметить, что из $CF_3CF_2CFH_2$ и Bu^aLi в эфире ($-78^\circ C$) получается $CF_3CF=CFLi$ ($Z:E = 75:25$),⁴⁵ а из алканов $CF_3(CF_2)_nCF_2CFH_2$ и Bu^aLi (эфир — гексан, $-78^\circ C$, $n = 5$)⁴⁶ или Pr_2^iNLi (ТГФ — гексан, $-78^\circ C$; $n = 0, 1, 3-5, 9$)⁴⁷ — преимущественно (*Z*)- $CF_3(CF_2)_nCF=CFLi$ ($Z:E = 95:5$). Обрабатывая раствор обрабатывают небольшим избытком $B(OMe)_3$ и после концентрирования соль высаживают пентаном.



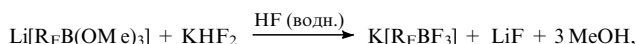
$R = F$ (90%), (*Z*)- CF_3 (74%), (*E*)- CF_3 (81%).

Этим же методом синтезированы и выделены полифторфенилтриметоксибораты лития.^{30,48,49}

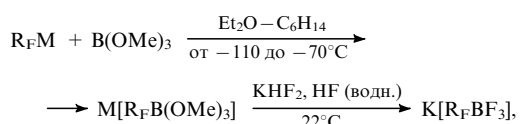


$n = 3-5$ (46–99%).

Полифторорганилтриалкоксибораты реагируют с бифторидом калия или тетрабутиламмония, давая соответствующие полифторорганилтрифторбораты.^{40, 41, 49}



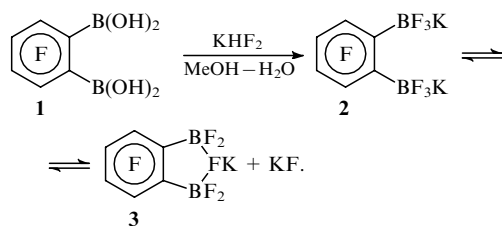
На практике полифторорганилтрифторбораты часто получают без выделения полифторорганилтриалкоксиборатов, которые характеризуют спектрами ЯМР в растворе и затем вводят в реакцию с водным раствором MHF_2 ($\text{M} = \text{K}, \text{Bu}_4\text{N}$). Метод применим для получения широкого круга полифторированных органилтрифторборатов.^{16, 40, 42, 50–55}



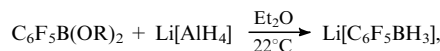
$\text{R}_F = \text{n-C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n = 2-6$), $\text{n-C}_6\text{F}_{13}(\text{CH}_2)_2$, $\text{RCF}=\text{CF}$ ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$, $\text{n-C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}$, $\text{n-C}_n\text{H}_{2n+1}$, Ph , Et_3Si), $\text{CF}_2=\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CF}_3$), $\text{RC}\equiv\text{C}$ ($\text{R} = \text{CF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$, C_3F_7 , $\text{XCF}=\text{CF}$ ($\text{X} = \text{CF}_3$, $\text{n-C}_4\text{F}_9$), C_6F_5), $\text{C}_6\text{F}_n\text{H}_{5-n}$ ($n = 1-5$), $4\text{-C}_5\text{NF}_4$; $\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}$.

Здесь нужно сделать несколько замечаний. На образование арилтриалкоксиборатов $\text{M}[\text{Ar}_F\text{B}(\text{OAlk})_3]$ оказывают влияние многие факторы, основным из них является природа алкильных групп в $\text{B}(\text{OAlk})_3$. Например, реакция пентафторфенилмагнийбромида с $\text{B}(\text{OMe})_3$ при -40°C заканчивается в течение 1 ч. Арилирование $\text{B}(\text{OPr}^n)_3$ протекает с такой же скоростью только при $-5-0^\circ\text{C}$, а при использовании $\text{B}(\text{OPr}^i)_3$ сигналы ЯМР ^{19}F $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ обнаруживаются в реакционной смеси после 4 ч при 0°C .⁵⁶ Аналогичная картина наблюдается при перфторалкилировании $\text{B}(\text{OAlk})_3$ перфторалкилтриметилсиланами (см. выше).³⁵ На стадии замещения алкоксигрупп атомами фтора (фтордезалкоксилирование) важное значение имеет кислотность среды. Для получения полифторарильных производных достаточно использовать 6–8-кратный молярный избыток KHF_2 в водном метаноле. Фтордезалкоксилирование полифторированных алкенил- и алкинилтриалкоксиборатов проводят раствором KHF_2 , подкисленным 48%-ной HF . Из перфторалкилтриметоксиборатов в этих условиях получается смесь $\text{K}[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3]$, $\text{K}[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_2(\text{OMe})]$ и $\text{K}[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_2(\text{OH})]$, которую превращают в $\text{K}[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3]$ растворением в HF (концентрация 48–100%).

Фторированные арилбороновые кислоты⁵⁷ и их эфиры⁵⁶ реагируют с KHF_2 подобно их нефторированным аналогам⁵⁸ с образованием соответствующих органилтрифторборатов калия. Интересно поведение тетрафторфенилен-1,2-дидороновой кислоты (**1**), которая под действием KHF_2 дает бис(трифторборат) **2**, находящийся в равновесии с солью **3** и KF .⁵⁹



Взаимодействие пентафторфенилбороновой кислоты⁶⁰ или ее изопропилового эфира⁶¹ с $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ приводит к пентафторфенилгидридоборату лития $\text{Li}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BH}_3]$ с выходами 28 и 60% соответственно.

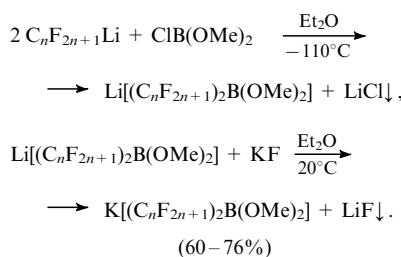


$\text{R} = \text{H}, \text{Pr}^i$.

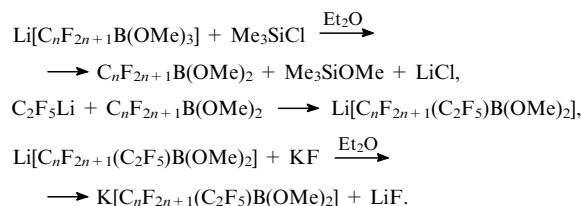
2. Бис(полифторорганил)бораты $\text{M}[(\text{R}_F)_2\text{BXY}]$

Известные методы получения боратов $\text{M}[(\text{R}_F)_2\text{BXY}]$ можно разделить на три группы: 1) введение двух перфторорганических заместителей путем присоединения–замещения лигандов в боране; 2) диспропорционирование солей $\text{M}[\text{R}_F\text{BX}_3]$; 3) превращение соединений, содержащих два фторированных органических заместителя.

Присоединение нуклеофила R_F^- к электрофильному борану BXY_2 дает анион $[\text{R}_F\text{BXY}_2]^-$, дальнейшая судьба которого зависит от природы лигандов X , Y и органической группы R_F . Перфторалкиллитий $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Li}$ легко реагирует с диметоксидхлорбораном в эфире при -90°C ($n = 2$) или -110°C ($n = 3, 4, 6$), образуя бис(перфторалкил)диметоксибораты лития, обработка которых KF приводит к солям $\text{K}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{B}(\text{OMe})_2]$.^{39, 53} В данном случае соль $\text{Li}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ получается потому, что анион $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BCl}(\text{OMe})_2]^-$ легко элиминирует Cl^- (в виде LiCl), превращаясь в $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{B}(\text{OMe})_2$. Последний реагирует со следующей молекулой $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{Li}$, при этом образуется $\text{Li}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{B}(\text{OMe})_2]$. Менее нуклеофильный реагент $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{MgBr}$ вступает в реакцию с $\text{ClB}(\text{OMe})_2$ только в присутствии ТГФ, и выходы $\text{K}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ ($n = 3, 4$) не превышают 22–29%.³⁹



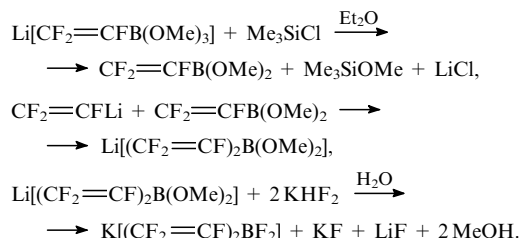
Реакция перфторалкиллития с $\text{B}(\text{OMe})_3$ останавливается на первой стадии, так как элиминирование MeO^- из аниона $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{B}(\text{OMe})_3]^-$ происходит значительно медленнее, чем элиминирование аниона Cl^- из $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BCl}(\text{OMe})_2]^-$. Процесс можно ускорить, связывая метилат-анион подходящим электрофилом, например Me_3SiCl . Таким образом удалось синтезировать диметоксибораты лития, содержащие разные перфторалкильные группы.⁵¹



Растворение бис(перфторалкил)диметоксиборатов калия в плавиковой кислоте дает смесь солей $\text{K}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{B}(\text{OX})\text{F}]$

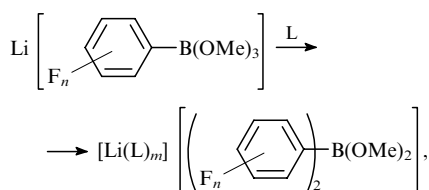
(X = H, Me). В дифторборат $K[(C_nF_{2n+1})_2BF_2]$ эти продукты превращаются только в безводной HF.^{39, 41, 53}

В отличие от перфторалкиллития более нуклеофильный $CF_2=CFLi$ реагирует с $ClB(OMe)_2$ с образованием смеси $Li[(CF_2=CF)_nB(OMe)_{4-n}]$ ($n = 1-4$).⁵⁰ Для получения индивидуальных бис(перфторалкил)боратов использовали подход, опробованный в синтезе бис(перфторалкил)-боратов.^{50, 51}

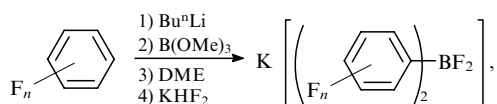


Взаимодействие пентафторфенилмагнибромид с $B(OAlk)_3$ приводит к боратам, содержащим 1–2 перфторарильные группы. Даже в избытке триалкоксиборана (1.5–2 экв.) доля бис(пентафторфенил)диалкоксибората составляет 10–15 мол.%,⁵⁶ что обусловлено заметной диссоциацией аниона $[C_6F_5B(OR)_3]^-$ на $C_6F_5B(OR)_2$ и OR^- . Реакция избытка C_6F_5MgBr (2–4 экв.) с триэтоксисбораном приводит преимущественно к $[MgBr \cdot OEt_2][(C_6F_5)_2B(OEt)_2]$, а образования боратов $[(C_6F_5)_3BOEt]^-$ и $[(C_6F_5)_4B]^-$ не обнаружено (методом ЯМР ^{11}B).⁶²

Представленные ниже процессы не имеют общего характера, но пригодны для получения некоторых бис(перфторорганил)боратов. Таковым является диспропорционирование полифторфенилтриалкоксиборатов $M[C_6F_nH_{5-n}B(OAlk)_3]$. Литиевые соли $Li[C_6F_nH_{5-n}B(OMe)_3]$ ($n = 4, 5$) устойчивы в дихлорметане, но замена Li^+ на K^+ или Bu_4N^+ , как и добавка реагентов, образующих комплексы с литием (тетраметилэтилендиамин (TMEDA), DME, ТГФ, Et_2O), приводят к бис(полифторфенил)диметоксиборатам.^{49, 63} Реакция диспропорционирования имеет второй порядок по аниону $[C_6F_nH_{5-n}B(OMe)_3]^-$ и может быть использована для препаративного получения некоторых бис(полифторфенил)дифторборатов калия.⁶³

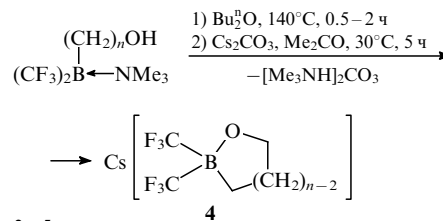


$n = 4, 5$; L — TMEDA, DME, THF, Et_2O .



$n = 4, 5$.

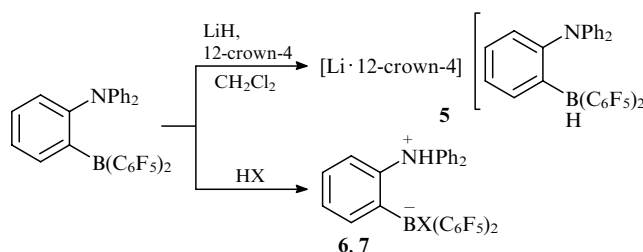
При нагревании комплекса $HO(CH_2)_n(CF_3)_2B \cdot NMe_3$, полученного гидроборированием $H_2C=CH(CH_2)_{n-2} \cdot (CF_3)_2B \cdot NMe_3$ с помощью 9-борабицикло[3.3.1]нона-9 (9-BBN) и последующей реакцией продукта с пероксидом водорода в щелочном растворе, происходит внутримолекулярное замещение и получают соли 4.⁶⁴



$n = 3-5$.

Ряд фторборатов $[Et_3NH][R(CF_3)_2BF]$ ($R = Et, Bn, Ph, HC \equiv C, H_2C=CH$) синтезирован обработкой комплексов $R(CF_3)_2B \cdot NMe_3$ солью $Et_3N \cdot 3 HF$ при температуре 155–200°C.⁴⁵

Синтез соединения 5 является, пожалуй, единственным примером образования гидридобората прямым присоединением гидрид-аниона к полифторорганилборану.⁶⁵ В этой же работе описано получение бетаинов 6, 7 сопряженным присоединением HCl или воды к (2-дифениламинофенил)-бис(пентафторфенил)борану.



X = Cl (6), OH (7).

3. Трис(полифторорганил)бораты $M[(R_F)_3BX]$

Методы получения трис(трифторметил)боратов $M[(CF_3)_3BX]$ с разными лигандами X исчерпывающе освещены в обзорах³⁻⁵. Мы остановимся на работах, появившихся после 2000 г., и на боратах $M[C_nF_{2n+1}(C_mF_{2m+1})_2BX]$ ($n, m = 1-4$, M — катион щелочного металла или четвертичного аммония). Важными предшественниками последних являются комплексы $C_nF_{2n+1}(C_mF_{2m+1})_2B \cdot NAlk_3$, которые стабильны при обычных условиях. Нагреванием аддукта $(C_2F_5)_3B \cdot NMe_3$ с $Et_3N \cdot 3 HF$ (200–204°C, 8 ч) и последующей обработкой KOH получена соль $K[(C_2F_5)_3BF]$ (выход 68%).⁶⁶ При замене $Et_3N \cdot 3 HF$ водой образуется $[Me_3NH][(C_2F_5)_3BOH]$.⁶⁷ Отметим, что в обоих случаях получается немного (3–6%) гидридобората $M[(C_2F_5)_3BH]$.

При окислении комплексов $C_nF_{2n+1}(C_mF_{2m+1})_2B \cdot NHEt_2$ озонном в водном $CsOH$ получают нитробораты $Cs[C_nF_{2n+1}(C_mF_{2m+1})_2BNO_2]$ ($n = 1, 2, 4; m = 1, 2$).^{68, 69} Действием цинка в щелочной среде они превращаются в аминокбораты (например, $Cs[(CF_3)_3BNH_2]$ (см.⁷⁰)), из которых с помощью CF_3NO можно получить диазенидобораты $Cs[(CF_3)_3BN=NCF_3]$.⁶⁹

Комплексы $R_F(CF_3)_2B \cdot NMe_3$, содержащие ненасыщенные перфторированные группы ($R_F = CF_2=CF, CF_3CF=CF, C_6F_5$), реагируют с $Et_3N \cdot 3 HF$ при 165–200°C и дают фторбораты $[Et_3HN][R_F(CF_3)_2BF]$.⁴⁵ Замена $Et_3N \cdot 3 HF$ на Me_4NF позволяет вести реакцию в бутаноне при 80°C.⁷¹ Авторы полагают, что реализуются два механизма разрыва связи B–N: посредством термической диссоциации и через алкилиденборатный анион, который появляется при присоединении фторид-иона к трифторвинильной группе комплекса $CF_2=CF(CF_3)_2B \cdot NMe_3$ (8). Косвенным подтверждением второго пути, по-видимому,

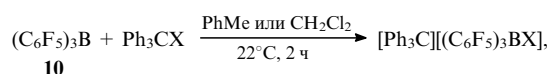
могут быть результаты работы⁷², авторы которой обрабатывали комплекс **8** силаном CF_3SiMe_3 в присутствии $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ и получили смесь продуктов $[\text{Me}_4\text{N}][(E)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{BF}]$, $[\text{Me}_4\text{N}][\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{BF}]$ и $[\text{Me}_4\text{N}][(E)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)_3\text{B}]$.⁷²

Еще одним источником солей $\text{M}[(\text{CF}_3)_3\text{BX}]$ является комплекс $(\text{CF}_3)_3\text{B} \cdot \text{CO}$ (**9**), полученный частичным гидролизом бората $\text{K}[(\text{CF}_3)_4\text{B}]$ концентрированной серной кислотой.^{73, 74} Атом углерода карбонильного лиганда в комплексе **9** представляет собой высокоактивный электрофильный центр. При взаимодействии с жидким аммиаком в зависимости от условий образуется смесь солей $[\text{NH}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{NH}_2]$, $[\text{NH}_4][(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ и $[\text{NH}_4]_2[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})_2\text{NH}]$.⁷⁵ Обработка комплекса **9** фторидами калия или цезия в жидком SO_2 приводит к фторацилборатам $\text{M}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{F}]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$),⁷⁶ но с другими галогенидами щелочных металлов получается смесь продуктов.⁷⁷ Галогенацилбораты $\text{M}[(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) удалось синтезировать через галогениды тетраалкиламмония и тетраалкилфосфония.⁷⁷ Галогенацильная группа в $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{CF}_3)_3\text{BC}(\text{O})\text{Hal}]$ легко превращается в фосфазтильную и арсаэтильную группы под действием $\text{K}[\text{X}(\text{SiMe}_3)_2]$, образуя соли $[\text{Ph}_4\text{P}][(\text{CF}_3)_3\text{BX}]$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$).⁷⁸ В безводной HF $(\text{CF}_3)_3\text{B} \cdot \text{CO}$ реагирует с KF , давая фторбораты $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$ и $\text{K}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$,⁷⁹ а реакцией с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в атмосфере CO получается соль $[\text{Co}(\text{CO})_5][(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$.⁸⁰

Единственным представителем семейства трис(перфторалкил)боратов является $\text{K}[(\text{CF}_2=\text{CF})_3\text{BF}]$. Его получили обработкой раствора $(\text{CF}_2=\text{CF})_3\text{B}$, приготовленного *in situ* из $(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{SnBu}_2^{\text{II}}$ и BCl_3 в CH_2Cl_2 , избытком безводного KF .⁵⁰

Взаимодействие трис(пентафторфенил)борана (**10**) и родственных перфторарилборанов с нейтральными и отрицательно заряженными нуклеофилами интенсивно изучалось в ходе исследований металлоценовых катализаторов гомогенной полимеризации олефинов. В этом разделе рассмотрены препаративные пути получения солей $\text{M}[(\text{ArF})_3\text{BX}]$.

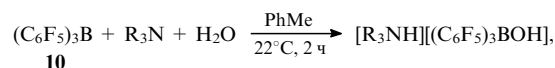
Взаимодействием $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ и трис(нонафторбифенил-2-ил)борана $((2\text{-C}_{12}\text{F}_9)_3\text{B})$ с тритилфторидом в толуоле получены соли $[\text{Ph}_3\text{C}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BF}]$ и $[\text{Ph}_3\text{C}][(2\text{-C}_{12}\text{F}_9)_3\text{BF}]$ соответственно.⁸¹ Реакция тритилхлорида,⁸² хлоридов 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{BMIM}]\text{Cl}$), $\text{Bu}_4^{\text{I}}\text{P}$ или Ph_4P (см.⁸³) с бораном **10** с хорошим выходом дает соответствующие трис(пентафторфенил)хлорбораты.⁸²



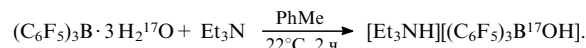
$\text{X} = \text{F}$ (68%), Cl (42%).

Известно несколько путей получения трис(пентафторфенил)гидроксидборатов $\text{M}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BOH}]$. Например, действием порошка KOH на боран **10** в присутствии дибензо-18-краун-6 (DB-18-crown-6) синтезирована соль $[\text{K} \cdot \text{DB-18-crown-6}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BOH}]$.⁸⁴ Соль $[\text{BMIM}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{BOH}]$ предложено получать перемешиванием хлорбората $[\text{BMIM}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BCl}]$ с суспензией безводного LiOH в CH_2Cl_2 (22°C , 12 ч).⁸³ Гидроксидбораты $[\text{R}_3\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BOH}]$ образуются с количественным выходом гидролизом силосидборатов $[\text{R}_3\text{NH}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BOSi}\equiv]$ (здесь и далее $\text{Si}\equiv$ означает атом кремния, находящийся на поверхности SiO_2 или входящий в структуру силосанового кластера).⁸⁵ Триорганиламмониевые соли трис(пентафторфенил)гидроксидборатов^{85, 86} и меченный изотопом ^{17}O образец⁸⁷ с высокими

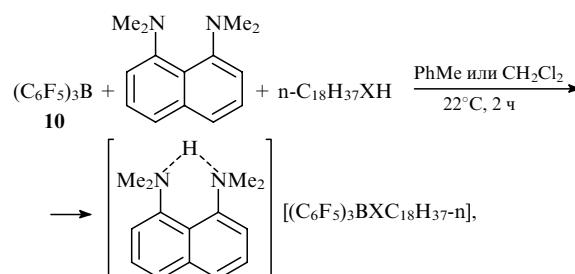
выходами получают депротонированием комплекса борана **10** с водой.



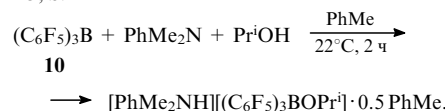
$\text{R}_3\text{N} = \text{PhMe}_2\text{N}$ (55%), Et_3N (72%).



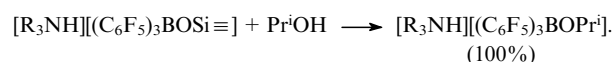
Если вместо воды в реакцию вводить спирты или тиолы, то образуются трис(пентафторфенил)алкоксидбораты и -алкилтиобораты.^{85, 88–90} В качестве оснований можно использовать триалкиламины, *N,N*-диалкиланилины или 1,8-бис(диметиламино)нафталин, но в присутствии пиридина вместо ожидаемого бората получается комплекс $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{py}$.⁸⁵ Следует учесть, что в толуоле продуктом может быть соответствующий сольват трис(пентафторфенил)алкоксидбората с толуолом.⁸⁵



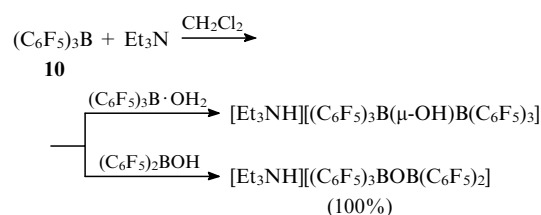
$\text{X} = \text{O}, \text{S}$.



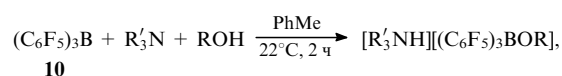
Соль с несольватированным анионом количественно получается алколизом силосидбората.⁸⁵



Анионы с кислородным мостиком между атомами бора образуются при взаимодействии борана **10** и триэтиламина с комплексом $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{OH}_2$ или бориновой кислотой $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$.⁸⁶



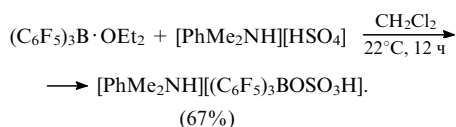
Реакцией борана **10** с силанолами в присутствии третичного амина получены с высоким выходом силилосидбораты.^{85, 91}



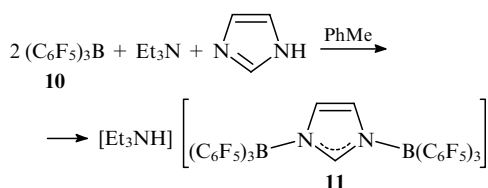
$\text{R}'_3\text{N} = \text{PhEt}_2\text{N}$; $\text{ROH} = \text{Ph}_3\text{SiOH}$ (97%), $(\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{OH}$ (57%); $\text{ROH} = (\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{OH}$; $\text{R}'_3\text{N} = \text{PhMe}_2\text{N}$ (63%), Et_3N (38%); $\text{ROH} = (\text{cyclo-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$; $\text{R}'_3\text{N} = \text{PhMe}_2\text{N}$ (59%), Et_3N (65%).

Обработка дегидроксилированного SiO₂ в тех же условиях привела к образованию на поверхности носителя боратных центров типа [PhEt₂NH][C(CF₃)₃BOSi≡].⁹¹

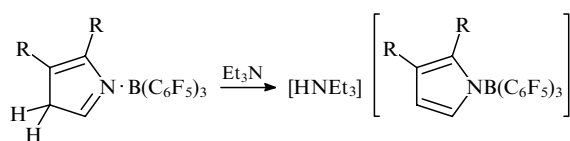
Исследовано взаимодействие борана **10** с анионами некоторых кислородсодержащих кислот. Строение продукта реакции с [Me₄N]OAc зависит от соотношения реагентов: при смешивании их в эквимольном соотношении в CH₂Cl₂ получается борат [Me₄N][AcO{B(CF₃)₃}] с выходом 80%, а в случае 2 экв. борана **10** — борат [Me₄N][AcO{B(CF₃)₃}₂] (70%).⁹² Такие бораты существуют в растворах карбоновых кислот (AcOH,⁹² n-C₁₇H₃₅CO₂H (см.^{93–95})) и борана **10** в CH₂Cl₂ при температуре ниже –30°C; их нагревание приводит (в результате замещения атома бора водородом) к образованию C₆F₅H, предположительно, через гидродеборирование кислоты H[C_nH_{2n+1}CO₂{B(CF₃)₃}_m] (n = 1, 17; m = 1, 2).⁹² В работе⁸² исследовано взаимодействие комплекса (C₆F₅)₃B·OEt₂ с нитратами и бисульфатами. В первом случае не обнаружено образования боратов со связью B–O, а с бисульфатом получается устойчивая соль.



В отличие от реакции борана **10** с KOH взаимодействие с суспензией амида натрия в эфире дает с высоким выходом соль [Na(OEt)₄][(C₆F₅)₃B–NH₂–B(CF₃)₃] с мостиковым атомом азота в анионе. Однако действие диметиламида или диметилфосфида лития на боран **10** в тех же условиях приводит к смеси неидентифицированных продуктов. Так же безуспешно закончились попытки депротонирования комплексов (C₆F₅)₃B·NHMe₂ и (C₆F₅)₃B·PHCu₂ (Cu — циклогексил).⁹⁶ Причины различия не ясны. Описаны реакции борана **10** с пирроллиллитием,⁹⁷ имидазолидами лития⁹⁸ или калия,⁹⁹ в которых последние выступают как бидентатные нуклеофилы. Аналогично, из борана **10** и имидазола в присутствии триэтиламина образуется соль **11**.⁹⁹

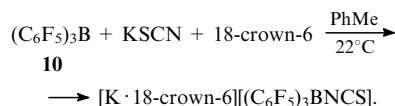


Похожим способом получают соли с пиррольным и индольным лигандами. Первоначально образующиеся нейтральные соединения (N-[трис(пентафторфенил)боран]-5H-пиррол и N-[трис(пентафторфенил)боран]-3H-индол) содержат подвижные атомы водорода при sp³-гибризованном атоме углерода и легко депротонируются триэтиламином, например:¹⁰⁰

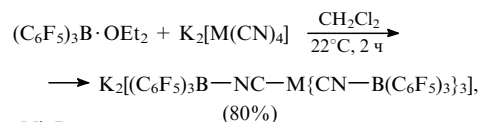


R = H; R–R — бензо.

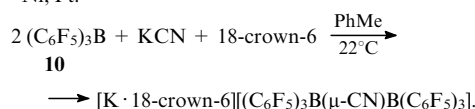
В работах^{82, 101, 102} представлены результаты исследования реакций борана **10** с амбидентными анионами SCN[–] и CN[–]. Установлено, что роданид-анион координируется с атомом бора по атому азота.



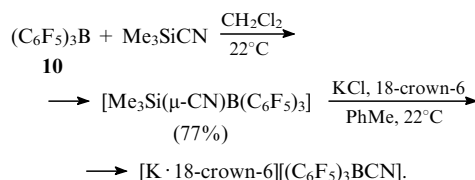
Реакция с цианид-анионом протекает неоднозначно. При действии на боран **10** цианида ртути(II) (см.¹⁰²) или K₂[M(CN)₄] (M = Ni,^{82, 101} Pt (см.⁸²)) получают соединения, в которых атом бора координирован с азотом, а после обработки борана **10** KCN выделен борат с мостиковым цианидом.^{82, 102}



M = Ni, Pt.

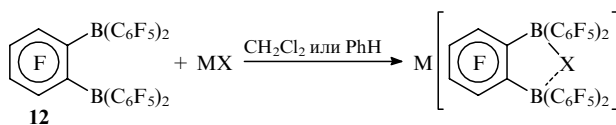


В то же время в соединении [Me₃Si(μ-NC)B(CF₃)₃] атом бора координирован с атомом углерода; такая координация сохраняется и в анионе после обработки хлоридом калия.¹⁰²



Авторы работы¹⁰² объясняют кажущийся парадокс быстрым равновесием между Me₃SiCN и Me₃SiNC.

Отдельного внимания заслуживает серия работ, посвященных взаимодействию нуклеофилов с дибораном 1,2-C₆F₄[B(CF₃)₂]₂ (**12**). Этот диборан реагирует с 1 экв. KF или [Ph₃C][BF₄], давая стабильные соли, соответствующие присоединению одного фторид-аниона.^{103, 104} Подобная реакция происходит при смешивании диборана **12** с Ph₃CCl в бензоле при 25°C, но соль этого аниона с катионом [PhCMe₂]⁺ разлагается в дихлорметане при температуре выше –80°C с образованием 1,3,3-триметил-1-фенилндана, исходного диборана и HCl.¹⁰⁵ С донорами анионов RO[–] получают соли с мостиковым атомом кислорода между двумя атомами бора.^{103, 104, 106, 107}

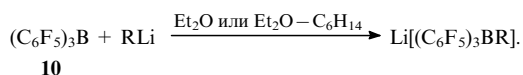


MX = (KF + 18-crown-6), [Ph₃C][BF₄], Ph₃CCl, PhMe₂CCl, Ph₃COMe, Ph₃COC₆F₅, (KOH + 18-crown-6).

Соли, образованные катионами [K · 18-crown-6]⁺ (см.¹⁰⁴), [Ph₃C]⁺ (см.¹⁰³), стабильны в твердом виде и в дихлорметане. Соль с катионом [(Bu₃Sn)₂OMe]⁺ разлагается выше –60°C с образованием неидентифицированных продуктов, хотя сам анион остается неизменным.¹⁰⁶ Похожий процесс происходит при взаимодействии диборана **12** с метанолом в дихлорметане. При добавлении MeOH в раствор диборана **12** при –80°C образуется соль [(MeOH)_nH][1,2-C₆F₄{B(CF₃)₂}₂ · (μ-OMe)] (по данным ЯМР ¹H, ¹⁹F). Если n ≤ 2, разложение этой соли выше –60°C приводит к боранам (C₆F₅)₂BOMe и (1,2,3,4-F₄C₆H)B(CF₃)₂. Но в избытке метанола (n ≫ 2) соль стабильна даже при комнатной температуре.¹⁰⁷

Тетраорганилбораты $M[(R_F)_3BR]$, содержащие три полифторорганические группы, представлены в современной литературе почти исключительно перфторарильными производными. Много сообщений о таких солях связано с исследованиями активации металлоценовых катализаторов. Эти процессы важны для создания каталитических систем, но их применение для препаративных синтезов $M[(C_6F_5)_3BR]$ вряд ли оправданно.

Одним из очевидных путей получения боратов $M[(C_6F_5)_3BR]$ является реакция литийорганических соединений с бораном **10**.^{108–114}

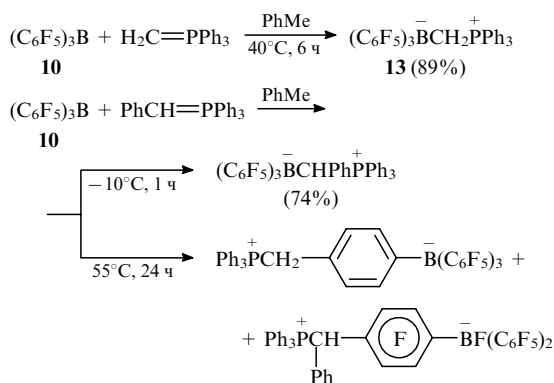


R	Ссылки
Me, Et, Pr ⁱ , Bu ^t CH ₂	109, 113
Bu ⁿ	111, 112
Ph	108

В кратком сообщении¹¹⁴ без экспериментальных подробностей приведен синтез $[Li(THF)_4][(C_6F_5)_3BR]$ ($R = \text{cyclo-C}_5\text{H}_5$, инден-1-ил) реакцией циклопентадиенил- или индениллития с $(C_6F_5)_3B$ в ТГФ при 22°C (выходы количественные). Депротонирование этих боратов бутиллитием при –78°C дает соли типа $[Li(THF)_4]_2[(C_6F_5)_3B \cdot (C_5H_5)]$.

Литиевые соли, как правило, не очищают, а превращают в четвертичные аммониевые соли обменом с $[R_4N]X$ в воде или в соли тритилия действием Ph_3CCl в CH_2Cl_2 . В бензольном растворе $[Ph_3C][(C_6F_5)_3BBu^n]$ с заметной скоростью происходит перераспределение заместителей у атома бора, и получаются бораты $[Ph_3C][(C_6F_5)_4B]$ и $[Ph_3C][(C_6F_5)_2BBu^n]$.¹¹² Авторы работы¹⁰⁹ сообщают, что синтезированные ими соли $[Ph_3C][(C_6F_5)_3BR]$ загрязнены трифенилметаном, особенно при $R = Et$ и Pr^i . Вероятной причиной они считают β-элиминирование протона из алкильной группы алкилтрис(пентафторфенил)бората под действием карбокатиона Ph_3C^+ .

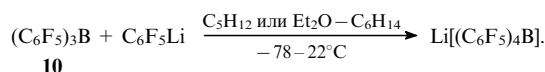
В работе¹¹⁵ приведено несколько примеров образования цвиттер-ионных боратов. Реакция борана **10** с метилентрифенилфосфораном дает соединение **13**. Подобный продукт получается из бензилидентрифенилфосфорана при –10°C, но при повышении температуры образуются продукты, отвечающие замещению атома водорода в *пара*-положении бензилиденового фрагмента и атома фтора в одной из пентафторфенильных групп.



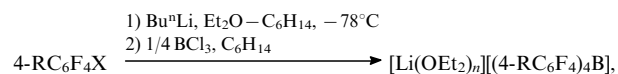
В работе⁶⁷ описан необычный метод получения солей $M[(R_F)_3BR]$. Комплекс $(C_2F_5)_3B \cdot NMe_3$ реагирует с алкинами $HC \equiv CR$ ($R = Ph, C_6H_4Me-4, SiPr_3^i$) в трибутиламине, давая трис(пентафторэтил)алкинилбораты $[Bu_3^iHN][(C_2F_5)_3B \cdot BC \equiv CR]$ с умеренными выходами. Соли $M[(C_2F_5)_3BC \equiv CPh]$ способны присоединять воду по тройной связи, превращаясь в кетобораты $M[(C_2F_5)_3BCH_2C(O)Ph]$.⁶⁷

4. Тетракис(полифторорганил)бораты $M[(R_F)_4B]$

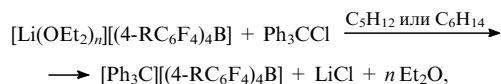
Первый представитель тетракис(перфторорганил)боратов, тетракис(пентафторфенил)борат лития, синтезирован в 1964 г. взаимодействием пентафторфениллития с $(C_6F_5)_3B$.¹¹⁶ Из этого бората получены калиевая и тетраэтиламмониевая соли обменом катионов в водных растворах KCl, KNO₃ или $[Et_4N]Cl$ (методики описаны в работе¹¹⁷).



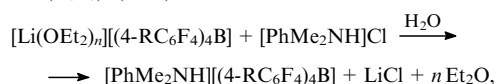
Удобнее получать тетракис(полифторарил)бораты реакцией полифторариллития непосредственно с трихлоридом бора. Реакцию проводят прибавлением раствора BCl_3 в гексане или пентане к раствору Ar_FLi , генерированному из Ar_FH (или Ar_FBr) и Bu^nLi в смеси эфир – гексан. Так получили литиевые соли тетраарилборатов с заместителями в тетрафторфенильном цикле (выходы 70–80%).^{118–121} Далее эти соли превращали в аммониевые или тритилиевые соли (выходы 80–95%).



$X = H, Br; R = F$ (70–75%), $SiMe_2Bu^t$ (74%), $SiPr_3^i$ (72%), CF_3 (83%), $CF(C_6F_5)_2$.



$R = F$ (75–95%), $SiMe_2Bu^t$ (86%), $SiPr_3^i$ (82%), CF_3 (95%), $CF(C_6F_5)_2$ (91%).



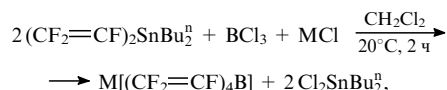
$R = F$ (>90%), CF_3 (95%).

Сообщается о синтезе соли $Tl[(C_6F_5)_4B]$ (выход 85%) взаимодействием $Li[(C_6F_5)_4B]$ с HCl в эфире с последующей обработкой TlOEt.¹²²

Реакцией 1,4-дибромтетрафторбензола с 2 экв. Bu^nLi получен 1,4-дилитиотетрафторбензол, обработка которого трис(пентафторфенил)бораном (2 экв.) дала соль $Li_2[1,4-(C_6F_5)_3BC_6F_4B(C_6F_5)_3]$.¹²³

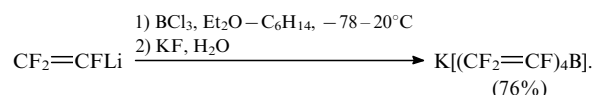
Описан¹²⁴ синтез соли $[Me_4N][(C_6F_5)_4B]$ (выход 15%) реакцией C_6F_5MgBr с $Na[BF_4]$ в эфире (22°C, 16 ч) и последующим катионным обменом с $[Me_4N]Cl$ в воде. Однако по данным авторов работы¹²⁵, пентафторариллирование останавливается на стадии образования $Na[(C_6F_5)_2BF_2]$.

Тетракис(трифторвинил)бораты $M[(CF_2=CF)_4B]$ синтезированы двумя способами. Один из них — реакция BCl_3 с $(CF_2=CF)_2SnBu_2^n$ в присутствии хлоридов щелочных металлов или (лучше) аммония.¹²⁶



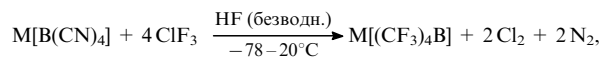
M = Li (30%), K (26%), Cs (25%), Me₄N (92%), Bu₄ⁿN (85%), BnMe₃N (80–98%).

Второй способ состоит в прибавлении раствора BCl₃ в гексане к холодному раствору избытка трифторвиниллития. Литиевую соль не выделяют, а превращают в калиевую или тетраметиламмониевую перемешиванием в водном растворе KF или [Me₄N]F.⁵⁰

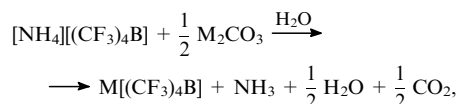


Такой же подход использован¹²⁷ для синтеза тетракис(трифторпропинил)бората калия K[(CF₃C≡C)₄B] из CF₃C≡CLi.

Тетракис(перфторалкил)бораты этим путем получить не удалось. Соли M[(CF₃)₄B] синтезировали пропусканием ClF или ClF₃ в раствор M[B(CN)₄] в безводном HF.¹²⁸



M = Ag, Li, NH₄.



M = Li, Na, K (87%), Rb, Cs.

Фотолиз соли Cs[(CF₃)₃BN=NR_F] (λ = 254 нм, 30 ч; конверсия 60%) приводит к смеси Cs[(CF₃)₃BF] и Cs[(CF₃)₃BR_F] (R_F = CF₃, C₂F₅), но препаративного значения этот процесс не имеет.¹²⁸

III. Синтез полифторорганилборанов

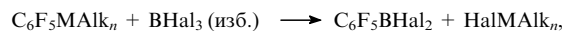
Из представителей данного класса наиболее изучены полифторированные ароматические производные трехкоординированного бора. Полифторалкенилбораны менее исследованы, а из полифторалкильных и полифторалкильных соединений известны лишь R_FBX₂ (X = F, OAlk) и C_nF_{2n+1}B(NAlk₂)₂.

1. Полифторорганил(галоген)бораны R_FBHal₂ и бис(полифторорганил)(галоген)бораны (R_F)₂BHal

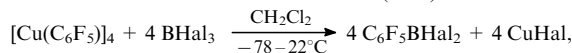
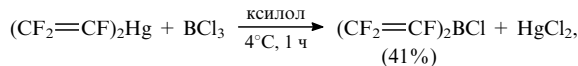
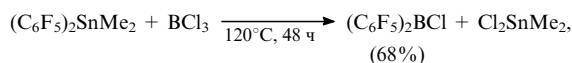
Методы синтеза перфторированных арил(галоген)боранов и алкенил(галоген)боранов, опубликованные до 2002 г., частично обсуждены в работе⁷ и детально проанализированы в обзоре¹⁶. Поэтому приведем лишь наиболее значимые в препаративном отношении способы их получения и рассмотрим более поздние публикации.

Данных о иодборанах R_FBI₂ и (R_F)₂BI в литературе нет. Бромбораны и хлорбораны получают с хорошими выходами из тригалогенидов бора и производных олова, ртути¹⁶ или меди.¹²⁹ Описано замещение атома фтора на бром в 1,2-(BF₂)₂C₆F₄ (BBBr₃, толуол, 60°C),⁵⁹ но сообщение о получении (C₆F₅)₂BBr перераспределением лигандов в (C₆F₅)₃B и BBBr₃ (толуол–гексан, –78–22°C)¹¹⁴ оказалось ошибочным.¹³⁰ Успешно используемый в ряду углеводородов способ

получения арилдихлорборанов и арилдибромборанов действием BHal₃ на ArSiAlk₃ (см.^{131, 132}) неэффективен в синтезе (перфторарил)дигалогенборанов.^{56, 104}

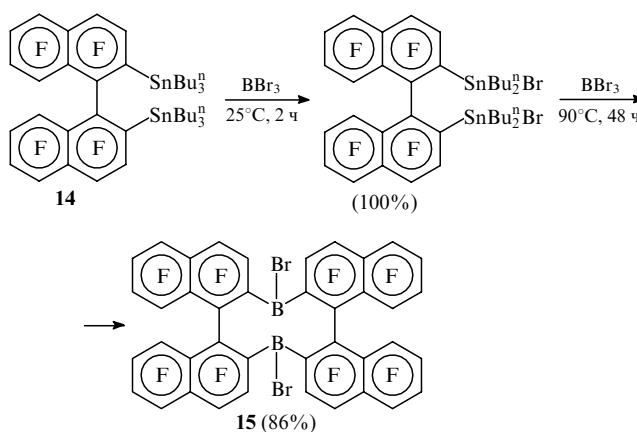


MAlk_n = SnMe₃, SnMe₂C₆F₅, SnBu₂ⁿC₆F₅, HgMe, HgEt, HgBr; Hal = Cl, Br.

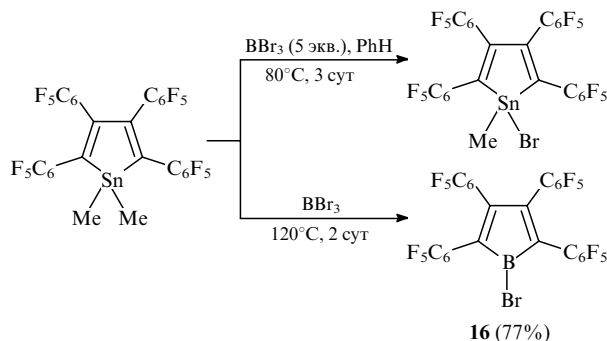


Hal = Cl (57%), Br (62%).

В ряду стерически затрудненных станнанов приоритетным направлением становится бромдезалкилирование. Например, при обработке 2,2'-бис(трибутилстанил)перфтор-1,1'-бинафтила (**14**) избытком BBr₃ при 25°C расщепляется связь Sn–C₄H₉, а не Sn–C₁₀F₆. Длительное нагревание продукта приводит к межмолекулярной конденсации в производное 1,6-дибораациклодекана **15**.¹³³

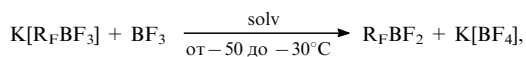


Похожую картину наблюдали в ходе синтеза бромборола **16**, который удалось получить только продолжительным нагреванием оловоорганического предшественника с избытком BBr₃ без растворителя.¹³⁴



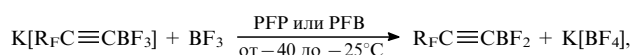
Аналогичные реакции производных меди и олова с трифторидом бора не идут или дают низкие выходы фторборанов.¹⁶ Лучшим методом получения перфторорганил-дифторборанов R_FBF₂ является дефторирование солей K[R_FBF₃] действием акцептора фторид-аниона. Растворы полифторированных арилдифторборанов и алкенилдифтор-

боранов^{16, 53, 59} в хлоруглеводородах (CH_2Cl_2), фторуглеводородах ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (PFP), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ (PFB)) или фторхлоруглеводородах (CFCl_3 , $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$) получают пропусканием BF_3 в суспензию $\text{K}[\text{R}_F\text{BF}_3]$ при температуре от -50 до -30°C с последующим отделением раствора борана от осадка $\text{K}[\text{BF}_4]$.



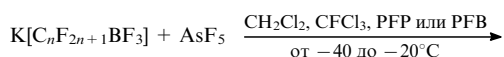
$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_n\text{H}_{5-n}$ ($n = 0-5$), $\text{RCF}=\text{CF}$ ($\text{R} = \text{F}, \text{H}, \text{Cl}, \text{Alk}, \text{Ph}, \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$), $\text{CF}_2=\text{CR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CF}_3$), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4$;
solv — растворитель.

Аналогично получают растворы перфторированных ацетиленовых производных бора.¹³⁵

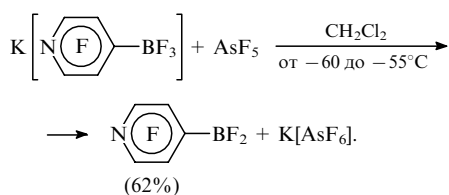


$\text{R}_F = \text{CF}_3$ (93%), C_3F_7 (95%), $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ (92%),
 $(E/Z)\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CF}$ (91%), $(E/Z)\text{-C}_4\text{F}_9\text{CF}=\text{CF}$ (100%),
 C_6F_5 (96%).

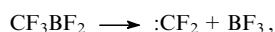
Для получения фторборанов, содержащих более сильные электроноакцепторные органические группы, требуется более сильная кислота Льюиса.^{53, 79, 136}



$n = 3, 6$.



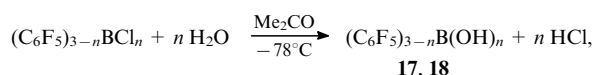
Образующиеся растворы перфторорганидифторборанов используют для дальнейших реакций, но при необходимости бораны можно выделить перегонкой⁵⁶ или проводить дефторирование фторборатов без растворителя.⁷⁹ Согласно расчетам, трифторметилдифторборан легко претерпевает 1,2-сдвиг атома фтора



и его не удалось зафиксировать в реакции $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ с AsF_5 .⁷⁹ Ранее опубликованные сведения о генерировании CF_3BF_2 (см.^{137, 138}) представляются ошибочными. Данные о бис(перфторалкил)галогенборанах и бис(перфторалкинил)галогенборанах в литературе отсутствуют.

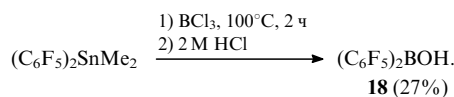
2. Полифторорганилбороновые кислоты $\text{R}_F\text{B}(\text{OH})_2$, бис(полифторорганил)бориновые кислоты $(\text{R}_F)_2\text{BOH}$, их ангидриды и эфиры

Полифторированные органилбороновые кислоты и диорганилбориновые кислоты синтезируют гидролизом соответствующих галогенборанов, алкоксиборанов или алкоксиборатов. Пентафторфенилбороновая (**17**) и бис(пентафторфенил)бориновая (**18**) кислоты получены гидролизом хлорборанов эквимолярным количеством воды в ацетоне^{139, 140} или толуоле.¹⁴¹

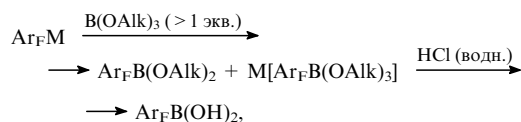


$n = 1$ (**18**, 49%), 2 (**17**, 89%).

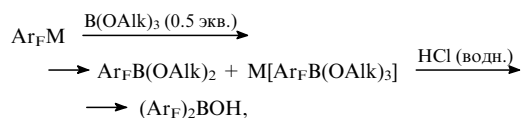
Модификацией этого метода является синтез кислоты **18** гидролизом реакционной смеси, полученной из $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SnMe}_2$ и BCl_3 , т.е. без промежуточного выделения хлорборана.¹⁴²



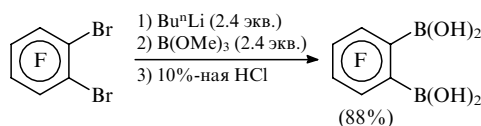
Более удобным и практичным способом синтеза является гидролиз смеси алкоксиборана и алкоксибората, полученной из полифторарилмагнийгалогенида (полифторариллития) и триалкоксиборана, действием разбавленной соляной или серной кислоты с последующей экстракцией продукта. Таким путем синтезированы и выделены фторсодержащие арилбороновые^{53, 59, 143, 144} и диарилбориновые кислоты.^{53, 142, 145}



$\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{F}_n\text{H}_{5-n}$ ($n = 1-5$), $4\text{-C}_5\text{NF}_4$; $\text{M} = \text{MgBr}, \text{Li}$.

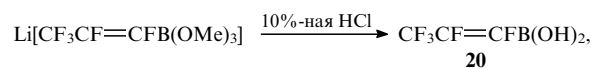
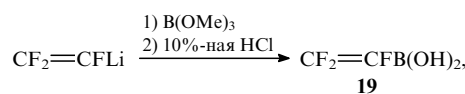


$\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{F}_5, 3,4,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2, 4\text{-C}_5\text{NF}_4$; $\text{M} = \text{MgBr}, \text{Li}$.



Отметим, что продолжительное перемешивание раствора соли $\text{Li}[\text{Ar}_F\text{B}(\text{OMe})_3]$ ($\text{Ar}_F = 2,3,4,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}$, $2,3,5,6\text{-F}_4\text{C}_6\text{H}$, C_6F_5) в DME при 20°C и последующий гидролиз приводят к бис(полифторфенил)бориновым кислотам $(\text{Ar}_F)_2\text{BOH}$, а кислоты $\text{Ar}_F\text{B}(\text{OH})_2$ присутствуют как примеси. Изомерная кислота $(2,3,4,5\text{-F}_4\text{C}_6\text{H})_2\text{BOH}$ таким путем не получается.^{49, 63}

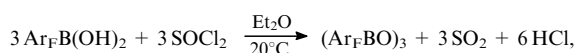
3,3,3-Трифторпропен-2-илбороновая кислота выделена с выходом 90% при обработке продуктов реакции $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$ с Mg и $\text{B}(\text{OAlk})_3$ в ТГФ соляной кислотой и представляет устойчивое во влажном воздухе соединение.¹⁴⁶ Перфторированные алкилбороновые кислоты **19** и (*E*)-**20** получены кислотным гидролизом соответствующих триметоксиборатов. Они сравнительно быстро разлагаются, а *Z*-изомер выделить из реакционной смеси не удалось.⁴¹



(*Z*)-**20** (0%), (*E*)-**20** (51%).

Реакция $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{BF}_2$ с водой дала не кислоту, а $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$, но условия гидролиза в работе¹⁴⁷ не описаны.

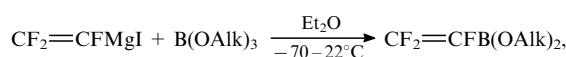
Ангидриды полифторарилбороновых кислот ($\text{Ar}_\text{F}\text{BO}$)₃ (триарилбороксины) часто образуются в виде примеси при получении соответствующих кислот и могут быть идентифицированы по спектрам ЯМР ¹¹B. Описан синтез ($\text{C}_6\text{F}_5\text{BO}$)₃ (**21**) при перекристаллизации кислоты **17** или 1,3,2-диоксаборолан-4,5-диона ($\text{C}_6\text{F}_5(\text{cyclo-BOC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O})$) из толуола¹⁴⁰ и реакцией $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}=\text{NBu}^t$ с бензофеноном (-30°C , 24 ч).¹⁴⁸ По другим сведениям, полифторированные фенилбороновые кислоты $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$, $2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{F}_4\text{HB}(\text{OH})_2$ и $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$ кристаллизуются из кипящего толуола без дегидратации, тогда как из $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$, $2,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{B}(\text{OH})_2$ и $3,4,5\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2$ получены соответствующие фторсодержащие фенилбороксины.¹⁴³ Простым и надежным способом количественного превращения арилбороновых кислот в ангидриды является обработка избытком SOCl_2 в эфире.¹⁴³



$\text{Ar}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5$, 2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}$, 3,4,5- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 4- FC_6H_4 .

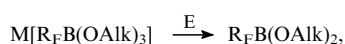
Тетраakis(пентафторфенил)дибороксин синтезировали взаимодействием кислоты **18** с $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ (**22**) в толуоле (25°C).¹⁴¹ Ангидрид $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BO})_3$ получен нагреванием кислоты над прокаленным Al_2O_3 в вакууме или азеотропной отгонкой воды с бензолом.¹⁴⁹ Ангидриды полифторированных алкилбороновых и алкенилбороновых кислот не описаны.

При взаимодействии реагентов $\text{R}_\text{F}\text{M}$ с избытком триалкоксидборана обычно получается смесь (полифторорганил)диалкоксидборана с (полифторорганил)триалкоксидборатом, соотношение которых зависит от природы R_F , M и условий реакции.^{39, 46, 53, 56} В реакциях с магниорганическими нуклеофилами эфиры $\text{R}_\text{F}\text{B}(\text{OAlk})_2$ являются основными продуктами и могут быть выделены перегонкой. Например, синтезированы трифторвинилдиалкоксидбораны,^{150, 151} 3,3,3-трифторпропилдибутоксиборан¹⁴⁹ и 2-перфторпропил-1,3,2-бензодиоксаборол $\text{C}_3\text{F}_7\text{B}(1,2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)$.¹⁵² Последний был получен через образование перфторпропилития, и отсутствие соответствующего бората объясняется циклической природой соединения.



$\text{Alk} = \text{Pr}^n$ (22%), Bu^n (30%).

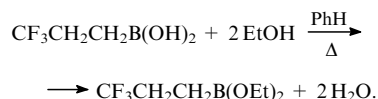
Другой путь состоит в обработке раствора или суспензии (полифторорганил)триалкоксидбората триметилхлорсиланом,^{35, 46, 49-51} метилсульфохлоридом или метилирующими агентами.³⁵



$\text{E} = \text{Me}_3\text{SiCl}$; $\text{M} = \text{Li}$; $\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{CF}_2=\text{CF}$, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n = 3, 4, 6$); $\text{Alk} = \text{Me}$;

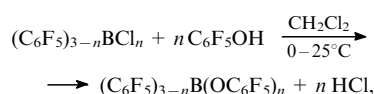
$\text{E} = \text{Me}_3\text{SiCl}$, MeSO_2Cl , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OMe}$, TsOMe ; $\text{M} = \text{K}$; $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$, C_2F_5 ; $\text{Alk} = \text{Me}$, Et .

Этерификация полифторированных органилбороновых кислот или переэтерификация их эфиров спиртами имеет ограниченное препаративное значение из-за низкой нуклеофильности атома бора и тенденции к гидродеборированию. Этот метод применим, когда атомы фтора расположены вдали от атома бора и гидродеборирования не происходит.¹⁴⁹

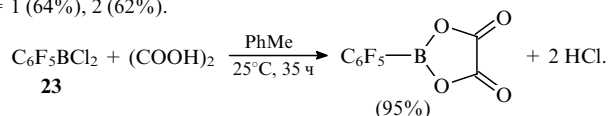


Реакция $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOH}$ с MeOH (1 экв.) в CD_2Cl_2 (20°C , 4 ч) в присутствии активированных молекулярных сит $3 \text{ \AA}$ дает эфир $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOMe}$, но из приведенных спектров ЯМР ¹⁹F ясно видно параллельное образование продукта гидродеборирования $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.¹⁵³ Описан синтез перфтор-2-фенил-1,3,2-бензодиоксаборола (выход 87%) кипячением кислоты **17** с тетрафторпирокатехином в толуоле, хотя продукт охарактеризован только температурой плавления.¹⁵⁴ Аналогично, из кислоты **17** и *мезо*-1,2-дифенил-1,2-этандиола получен *мезо*-2-(пентафторфенил)-4,5-дифенил-1,3,2-диоксаборолан.¹⁵⁵ С аминспиртами (2-амино-1,2-дифенилэтанол, дифенил(пирролидин-2-ил)метанол) кислота **17** в этих условиях не реагировала, но ее эфир $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OMe})_2$ дал соответствующие производные 2-пентафторфенил-1,3,2-оксаборолана (выходы не указаны и очистить продукты не удалось).¹⁵⁵ К интерпретации этих результатов нужно отнестись с осторожностью, поскольку а) товарный продукт **17** хранился в строго безводных условиях и, следовательно, мог состоять частично или полностью из ангидрида (см. выше); б) в реакцию с аминспиртами вводили не чистый эфир $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OMe})_2$, а твердое вещество, полученное упариванием суспензии $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OMe})_2$ и $[\text{MgBr}][\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OMe})_3]$ в ТГФ (см. также ⁵⁶).

Более эффективной является реакция О-нуклеофилов (спиртов, фенолов) с органилхлорборанами. Например, пентафторфенилхлорбораны легко дают эфиры под действием пентафторфенола¹⁵⁶ или щавелевой кислоты.¹⁴⁰



$n = 1$ (64%), 2 (62%).



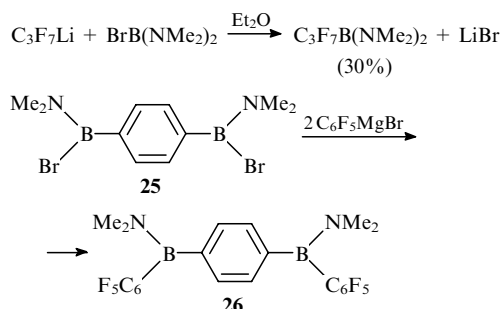
Возможно, таким же путем реагирует дихлорборан **23** с перфторпинаконом в хлороформе (25°C , 4 ч), но в качестве доказательства строения предполагаемого перфтор-2-фенил-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана приведены только температура кипения и ИК-спектр.¹⁵⁴

Укажем особые случаи образования эфиров перфторорганилбороновых кислот. Так, взаимодействие $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$ (**24**) с бутанолом в бензоле дает эфир $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOBu}^n$ (см. ¹⁵⁷). Это же соединение получается при нагревании (80°C) раствора борана **24** в ТГФ (расщепление ТГФ).¹⁵⁸ Нагревание комплекса $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF} \cdot \text{OEt}_2$ ($120-130^\circ\text{C}$, 5 мм. рт. ст.) приводит к эфиру $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOEt}$ (40%).¹³⁰ Взаимодействием $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ с 2,3-дигидрокси-нафталином в толуоле получается эфир $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{O}_2\text{R})$ (R — 2,3-нафталиден),¹⁵⁹ а с $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (22°C , 24 ч) — эфир $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOPr}^i$ (выход 89%).¹⁶⁰

3. Полифторорганилборные соединения со связью бор — азот

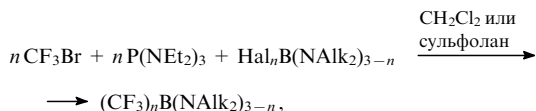
Известны перфторированные алкильные, алкенильные и арильные производные трехкоординированного бора, содержащие связь $\text{B}-\text{N}$. Перфторпропилбис(диметиламино)-боран синтезирован нуклеофильным замещением галогена

в хлор- или бромбис(диметиламино)боране,¹⁵² а из бром(диметиламино)борана **25** с хорошим выходом получено бис(пентафторфенильное) производное **26**.¹⁶¹



Взаимодействие трифторвиниллития с хлорпентаметилборазином или 1,3,5-трихлортриметилборазином дает соответствующие трифторвинильные производные боразины.¹⁶² Аналогично реагируют с 1,3,5-трихлортриметилборазином пентафторфениллитий и пентафторфенилмагнийбромид.¹⁶³

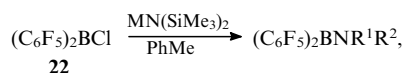
Для получения трифторметил(диалкиламино)боранов предложено проводить реакцию бромтрифторметана с галоген(диалкиламино)бораном и $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$.^{164, 165}



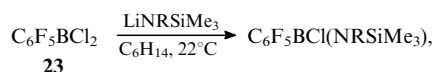
$n = 1, 2$ (8–35%); Hal = Cl, Br; Alk = Me, Et, Pr^i и др.

Аминобораны с более длинной перфторалкильной цепью таким путем не получаются даже с избытком исходного бром(диметиламино)борана. Вместо них с невысоким выходом образуются комплексы трис(перфторалкил)бора с диалкиламином, например $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{B} \cdot \text{NHMe}_2$ из $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ и Br_2BNMe_2 .⁶⁶

Характер продуктов взаимодействия пентафторфенилхлорборанов с N-нуклеофилами существенно зависит от природы последних и условий реакции. Так, обработка хлорида **22** или дихлорида **23** эквимолярным количеством силсиламида лития дает с хорошим выходом продукты замещения атома хлора.^{148, 166}

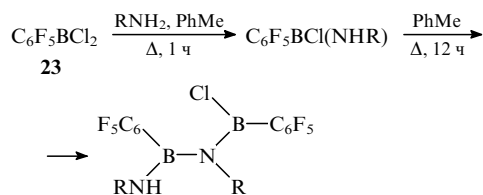


M = H, Li, Na; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{SiMe}_3$.



R = SiMe_3 (67%), Bu^t (68%), Mes (82%).

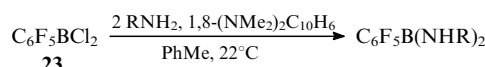
Такой же результат получается при кипячении дихлорида **23** с *n*-анизидином или мезидином в толуоле в течение 1 ч, но



R = 4-MeOC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂.

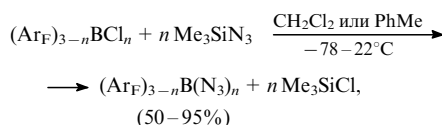
продолжительное кипячение вызывает более глубокие превращения продукта.¹⁶⁷

При избытке ариламина и в присутствии сильного основания получаются пентафторфенилбис(ариламино)бораны.¹⁶⁷



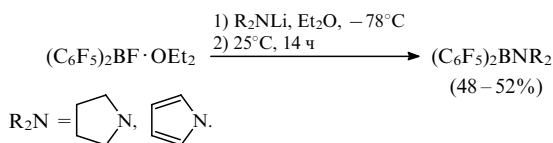
R = 4-MeOC₆H₄, 2,4,6-Me₃C₆H₂ (60%).

Для замещения атома хлора у атома бора азидогруппой успешно использован триметилсилилазид. Реакции идут в мягких условиях и в отсутствие оснований.^{168–170} Но если дихлорид **23** реагирует с Me_3SiN_3 в присутствии пиридина, получается комплекс $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{py}$.¹⁶⁹

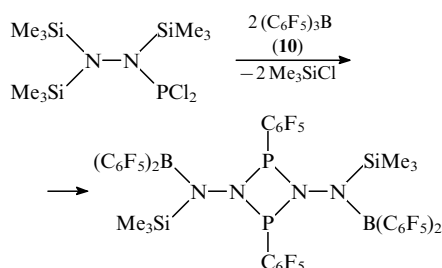


$\text{ArF} = \text{C}_6\text{F}_5, 2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3, 2\text{-FC}_6\text{H}_4; n = 1, 2$.

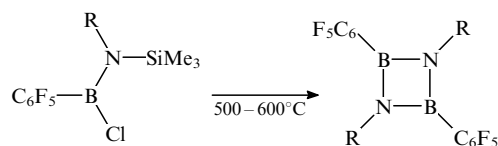
Бис(пентафторфенил)-N-пирролилборан и бис(пентафторфенил)-N-пирролидинилборан синтезированы реакцией соответствующих амидов лития с комплексом $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF} \cdot \text{OEt}_2$ и обратным путем — из $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ и N-пирролидинилдихлорборана.¹⁷¹



В результате взаимодействия трис(триметилсилил)-гидразиодихлорфосфина с бораном **10** образуется диазфосфетидин, в котором атом фосфора(III) связан с группой C_6F_5 . Данное взаимодействие можно рассматривать как формальное внедрение фрагмента NNP по связи C—B.¹⁷²



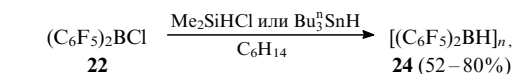
Вакуумным пиролизом соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}(\text{NRSiMe}_3)$ получены производные 2,4-бис(пентафторфенил)-1,3,2,4-диазидоборетидина.¹⁴⁸



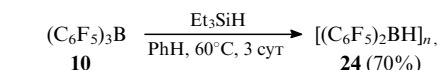
R = $\text{Bu}^t, \text{SiMe}_3, \text{Mes}$.

4. Полифторорганилборные соединения со связью бор–водород

Единственным представителем этого класса соединений является бис(пентафторфенил)боран (**24**), который в растворе существует в виде смеси мономера и димера. Этот боран получен двумя путями: восстановлением хлорида **22** (см.¹⁵⁸) или реакцией борана **10** с триэтилсиланом.¹⁵⁷



$n = 1, 2$.

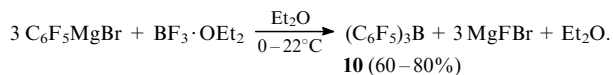


$n = 1, 2$.

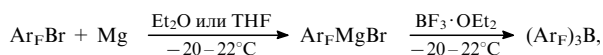
5. Полифторированные триорганилбораны

а. Триарилбораны и родственные соединения

Наиболее известный представитель этого класса, трис(пентафторфенил)боран (**10**), обычно получают действием $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ или $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ на тригалогениды бора. Важную роль играет выбор реагентов и растворителя. При взаимодействии $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ с эфиром трифторида бора в эфире помимо $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ получается немного $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF} \cdot \text{OEt}_2$, который не отделяется перекристаллизацией, но при возгонке разлагается, давая более летучий $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOEt}$.¹³⁰ Выходы борана **10** составляют 60–80%.^{173, 174} В отличие от $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$, который способен детонировать при температуре выше -20°C , раствор пентафторфенилмагниибромида устойчив в кипящем эфире,²⁰ и это позволяет проводить разовый синтез борана **10** в количестве до 0.5 моль.¹⁷⁵

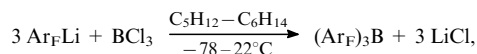


Триарилбораны с моно-, ди- и трифторфенильными группами также целесообразно получать через фторсодержащие арилмагнигалогениды.^{176, 177}



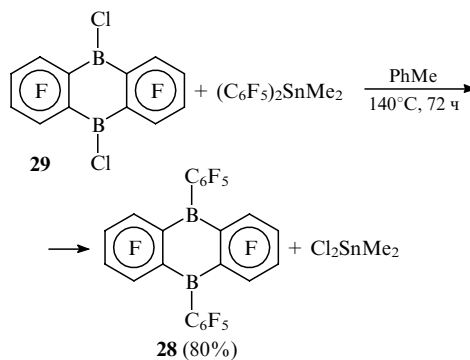
$\text{Ar}_\text{F} = 2\text{-FC}_6\text{H}_4$ (12%), $4\text{-FC}_6\text{H}_4$ (46%), $2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (46%), $2,4,6\text{-F}_3\text{C}_6\text{H}_2$ (57%).

Хотя пентафторфениллитий очень мало растворим в углеводородах, их применяют, когда нужно избежать использования координирующих растворителей (Et_2O , ТГФ), способных давать прочные комплексы с перфторарилборанами. Сначала получают $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ прибавлением $\text{Bu}^{\text{n}}\text{Li}$ в гексане к холодному (-78°C) раствору $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ в углеводороде (пентане, гексане, петролейном эфире (40–70%)); затем к суспензии $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ прибавляют BCl_3 в гексане. По другому варианту, суспензию $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ прибавляют к BBr_3 в гексане.¹⁷⁸ Боран **10** получается с выходом 30–50%.^{116, 117, 178, 179} Из-за опасности работы с большим количеством $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ этот метод пригоден для получения борана **10** и родственных соединений в количестве не более 2–5 г. Примерами могут служить синтезы перфторированных трис(бифенилил)борана^{180, 181} и трис(2-нафтил)борана.¹⁸²

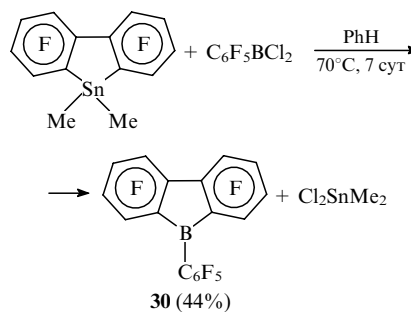


$\text{Ar}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5$ (30–50%), $2\text{-(C}_6\text{F}_5\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (91%), $2\text{-C}_{10}\text{F}_7$ (26%).

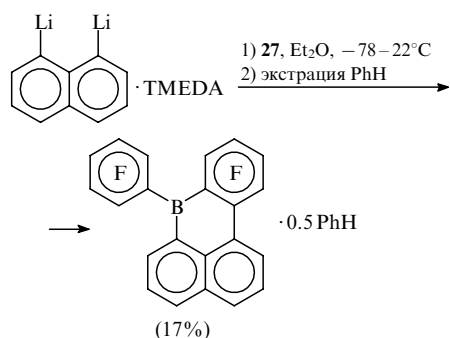
Полифторированные триарилбораны с разными арильными группами получают действием металлоорганического нуклеофила на диарилгалогенборан или ди(перфторарил)галогенборан. Например, присоединение $2\text{-Ph}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Li}$ или $2\text{-(C}_6\text{F}_5\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$ к $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ дает $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B(2-Ph}_2\text{NC}_6\text{H}_4)$ (73%) (см.⁶⁵) и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B(2-(C}_6\text{F}_5\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (37%) (см.¹⁸³) соответственно. В некоторых случаях использование эфира $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF} \cdot \text{OEt}_2$ (**27**) предпочтительнее, чем $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$, что, возможно, объясняется слишком высокой льюисовской кислотностью последнего. Бис(пентафторфенил)мезитилборан получили (с выходом 40%) из мезитилмагниибромида и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF} \cdot \text{OEt}_2$.¹⁸⁴ Перфторированный гетероцикл **28** успешно получен реакцией 9,10-дихлороктафтор-9,10-дибораантрацена (**29**) с бис(пентафторфенил)диметилзолом. Авторы работ^{185, 186} отмечают, что при замене последнего станинами $\text{C}_6\text{F}_5\text{SnMe}_3$ или $\text{C}_6\text{F}_5\text{SnBu}_3^{\text{n}}$ образуются продукты замещения атома хлора алкильными группами, а не пентафторфенильными.



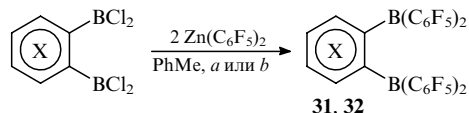
Аналогично получается перфтор-9-фенил-9-борафлуорен (**30**).¹⁸⁷



Попытка синтезировать перфтор-9,10-дифенил-9,10-дибораантрацен (**28**) из $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ и хлорборана **29** (см.^{185, 186}) привела к сложной смеси продуктов, а из 2,2'-дилитиооктафторбифенила и $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$ в эфире получился комплекс перфтор-9-фенил-9-борафлуорена с молекулой эфира, которую не удалось удалить нагреванием в вакууме.¹⁸⁷ Конечным продуктом реакции 1,8-дилитионафталина с $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF} \cdot \text{OEt}_2$ является нафтор-7-бора-7H-бензоантрацен, который образуется внутримолекулярным нуклеофильным замещением атома фтора в исходном 1-лито-8-бис(пентафторфенил)борилнафталине.¹⁸⁸



Для синтеза стерически затрудненных перфторированных триарилборанов и борсодержащих гетероциклических соединений используется реакция перфторарил(галоген)боранов с перфторарильными производными олова или цинка. Например, арилборан **31** и его перфторированный аналог **32** получают с хорошими выходами нагреванием соответствующих хлорборанов с бис(пентафторфенил)цинком в толуоле.¹⁰⁴

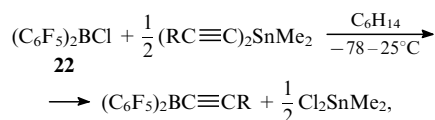


a — X = H (**31**); 120°C, 24 ч; выход 68%;
b — X = F (**32**); 80°C, 12 ч; выход 55%.

Стерически затрудненный пентафторфенилбис(мезитил)боран приготовлен нагреванием пентафторфенилмеди с ди(мезитил)бромбораном в толуоле (выход 44%).¹⁸⁴

6. Полифторарилбораны с алкильными, алкенильными и алкинильными группами

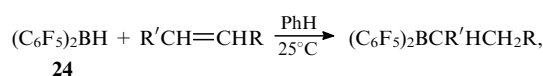
Бис(пентафторфенил)алкилбораны получают реакцией хлорборана **22** с бис(алкинил)диметилстаннаном. Эти соединения устойчивы ниже –35°C, но разлагаются при 25°C.¹⁸⁹



R = Bu^t (85%), Ph (75%), C₆F₅ (~60%).

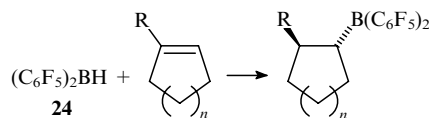
Пентафторфенил(алкил)бораны можно синтезировать действием C₆F₅Li на алкилдихлорбораны; так, например, получено диборное соединение [(C₆F₅)₂B]₂CHCH₂Bu^t из (Cl₂B)₂CHCH₂Bu^t и C₆F₅Li.¹⁹⁰ Однако реакция индениллития с (C₆F₅)₂BCl привела к сложной смеси продуктов и лишь замена хлорборана **22** комплексом (C₆F₅)₂BF·OEt₂ позволила получить производные инденил-, флуоренил- и циклопентадиенилбис(пентафторфенил)борана с выходами 40–60%.¹³⁰

Альтернативный подход к алкил- и алкенилбис(пентафторфенил)боранам состоит в гидроборировании алкенов и алкинов бораном (C₆F₅)₂BH. Реакцию проводят в бензоле



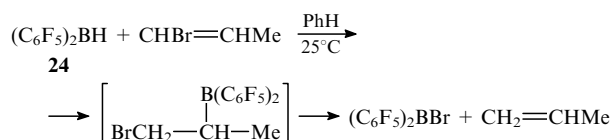
R' = H: R = H, Ph, CH₂CH₂Br, CH₂CH₂CO₂Et,
(CH₂)_nSiMe₃ (n = 0, 1, 4);
R' = Me₃Si: R = 4-XC₆H₄ (X = H, Me, OMe, F).

при 25°C до исчезновения осадка борана (несколько минут).^{157, 158, 191}

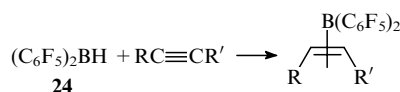


R = Me, n = 1, 2; R — 2-нафтил, n = 2.

Строение продуктов указывает на кинетически контролируемый процесс. Но поскольку реакция обратима, некоторые бис(пентафторфенил)алкилбораны со временем изомеризуются в продукты термодинамического контроля.^{157, 158, 191} Изомеризация ускоряется с увеличением размера заместителя R' в узле (C₆F₅)₂BCR'H, и при R' = Me₃Si получают только продукты термодинамического контроля — бораны (C₆F₅)₂BCH(SiMe₃)CH₂Ar.¹⁹¹ Из других побочных реакций нужно отметить формальное гидродебромирование 1-бромалкенов.

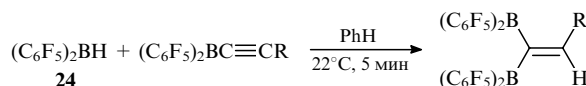


Аналогично происходит присоединение борана **24** к алкинам. Гидроборирование интернальных алкинов протекает неселективно, и из несимметричных субстратов получается смесь бис(пентафторфенил)(алкен-2-ил)боранов, которые далее не изменяются и с бораном **24** не реагируют.^{157, 158}



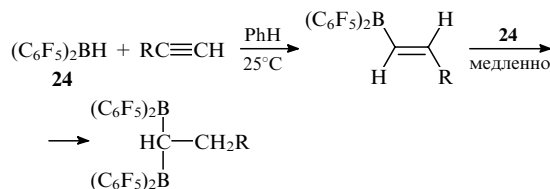
R = R' = Me, Ph; R = SiMe₃; R' = Ph, Buⁿ.

Исключением являются бис(пентафторфенил)(алкин-1-ил)бораны, присоединение к которым региоспецифично.¹⁸⁹



R = Buⁿ (90%), Ph (80%), C₆F₅ (65%).

Гидроборирование терминальных алкинов дает бис(пентафторфенил)((E)-алкен-1-ил)бораны, которые могут реагировать со вторым эквивалентом борана **24** с образованием 1,1-диборилалканов, но скорость вторичного гидроборирования гораздо меньше.



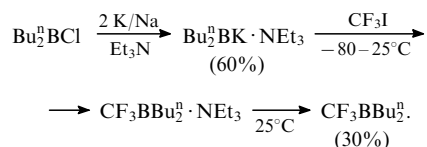
R = Buⁿ, Bu^t, CH₂CH₂CO₂Et.

Оценивая препаративное значение этого метода получения (пентафторфенил)алкенил- и (пентафторфенил)алкилборанов, отметим, что все реакции гидроборирования проводили с 0.15–0.3 ммоль борана **24** в ампуле для ЯМР,

продукты не выделяли и их строение определяли по спектрам ЯМР. Выходы продуктов практически количественные, и свежеприготовленные растворы можно использовать для дальнейших превращений.

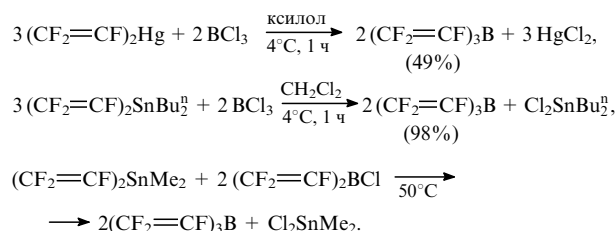
в. Триорганилбораны с полифторированными алкильными и алкенильными группами

Триорганилбораны, содержащие только перфторированные алкильные или алкенильные группы, в литературе не описаны. Сообщается о получении трифторметилдипутилборана по следующей последовательности реакций:

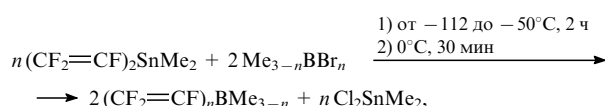


Но помимо молекулярной массы и температуры кипения никаких доказательств строения продукта не приведено.¹³⁸

Трис(трифторвинил)боран получается действием BCl_3 на бис(трифторвинил)ртууть,¹⁵⁰ бис(трифторвинил)диалкил-станнан^{50, 126} или взаимодействием последнего с бис(трифторвинил)хлорбораном.¹⁹²



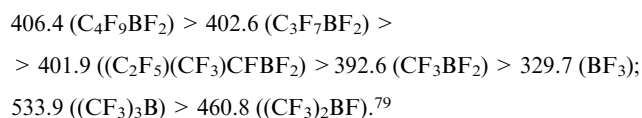
Аналогичный прием был использован для синтеза трифторвинил(метил)боранов. Оба соединения, $\text{CF}_2=\text{CFBMe}_2$ и $(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{BMe}$, получены с высоким выходом низкотемпературной реакцией станнана $(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{SnMe}_2$ и соответствующего метилбромборана.¹⁹³



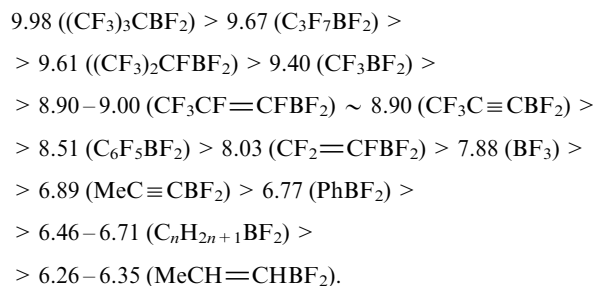
$n = 1$ (98%), 2 (95%).

IV. Синтез комплексов полифторорганилборанов с основаниями

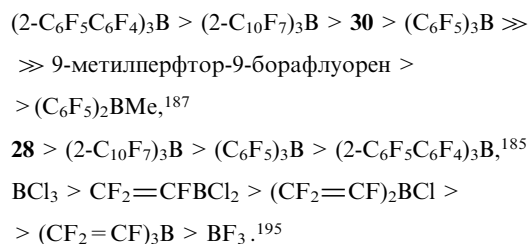
В отличие от нефторированных аналогов полифторорганилбораны — сильные кислоты Льюиса. В ряду перфторалкилфторборанов величины сродства к фторид-аниону ($-\Delta E$) составляют (кДж·моль⁻¹):



Более широкая шкала изменения величин сродства к фторид-аниону (в единицах pF^-) приведена в работе¹⁹⁴:

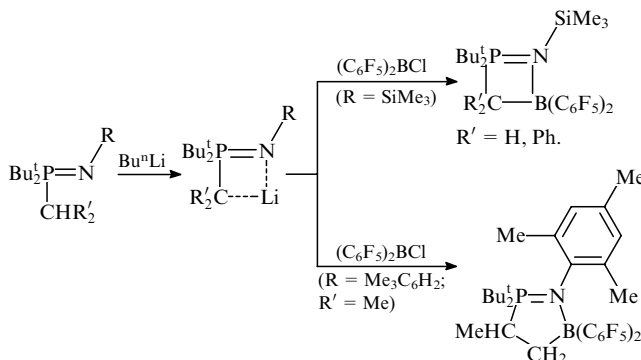


Для некоторых перфторорганилборанов определены экспериментальные зависимости убывания кислотности Льюиса:



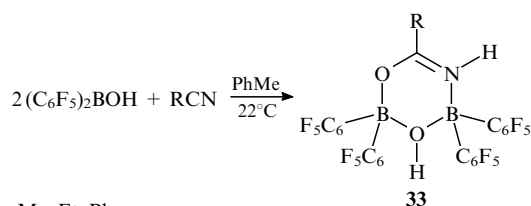
Нейтральные комплексы $(\text{R}_F)_n\text{BX}_{3-n} \cdot \text{Base}$ обычно получают взаимодействием борана $(\text{R}_F)_n\text{BX}_{3-n}$ и основания (Base) в растворе. Исключение составляют комплексы перфторалкилборанов, которые получают иными методами (см. ниже). Здесь рассмотрены лишь основные методы получения комплексов полифторорганилборанов с основаниями, а также данные, не вошедшие в ранее опубликованные обзоры, и новые результаты.

О комплексах $(\text{R}_F)_n\text{BX}_{3-n} \cdot \text{Base}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}, \text{NR}_2$, $n = 1, 2$; $\text{R}_F \neq \text{C}_m\text{F}_{2m+1}$) известно мало, хотя донорно-акцепторное взаимодействие молекул некоторых боранов и оснований в растворах в ряде случаев регистрируется в спектрах ЯМР.¹⁵⁶ Комплексы $\text{RCF}=\text{CFBF}_2 \cdot \text{OEt}_2$ ($\text{R} = \text{F}, (\text{Z})\text{-CF}_3$), полученные прибавлением эфира к раствору перфторалкилборанов в CH_2Cl_2 , идентифицированы по данным ЯМР ¹⁹F, но не выделены.¹⁹⁶ Дифторборан $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ образует комплексы с ацетонитрилом¹⁶ и 4-метилпиридином.¹⁷⁸ Действием двукратного избытка $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ на $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в эфире получен $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF} \cdot \text{OEt}_2$, выделенный с выходом 70%.¹³⁰ Хлорборан $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ взаимодействует с литированными фосфинимидами $(\text{LiCR}'_2)\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{PNR}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Ph}, \text{Me}$), давая четырех- и пятичленные циклические донорно-акцепторные комплексы.¹⁹⁷



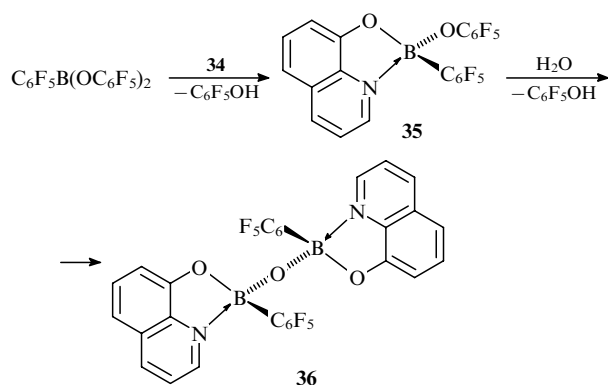
Полифторфенилбороновые кислоты в присутствии оснований превращаются в полифторбензолы, но механизм гидродеборирования не изучен (см. раздел VI).¹⁹⁸ Бис(пен-

тафторфенил)бориновая кислота медленно реагирует с нитрилами в толуоле, образуя продукт **33** с выходом > 90%.¹⁹⁹



R = Me, Et, Ph.

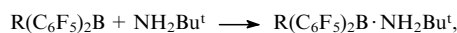
Действием 8-гидроксихинолина (**34**) на $\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2$ получается соединение **35**, которое легко гидролизуется, превращаясь в продукт **36**.²⁰⁰



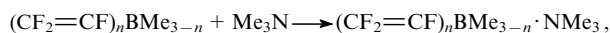
Частично фторированные триорганилбораны способны давать комплексы с сильными основаниями (Et_2O ,¹³⁰ Me_3N ,¹⁹³ Bu^tNH_2 (см.¹³⁰)).



R — флуорен-9-ил, 9-SiMe₃-флуорен-9-ил.



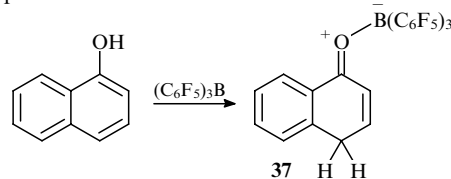
R — флуорен-9-ил, инден-9-ил.



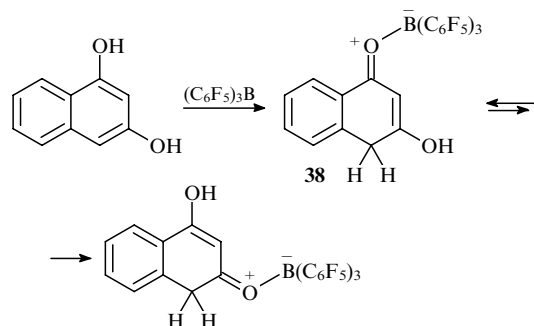
n = 1, 2.

Наиболее подробно изучено комплексообразование оснований с трис(пентафторфенил)бораном и родственными перфторированными триорганилборанами; этот процесс подробно рассмотрен в обзоре¹². Основные направления протекающих процессов проиллюстрируем некоторыми примерами.

1-Нафтол реагирует с $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ подобно карбонильным соединениям,²⁰¹ давая комплекс **37** по атому кислорода кетоформы.

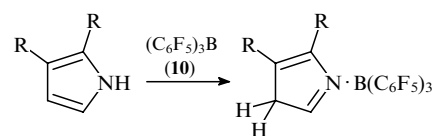


При наличии двух OH-групп в положениях 1 и 3 нафталинового цикла в растворе устанавливается равновесие, сильно смещенное в сторону комплекса **38**.¹⁵⁹



Комплексы борана **10** с виниловыми эфирами карбоновых кислот превращаются в хелатные комплексы **39**.²⁰² Реакция протекает через промежуточное соединение **40**, обработка которого 1,8-бис(диметиламином)нафталином в избытке борана **10** ведет к комплексу **41** (схема 1).²⁰²

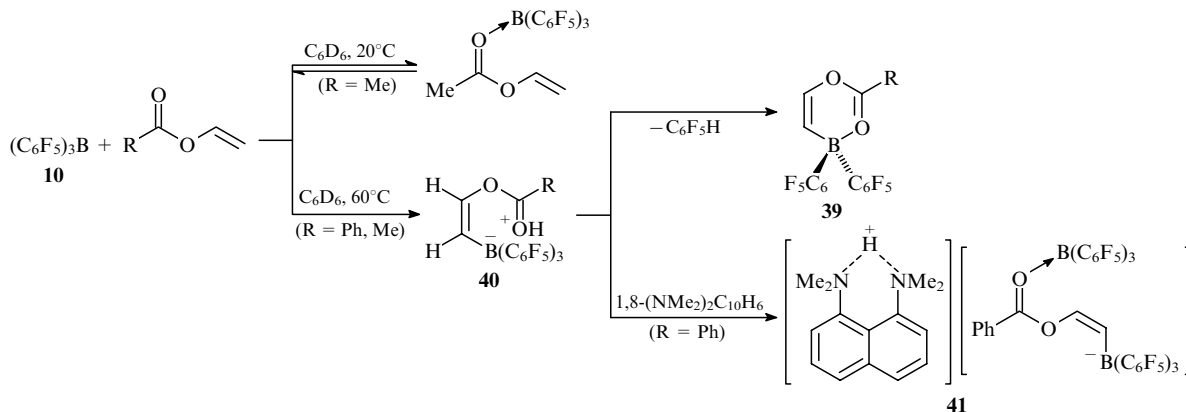
С азотсодержащими гетероциклами (замещенными имидазолами,²⁰³ пирролом, индолом¹⁰⁰) боран **10** образует прочные комплексы, например:



R = H, R-R — бензо.

Продуктами реакции $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ с нитрилами являются твердые высокоплавкие вещества, в которых бор координирован с атомом азота.²⁰⁴ Аналогично реагируют с бораном **10** полидентатные молекулы ICN, NH_2CN и $1,3,5\text{-C}_3\text{N}_3\text{H}_3$, но комплексы борана **10** с тригалогентриазинами $1,3,5\text{-C}_3\text{N}_3\text{X}_3$ (X = Cl, F) (слабыми основаниями) не зафиксированы.²⁰⁵

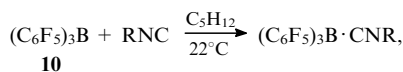
Схема 1





R = Me (94%), 4-MeC₆H₄ (92%), 4-O₂NC₆H₄ (96%), I (90%), NH₂ (70%).

Координирование борана **10** с изонитрилами протекает по атому углерода.²⁰⁴

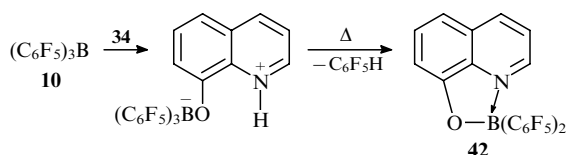


R = Bu^t (89%), 2,6-Me₂C₆H₃ (95%).

Взаимодействие борана **10** с фосфинами (PH₃,²⁰⁶ PBu^tH₂,²⁰⁷ PMe₃,²⁰⁸ PCp₂H, PCy₂H, PBuⁿ, PCyH₂, PEt₂H, PCy₃ (см.²⁰⁹) и PPh₃ (см.²⁰⁴); Cp = η-C₅H₅) протекает обычным путем и дает комплексы (C₆F₅)₃B·PR₃. Однако его реакции со стерически затрудненными фосфинами PR₃ (R = Prⁱ, Cy) и PR₂H (R = Bu^t, Mes) сопровождаются процессами нуклеофильного замещения атома фтора в пентафторфенильной группе борана с последующей миграцией атома фтора к атому бора, что дает стабильные цвиттер-ионы.²¹⁰ Аналогично, при нагревании борана **10** с фосфинами PCp₂H, PCy₂H, PBuⁿ, PPh₃, PCy₃ при 130°C в течение 24 ч получают соли 4-R₂R'⁺C₆F₄B⁻(C₆F₅)₂.²⁰⁹

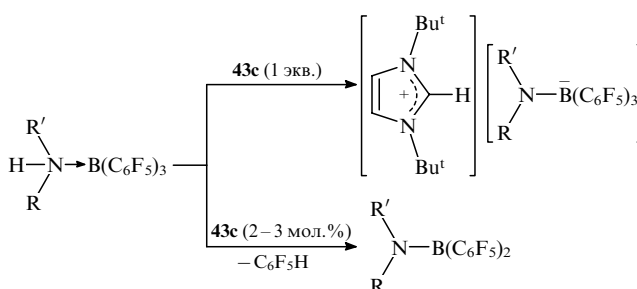
Влиянием стерического фактора объясняется и аномальное направление реакции (C₆F₅)₃B·THF со стерически затрудненными фосфинами. Из-за невозможности образовать типичный комплекс с (C₆F₅)₃B происходит конкурирующее нуклеофильное расщепление ТГФ и получается цвиттер-ион.²¹¹

Предпочтительность координации «жесткого» атома бора (акцептора) с «жестким» донорным атомом наглядно проявляется при образовании комплексов борана **10** с фосфинимидами R₃P=NH (R = Prⁱ, Bu^t) (см.²¹²) или фосфин-оксидами R₃PO.^{213–215} в которых бор координирован исключительно с атомами азота или кислорода соответственно. Другим примером может служить первоначальное образование цвиттер-иона из борана **10** и 8-гидроксифенола (**34**),²⁰⁰ последующее элиминирование пентафторбензола при нагревании приводит к комплексу **42**.



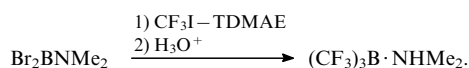
Особый случай представляет собой комплексообразование (C₆F₅)₃B с N-гетероциклическими карбенами (NHC).^{216–221} Результаты этого процесса в значительной мере определяется природой NHC. Реакции борана **10** с карбенами **43a** (см.²²²) и **43b** (см.²²³) приводят к комплексам **44**. При взаимодействии карбена **43c** с (C₆F₅)₃B при 22°C в толуоле получается комплекс **45** с «аномальным» карбеном.²²⁴ В реакции с (C₆F₅)₃B в ТГФ карбен **43c** действует подобно стерически затрудненным фосфинам (см. выше), давая соответствующий цвиттер-ион **46**,²²⁴ а при пониженной температуре в атмосфере водорода образуется стабильная соль **47** (схема 2).^{223, 224}

Карбен **43c** является сильным основанием и может отрывать протоны от комплексов (C₆F₅)₃B·NHRR' (R = H, Et, Ph; R' = H, Et, Bu^t, Ph), образуя соответствующие соли. Неожиданно оказалось, что карбен **43c** катализирует протолитическое расщепление одной связи C–B, приводящее к пентафторбензолу и аминоборану (C₆F₅)₂BNRR' (см.²²³).



Для полноты картины приведем некоторые данные о комплексах перфторалкилборанов с аминами, для детального ознакомления с этой темой рекомендуем обзоры^{3–5}.

Большинство известных методов получения комплексов типа (CF₃)₃B·NHAlk₂ или (CF₃)₃B·NAlk₃ основано на взаимодействии избытка трифторметилирующих агентов (например, CF₃Br и P(NEt₂)₃ или CF₃I и тетраакис(диметиламино)этилена (TDMAE)) с галоген(амино)боранами Hal₂BNAlk₂ (Hal = Cl, Br; Alk = Me, Et, Prⁱ и др.). Продукт реакции, (CF₃)₃B·NHAlk₂, легко превращается в (CF₃)₃B·NAlk₃ алкилированием, например, действием MeI и водной щелочи.^{225–228}



Перфторэтилирование борана Br₂BNMe₂ действием C₂F₅I и TDMAE дает комплекс (C₂F₅)₃B·NHMe₂ с выходом

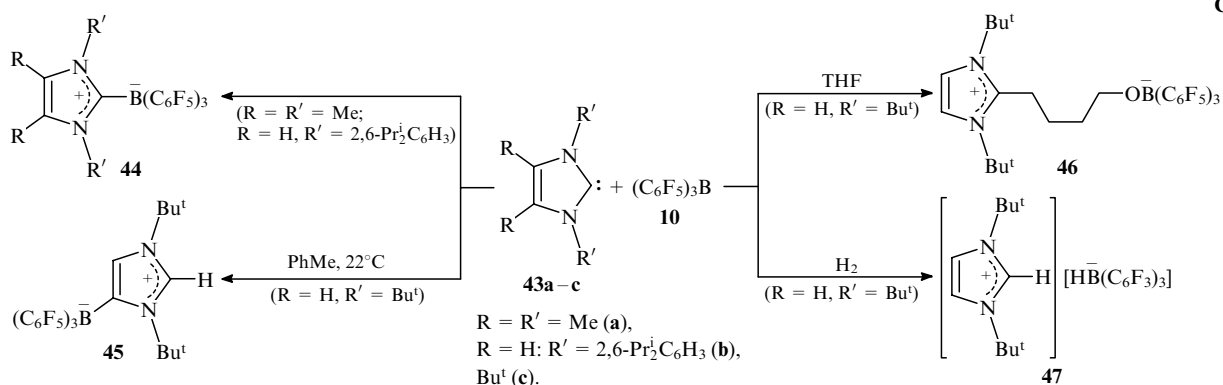
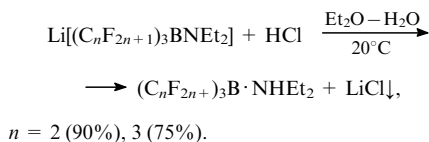
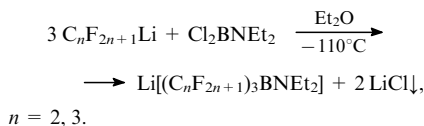


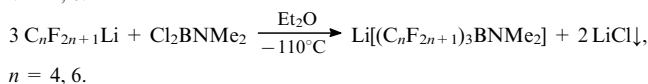
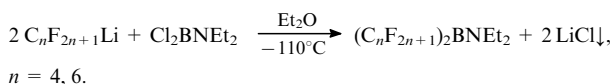
Схема 2

12%.⁶⁸ Замена TDMAE аминофосфином P(NEt₂)₃ увеличивает выход (C₂F₅)₃B·NHMe₂ до 50–60%.⁶⁶

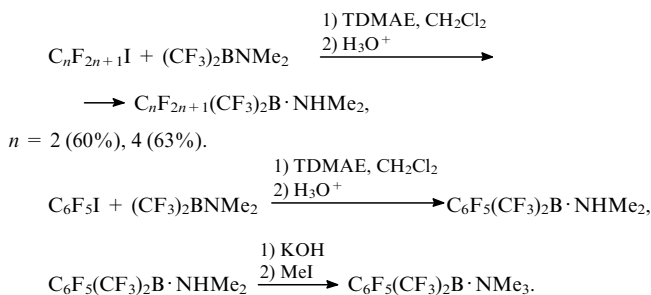
Комплексы алкиламинов и перфтортриалкилборанов с более длинными перфторалкильными группами лучше синтезировать перфторалкилированием борана Cl₂BNEt₂ нуклеофилами C_nF_{2n+1}Li. Действием C₂F₅Li и C₃F₇Li комплексы (C_nF_{2n+1})₃B·NHMe₂ получают с выходами 90 и 75% соответственно.



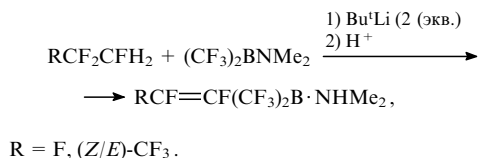
С удлинением перфторуглеродной цепи в C_nF_{2n+1}Li продуктами становятся аминобораны (C_nF_{2n+1})₂BNEt₂ ($n = 4, 6$), что объясняется пространственными затруднениями у атома бора. Замена Cl₂BNEt₂ диметиламинодихлорбораном позволяет получать комплексы (C_nF_{2n+1})₃B·NHMe₂ с выходами 50 ($n = 4$) и 59% ($n = 6$).²²⁹



Комплексы R_F(CF₃)₂B·NHMe₂ синтезировали действием перфторорганилиодидов⁶⁸ и TDMAE на бис(трифторметил)диметиламиноборан.



О возможности перфторалкилирования таким путем не сообщается, но комплексы R_FCF=CF(CF₃)₂B·NHMe₂ получили взаимодействием (CF₃)₂BNMe₂ с перфторалкиллинием, который генерировали *in situ* из RCF₂CFH₂ и Bu^tLi.^{45, 71}



V. Спектры ЯМР перфторированных борорганических соединений

Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее быстрых и информативных методов обнаружения и анализа структуры органических веществ в жидкой фазе. Для полифторирован-

ных борорганических соединений важны данные, получаемые из спектров ЯМР ¹¹B и ¹⁹F, а спектроскопия ЯМР ¹H и ¹³C имеет ограниченное применение. Базовые сведения по спектроскопии ЯМР ¹¹B и ¹⁹F содержатся в монографиях^{230, 231}. Опубликованы компиляции спектров ЯМР боратов M[(C_nF_{2n+1})₂BXY] (M = K, Me₄N; X = OMe, OH, F; Y = OMe, F),³⁹ K[R_FBF₃],⁵⁵ M[(CF₂=CF)_nBX_{4-n}] (M = Li, K; X = OMe, F; $n = 1-4$).⁵⁰ Здесь кратко рассмотрены основные характеристики спектров ЯМР ¹¹B, ¹³C и ¹⁹F, имеющие значение для идентификации перфторированных борорганических соединений.

Различие химических сдвигов ЯМР ¹¹B в спектрах углеводородных и перфторуглеродных борорганических соединений во многих случаях не превышает 2–3 м.д. В ряду перфторорганилборанов R_FBX₂ величины δ(B) составляют 16–24 м.д. (X = F), 21–26 м.д. (X = OH, OR) и 30–50 м.д. (X = Cl, Br, NR₂, N₃). Бис(перфторорганил)бораны (R_F)₂BX характеризуются величинами δ(B) 30–60 м.д. Сигналы полифторированных триорганилборанов располагаются в области 45–75 м.д.; в ряду (C₆F₅)₂BR наблюдается значительное экранирование атома бора при замене насыщенного заместителя (R = Alk) ненасыщенными группами, причем величина экранирования уменьшается в ряду (R)

арил ≈ алкенил > алкинил.

Образование комплексов боранов с нейтральными или отрицательно заряженными основаниями приводит к существенному сдвигу сигнала ЯМР ¹¹B в сильное поле по сравнению с исходными боранами. Например, для C₆F₅BF₂, C₆F₅BF₂·4-MeC₅H₄N (см.¹⁷⁸) и [C₆F₅BF₃][–] значения δ(B) равны 23, 4 и 2 м.д. соответственно, а сигналы (C₆F₅)₃B и (C₆F₅)₃B·NCMe располагаются при 59 и –10 м.д. Для полифторированных тетраорганилборанов с арильными, алкильными или алкенильными группами, формально отвечающих присоединению [R'][–] к R₃B, характерно наличие сигнала ЯМР ¹¹B в области от –12 до –20 м.д.

Спектры ЯМР ¹⁹F органилфторборанов содержат уширенные сигналы в области от –70 до –95 м.д. (–BF₂) и около –30 м.д. (>BF). Положение и ширина этих сигналов весьма чувствительны к наличию примесей оснований, и, например, в присутствии следов влаги сигналы смещаются в сильное поле со значительным уширением (до сотен герц). Это объясняется образованием равновесной смеси борана и его комплекса с основанием. Например, сигналы δ(F) группы BF₂ боранов C_nF_{2n+1}BF₂, CF₂=CFBF₂, C₆F₅BF₂ смещаются на 60–100 м.д. в сильное поле при комплексообразовании с Et₂O, Me₃N и MeCN, а превращение (C₆F₅)₂BF в (C₆F₅)₂BF·OEt₂ или (C₆F₅)₂BF·NCMe также сопровождается экранированием атома фтора (Δδ(F) группы BF составляет 121 и 147 м.д. соответственно).

Химический сдвиг δ(F) групп BF_n в спектрах органил(фтор)боранов M[(R_F)_nBF_{3-n}] зависит от природы и числа (n) групп R_F. В спектрах солей K[R_FBF₃] химический сдвиг δ(F) групп BF₃ составляет (м.д.): –133 (R_F = C₆F₅), –137 (R_F = C≡CC_nF_{2n+1}), –143 (R_F = CF=CF(C_nF_{2n+1})) и –152 (R_F = C_nF_{2n+1}). С увеличением числа трифторвинильных групп в K[(CF₂=CF)_nBF_{3-n}] величина δ(F) группы BF_n меняется от –143 ($n = 1$) до –164 ($n = 2$) и –212 м.д. ($n = 3$).⁵⁰

Наличие квадрупольного момента ядра ¹¹B приводит к уширению сигналов ЯМР ¹¹B и ¹⁹F групп BF₂ и BF, и прямое измерение констант спин-спиновой взаимодействия ¹J(B,F) часто затруднительно. В соединениях с тетраординированным атомом бора (органилфторбораты, комплексы орга-

нилфторборанов с основаниями) сигналы этих групп значительно уже, что позволяет определить величины $^1J(\text{B},\text{F})$ и $^2J(\text{B},\text{F})$. Последние обычно составляют 20–35 Гц. Значения $^1J(\text{B},\text{F})$ изменяются в пределах 30–70 Гц: 31–33 Гц ($\text{M}[\text{R}_\text{F}\text{C}\equiv\text{CBF}_3]$),⁵⁵ 38–43 Гц ($\text{M}[\text{R}_\text{F}\text{BF}_3]$),⁵⁵ 57–66 Гц ($\text{M}[(\text{R}_\text{F})_2\text{BF}_2]$),^{39, 63} 54 Гц ($\text{M}[(\text{CF}_2=\text{CF})_3\text{BF}]$),⁵⁰ 59–68 Гц ($\text{M}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_3\text{BF}]$),^{66, 128} В спектрах ЯМР комплексов фторборанов с азотсодержащими основаниями значения $^1J(\text{B},\text{F})$ варьируются от 48–51 Гц ($\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me}-4$),¹⁷⁸ $\text{CF}_3\text{BF}_2\cdot\text{NMe}_3$ (см.²³²)) до 55–61 Гц ($((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}\cdot\text{NCMe}, (\text{CF}_3)_2\text{BF}\cdot\text{NHMe}_2$ (см.²³³)).

В табл. 1–4 представлены спектральные характеристики (ЯМР ^{11}B и ^{19}F) типичных боранов и боратов.

Регистрация сигнала ЯМР ^{13}C атома C-1 в спектрах полифторированных борорганических соединений часто затруднена из-за значительного времени релаксации ядра, квадрупольного уширения в поле соседнего атома бора, мультиплетности в силу больших констант спин-спинового взаимодействия $^nJ(\text{C},\text{F})$ ($n = 1-3$) и, как следствие, длительной записи спектра. Задача облегчается для производных тетракоординированного бора. В табл. 4 приведены диапазоны значений констант $^1J(\text{C}-1,\text{B})$, измеренные из спектров ЯМР $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ некоторых перфторорганилборатов. Интересно, что величины констант $^1J(\text{C}-1,\text{B})$ в трифторметилборатах $\text{M}[(\text{CF}_3)_n\text{BX}_{3-n}]$ на 18–20 Гц больше, чем в перфторалкилборатах с более длинной перфторалкильной цепью.

VI. Реакционная способность полифторированных борорганических соединений

В данном разделе рассмотрены реакции, протекающие с разрывом связи C–B, и взаимодействие полифторорганилборанов и -боратов с органическими производными переходных металлов. Наша задача облегчается тем, что некоторые аспекты реакционной способности изложены в ранее опубликованных обзорах (см. Введение).

1. Гидроборирование в кислых и основных средах

Сведения о превращениях полифторированных органических соединений бора в кислых средах весьма ограничены. Расщепление связи C–B в перфторалкилборане $\text{C}_3\text{F}_7\text{B}(\text{NMe}_2)_2$,¹⁵² а также перфторалкилборанах $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{BF}_2$ (см.¹⁴⁷) и $\text{CF}_2=\text{CFB}(\text{OBu}^n)_2$ (см.¹⁵⁰) легко протекает под действием воды или разбавленных водных растворов щелочей, а действие воды на $\text{Bu}^i\text{CH}=\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ в бензоле приводит к быстрому и региоспецифичному разрыву связи B–C_{алкен}.²³⁸

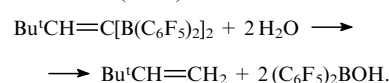
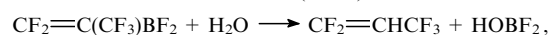
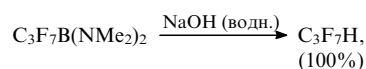


Таблица 1. Химические сдвиги ЯМР ^{11}B и ^{19}F для некоторых перфторорганил(галоген)боранов и -боратов.

Соединение	Растворитель (температура)	$\delta(\text{B})$, м.д.	$\delta(\text{F})$, м.д. ^a	Ссылки
$\text{C}_3\text{F}_7\text{BF}_2$	CD_2Cl_2 (–50°C)	16.0	–76.5 (BF_2), –81.8 (3F^3), –129.5 (2F^2), –134.5 (2F^1)	136
$\text{CF}_2=\text{CFBF}_2$	CH_2Cl_2	21.8	–87.1 (BF_2), –72.1 ($1\text{F}^{2\text{trans}}$), –99.0 ($1\text{F}^{2\text{cis}}$), –207.2 (1F^1)	196
$\text{C}_3\text{F}_7\text{C}\equiv\text{CBF}_2$	PFP (–20°C)	15.5	–72.2 (BF_2), –79.1 (3F^5), –100.6 (2F^3), –125.6 (2F^4)	135
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$	CH_2Cl_2	22.8	–74.4 (BF_2), –129.0 ($2\text{F}^{2,6}$), –143.8 (1F^4), –161.3 ($2\text{F}^{3,5}$)	56
$\text{CF}_2=\text{CFBCl}_2$	CFCl_3	31.3 ^b	–71.6 ($1\text{F}^{2\text{trans}}$), –87.9 ($1\text{F}^{2\text{cis}}$), –184.5 (1F^1)	234
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$	C_6D_6	52.3	–129.9 ($2\text{F}^{2,6}$), –146.6 (1F^4), –162.4 ($2\text{F}^{3,5}$)	129
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BBr}_2$	C_6D_6	53.3	–130.3 ($2\text{F}^{2,6}$), –147.4 (1F^4), –161.9 ($2\text{F}^{3,5}$)	129
$(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{BF}$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	49.9	—	193
$(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{BCl}$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	49.9	—	193
$(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{BBr}$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	57.0	—	193
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$	CH_2Cl_2	—	–29.2 (BF), –130.9 ($4\text{F}^{2,6}$), –145.2 (2F^4), –161.9 ($4\text{F}^{3,5}$)	16
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$	C_6D_6	59.1	–129.6 ($4\text{F}^{2,6}$), –143.9 (2F^4), –160.4 ($4\text{F}^{3,5}$)	157
$\text{CF}_3\text{BF}_2\cdot\text{NMe}_3$	Et_2O	–0.6	–173.4 (BF_2), –71.2 (3F^1)	232
$\text{CF}_2=\text{CFBF}_2\cdot\text{OEt}_2$	CH_2Cl_2	—	–149.0 (BF_2), –94.3 ($1\text{F}^{2\text{trans}}$), –118.8 ($1\text{F}^{2\text{cis}}$), –199.7 (1F^1)	196
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2\cdot\text{NCMe}$	CD_2Cl_2	—	–136.5 (BF_2), –136.3 ($2\text{F}^{2,6}$), –155.8 (1F^4), –164.4 ($2\text{F}^{3,5}$)	16
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}\cdot\text{OEt}_2$	C_6D_6	12.4	–150.0 (BF), –134.5 ($4\text{F}^{2,6}$), –154.5 (2F^4), –163.0 ($4\text{F}^{3,5}$)	130
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}\cdot\text{NCMe}$	CD_2Cl_2	—	–176.0 (BF), –136.1 ($4\text{F}^{2,6}$), –156.4 (2F^4), –164.0 ($4\text{F}^{3,5}$)	16
$\text{K}[\text{C}_3\text{F}_7\text{BF}_3]$	CD_3CN	–0.6	–152.1 (BF_3), –80.2 (3F^3), –127.3 (2F^2), –133.6 (2F^1)	136
$\text{K}[\text{CF}_2=\text{CFBF}_3]$	CD_3CN	0.7	–143.4 (BF_3), –101.2 ($1\text{F}^{2\text{trans}}$), –124.0 ($1\text{F}^{2\text{cis}}$), –195.7 (1F^1)	46
$\text{K}[\text{C}_3\text{F}_7\text{C}\equiv\text{CBF}_3]$	MeCN	–2.6	–136.6 (BF_3), –80.3 (3F^5), –95.3 (2F^3), –126.9 (2F^4)	55
$\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$	CD_3CN	1.8	–133.4 (BF_3), –135.2 ($2\text{F}^{2,6}$), –160.7 (1F^4), –165.3 ($2\text{F}^{3,5}$)	56
$\text{Cs}[(\text{CF}_3)_3\text{BF}]$	MeCN	–7.3	–230.0 (BF), –69.0 (12F^1)	235
$\text{Cs}[(\text{CF}_3)_3\text{BCl}]$	MeCN	–12.7	–65.8 (12F^1)	235
$\text{Cs}[(\text{CF}_3)_3\text{BBr}]$	MeCN	–14.9	–64.3 (12F^1)	235

^a В табл. 1–3 обозначения $m\text{F}^n$ относятся к атомам F, связанным с атомами C: m — число эквивалентных атомов F, индекс n указывает положение данной группы CF_x относительно атома B. ^b В $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$.¹⁹³

Таблица 2. Химические сдвиги ЯМР ^{11}B и ^{19}F (м.д.) для некоторых перфторированных борорганических соединений со связями В—О, В—N и В—H.

Соединение	Растворитель	$\delta(\text{B})$	$\delta(\text{F})$	Ссылки
$\text{C}_3\text{F}_7\text{B}(\text{OMe})_2$	CH_2Cl_2	21.5	–81.3 (3F ³), –127.9 (2F ²), –128.8 (2F ¹)	51
$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OH})_2$	Et_2O	26.2	–132.1 (2F ^{2,6}), –155.1 (1F ⁴), –163.4 (2F ^{3,5})	143
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{BO})_3$	Et_2O	18.6	–132.4 (6F ^{2,6}), –154.1 (3F ⁴), –163.7 (6F ^{3,5})	143
$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OMe})_2$	CH_2Cl_2	26.1	–132.8 (2F ^{2,6}), –153.8 (1F ⁴), –162.6 (2F ^{3,5})	49
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BOBu}^{\text{a}}$ (см. ^a)	CDCl_3	39.5	–132.7 (4F ^{2,6}), –149.2 (2F ⁴), –161.1 (4F ^{3,5})	157
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}$ (см. ^b)	C_6D_6	60.1	–130.5 (4F ^{2,6}), –143.4 (2F ⁴), –161.7 (4F ^{3,5})	158
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BH}]_2$ (см. ^b)	C_6D_6	18.0	–134.8 (8F ^{2,6}), –148.0 (4F ⁴), –160.7 (8F ^{3,5})	158
$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{N}_3)_2$	C_6D_6	34.6	–131.7 (2F ^{2,6}), –147.7 (1F ⁴), –160.6 (2F ^{3,5})	169
$\text{Li}[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{B}(\text{OMe})_3]$ (см. ^c)	MeCN	1.1	–79.3 (3F ³), –126.4 (2F ²), –125.3 (2F ¹)	36
$\text{K}[(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ (см. ^d)	MeCN	–1.3	–79.3 (6F ³), –124.4 (4F ²), –123.3 (4F ¹)	39
$\text{Li}[\text{CF}_2=\text{CFB}(\text{OMe})_3]$	Et_2O	2.5	–100.0 (1F ^{2trans}), –123.2 (1F ^{2cis}), –194.0 (1F ¹)	50
$\text{Li}[(\text{CF}_2=\text{CF})_2\text{B}(\text{OMe})_2]$	Et_2O	1.2	–99.6 (2F ^{2trans}), –123.1 (2F ^{2cis}), –192.8 (2F ¹)	50
$\text{Li}[(\text{CF}_2=\text{CF})_3\text{BOMe}]$	Et_2O	–7.6	–99.0 (3F ^{2trans}), –122.8 (3F ^{2cis}), –191.9 (3F ¹)	50
$\text{Li}[\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CB}(\text{OMe})_3]$	Et_2O	0.8	–47.6 (3F ³)	55
$\text{Li}[(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C})_2\text{B}(\text{OMe})_2]$	Et_2O	–4.0	–47.8 (6F ³)	55
$\text{Li}[\text{C}_6\text{F}_5\text{B}(\text{OMe})_3]$ (см. ^e)	CH_2Cl_2	4.2	–143.9 (2F ^{2,6}), –158.9 (1F ⁴), –163.9 (2F ^{3,5})	48
$\text{Li}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BH}_3]$ (см. ^f)	D_2O	–36.0	–131.9 (2F ^{2,6}), –162.7 (1F ⁴), –164.9 (2F ^{3,5})	61
$\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}(\text{OMe})_2]$ (см. ^g)	CH_2Cl_2	2.0	–143.1 (4F ^{2,6}), –160.2 (2F ⁴), –164.7 (4F ^{3,5})	49
$\text{Cs}[(\text{CF}_3)_3\text{BH}]$ (см. ^h)	D_2O	–22.2	–58.7 (9F ¹)	236
$\text{Cs}[(\text{CF}_3)_3\text{BOH}]$	H_2O	–10.6	–68.0 (9F ¹)	236

^a $\delta(\text{H}) = 3.77$ (2H¹), 1.41 (2H²), 1.32 (2H³), 0.79 (3H⁴). ^b $\delta(\text{H}) = 4.2$ (BH). ^c $\delta(\text{H}) = 3.18$ (OMe). ^d $\delta(\text{H}) = 3.23$ (OMe). ^e $\delta(\text{H}) = 3.21$ (OMe).^f $\delta(\text{H}) = 1.11$ (BH₃). ^g $\delta(\text{H}) = 3.02$ (OMe). ^h $\delta(\text{H}) = 1.41$ (BH).**Таблица 3.** Химические сдвиги ЯМР ^{11}B и ^{19}F (м.д.) для некоторых триорганилборанов и тетраорганилборатов, содержащих перфторированные органические группы.

Соединение	Растворитель	$\delta(\text{B})$	$\delta(\text{F})$	Ссылки
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BEt}$ (см. ^a)	CDCl_3	74.9	–130.7 (4F ^{2,6}), –147.7 (2F ⁴), –161.2 (4F ^{3,5})	157
$Z\text{-(C}_6\text{F}_5)_2\text{BCH=CHBu}^{\text{b}}$ (см. ^b)	CDCl_3	58.1	–130.1 (4F ^{2,6}), –148.7 (2F ⁴), –161.5 (4F ^{3,5})	157
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BC}\equiv\text{CBu}^{\text{c}}$ (см. ^c)	C_6D_6	48.5	–129.1 (4F ^{2,6}), –146.5 (2F ⁴), –161.8 (4F ^{3,5})	189
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BPh}$ (см. ^d)	C_6D_6	60.6	–130.9 (4F ^{2,6}), –149.5 (2F ⁴), –162.1 (4F ^{3,5})	129
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$	C_6D_6	59.4	–130.1 (6F ^{2,6}), –143.0 (3F ⁴), –161.4 (6F ^{3,5})	129
$\text{CF}_2=\text{CFBMe}_2$ (см. ^e)	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	72.7	–79.6 (1F ^{2trans}), –94.6 (1F ^{2cis}), –184.5 (1F ¹)	193
$(\text{CF}_2=\text{CF})_3\text{B}$	CH_2Cl_2	45.7	–72.7 (3F ^{2trans}), –90.8 (3F ^{2cis}), –186.5 (3F ¹)	126
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}\cdot\text{NCMe}$	C_6D_6	–10.3	–134.7 (6F ^{2,6}), –154.8 (3F ⁴), –163.2 (6F ^{3,5})	204
$\text{K}[(\text{CF}_3)_4\text{B}]$	MeCN	–18.9	–61.6 (12F ¹)	128
$\text{K}[(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{B}]$	MeCN	–20.7	–99.3 (4F ^{2trans}), –123.6 (4F ^{2cis}), –181.3 (4F ¹)	126
$\text{Li}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BBu}^{\text{f}}]$ (см. ^f)	$\text{C}_6\text{D}_6 + \text{THF}$	–12.6	–131.7 (6F ^{2,6}), –165.5 (3F ⁴), –167.9 (6F ^{3,5})	111
$\text{M}[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}]$ (см. ^g)	$\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$	–16.3	–131.6 (8F ^{2,6}), –161.3 (4F ⁴), –165.9 (8F ^{3,5})	237

^a $\delta(\text{H})$ (CDCl_3) = 1.77 (CH₂), 0.93 (Me). ^b $\delta(\text{H})$ (C_6D_6) = 6.83 (1H¹ и 1H²), 2.07 (2H³), 1.24 и 1.17 (2H⁴ и 2H⁵), 0.79 (3H⁶). ^c $\delta(\text{H})$ (C_6D_6) = 1.19 (Me). ^d $\delta(\text{H})$ (C_6D_6) = 7.53 (2H^{2,6}), 7.25 (1H⁴), 7.11 (2H^{3,5}). ^e $\delta(\text{H})$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) = 0.06 (Me). ^f $\delta(\text{H})$ ($\text{C}_6\text{D}_6 + \text{THF}$) = 1.67 (br, 2H¹), 1.53 и 1.28 (2H² и 2H³), 0.93 (3H⁴) (br — широкий сигнал). ^g M = $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{OBu}^{\text{L}})\text{L}$ (Cp' = cyclo-C₅H₄Me; L = CH₂=CH₂, CH₂=CHMe, CH≡CMe, CMe≡CMe).**Таблица 4.** Константы спин-спинового взаимодействия $^1J(\text{C-1,B})$ для некоторых перфторорганилборат-анионов.

Анион	$^1J(\text{C-1,B})$, Гц	Ссылки
$[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3]$	87–90	55
$[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CF}=\text{CFBF}_3]$	87–90	55
$[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{C}\equiv\text{CBF}_3]$	99–106	55
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$	75	56
$[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2\text{BF}_2]$	70–76	39
$[(\text{CF}_3)_3\text{BX}]^{\text{a}}$	75–83	236
$[(\text{CF}_3)_4\text{B}]$	74	128
$[(\text{CF}_2=\text{CF})_4\text{B}]$	62	50

^a X = H, F, Cl, Br, CN, COF, NC, OH.

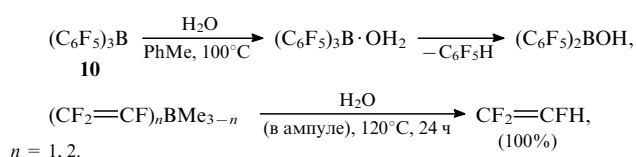
Исследовано гидродеборирование ряда полифторированных фенилбороновых кислот $\text{C}_6\text{F}_n\text{H}_{5-n}\text{B}(\text{OH})_2$ ($n = 2-5$) в присутствии оснований (MeOH ; H_2O (33%)– MeOH , KOH (1 экв.) в системе H_2O (33%)– MeOH ; пиридин; D_2O (9%)–пиридин).¹⁹⁸ Во всех случаях продуктами реакции являются арены $\text{Ar}_\text{F}\text{H}$ или $\text{Ar}_\text{F}\text{D}$. Важно отметить, что скорость гидродеборирования определяется не только количеством атомов фтора, но и расположением их относительно группы $\text{B}(\text{OH})_2$. Так, для изомерных тетрафторфенилбороновых кислот константы скорости гидродеборирования ($k \cdot 10^2$, мин^{–1}) в 9%-ном растворе D_2O в пиридине (32°C) составляют 6.0 (2,3,5,6-F₄C₆HNB(OH)₂), 0.83 (2,3,4,6-F₄C₆HNB(OH)₂) и 0.009 (2,3,4,5-F₄C₆HNB(OH)₂). Пентафторфенилбороновая кислота в этих условиях полностью разлагается менее чем за 3 мин.¹⁹⁸ Образование $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (90%)

из $C_6F_5B(OH)_2$ и диэтиламина в ДМФА (25°C, 24 ч) описано в работе²³⁹.

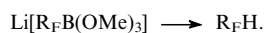
Для сравнения отметим, что степень гидродеборирования кислот $PhB(OH)_2$ и Ph_2BOH в 1.5 М NaOH не превышает 30% после нагревания при 70°C в течение недели.²⁴⁰

Гидродеборирование $(C_6F_5)_2BOH$ в CD_2Cl_2 в присутствии 1,8-бис(диметиламино)нафталина исследовано методами ЯМР 1H и ^{19}F в интервале температур $-100-25^\circ C$. При температуре $< -10^\circ C$ зафиксированы промежуточные анионы $[cyclo-(C_6F_5)_6B_3O_3H_2]^-$ и $[cyclo-(C_6F_5)_5B_3O_3H]^-$, из которых при нагревании образуется C_6F_5H .²⁴¹ Обработка раствора $(C_6F_5)_2BOH$ в CD_2Cl_2 метанолом также вызывает частичное гидродеборирование.¹⁵³

Взаимодействие трис(пентафторфенил)борана с нуклеофилами обычно протекает без разрыва связи $C-B$ (см. разделы II, IV), но в относительно жестких условиях боран **10** медленно расщепляется водой.¹⁴¹ Аналогично реагируют трифторвинил(метил)бораны.¹⁹³



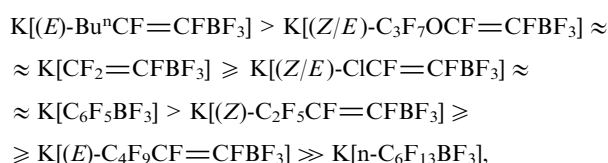
Соли перфторорганилтриметоксиборатов подвергаются гидродеборированию в воде и в органических основаниях.^{36, 41, 48, 49} Наименее подвержены этому литиевые соли, в которых атомы кислорода метоксигрупп координированы с катионом лития. Прибавление конкурирующего лиганда TMEDA или замена лития на калий значительно ускоряет гидродеборирование боратов $[R_F B(OMe)_3]^-$ с образованием R_FH .



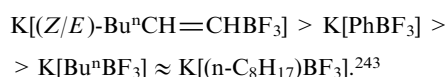
R_F	Ссылки
C_nF_{2n+1}	36
$C_nF_{2n+1}CF=CF$	41
$C_6F_nH_{5-n}$	48, 49

В некоторых случаях скорость гидродеборирования $Li[R_F B(OMe)_3]$ зависит от строения R_F . Так, $Li[(E)-CF_3CF=CFB(OMe)_3]$ сравнительно устойчив в $(CD_3)_2CO$ и CD_3CN , тогда как соли $Li[R_FCF=CFB(OMe)_3]$ ($R = F, (Z)-CF_3$) в этих растворителях быстро разлагаются с выделением $RCF=CFD$.⁴¹

Условия гидродеборирования полифторорганилтрифторборатов калия $K[R_FBF_3]$ ($R_F = C_6F_5, XCF=CF$ ($X = F, Cl, C_3F_7O, C_2F_5, C_4F_9, Bu^n$) и C_6F_{13}) в кислотах (100%-ной $AcOH$, 100%-ной CF_3CO_2H , 25–100%-ной HF) и некоторых перфторорганилдифторборанов R_FBF_2 ($R_F = C_6F_5, CF_2=CF, CClF=CF, (Z)-C_2F_5CF=CF, (E)-C_4F_9CF=CF, C_6F_{13}$) в безводной HF изучены в работах^{242, 243} и рассмотрены в обзоре¹⁶. Отметим лишь, что скорость гидродеборирования полифторированных органилтрифторборатов уменьшается в ряду



который подобен таковому для углеводородных аналогов:

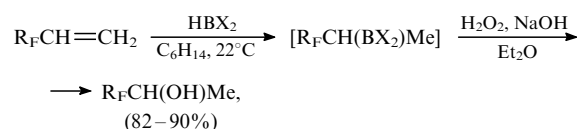


2. Гидроксидеборирование

Замещение атома бора гидроксильной группой (гидроксидеборирование) широко используется в органическом синтезе для получения спиртов, фенолов и превращения фрагмента $C \equiv C$ в $CH-C(OH)$.²⁴⁴ Эти реакции протекают и в ряду полифторированных органилборанов. Так, $C_6F_5B(OH)_2$ реагирует с 85%-ным H_2O_2 без растворителя, давая C_6F_5OH с выходом 91%.¹³⁹ Из замещенного 1,6-дибром-1,6-диборациклодекана (**15**) и 30%-ного H_2O_2 с выходом 90% синтезирован перфтор-1,1'-бинафтил-2,2'-диол (ТГФ, 25°C, 30 мин).¹³³

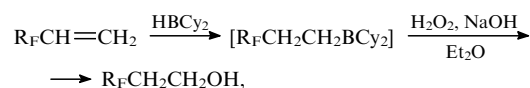
Иногда удобнее проводить гидроксидеборирование без выделения промежуточных боранов. Например, тетрафторфенолы RC_6F_4OH ($R = F, 2-H, 4-H, 4-F_3CC_6F_4O$) получают с выходом 40–55% последовательным прибавлением RC_6F_4Li к $B(OMe)_3$ и обработкой полученного раствора 50–85%-ным H_2O_2 при температуре $\leq -10^\circ C$.^{245, 246}

Исследована двустадийная гидратация полифторалкенов $R_FCH=CH_2$ присоединением боранов HBX и последующим гидроксидеборированием (окислением) пероксидом водорода в щелочной среде. Присоединение боранов с электроноакцепторными заместителями протекает очень быстро и приводит к 2-дигалогенбориалканам (сигнал ЯМР ^{11}B при 60.4 м.д.), при гидроксидеборировании которых получаются полифторалкан-2-олы.^{247, 248}



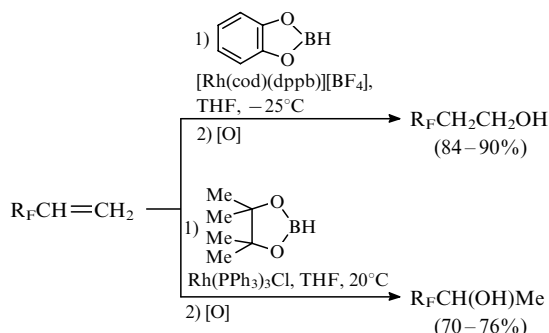
$R_F = CF_3, n-C_4F_9, n-C_6F_{13}, C_6F_5$; $X = Cl, Br$.

Диалкилбораны $HBA_{alk}2$ ($Alk = Cy, Am^i$ (Am^i — изоамил)) присоединяются к $R_FCH=CH_2$ медленно, а 9-BBN реагирует лишь с $C_6F_5CH=CH_2$ (ТГФ, 22°C, 96 ч). Из ди(циклогексил)борана получают 1-полифторалкилбораны, которые без выделения превращают в полифторалкан-1-олы. Присоединение ди(изоамил)борана с последующим гидроксидеборированием приводит к смеси 1- и 2-полифторалканолов,^{247, 248} что объясняют диспропорционированием HBA_{alk}^1 .²⁴⁸

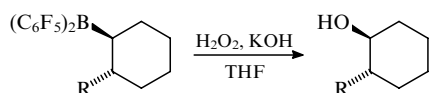


$R_F = n-C_6F_{13}, C_6F_5$.

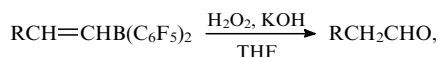
Отметим, что гидроборирование алкенов $R_FCH=CH_2$ под действием катехолборана или пинаколборана можно направить альтернативными путями, применив нейтральные или катионные родиевые катализаторы.^{249, 250}



Бис(пентафторфенил)алкилбораны и -алкенилбораны (см. раздел III) при обработке щелочным раствором H₂O₂ легко превращаются в спирты и альдегиды соответственно. О судьбе фрагмента (C₆F₅)₂B в работе¹⁵⁷ не сообщается.



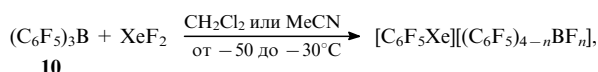
R = Me, 1-нафтил.



R = n-C₉H₁₉ (67%), Ph (49%).

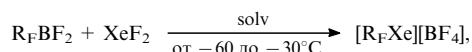
3. Замещение атома бора атомами ксенона(II, IV), иода(III, V) и брома(III)

Одним из замечательных свойств полифторированных борорганических соединений является способность переносить органическую группу R_F от атома бора на атомы ксенона(II, IV), иода(III, V) и брома(III). Так, в 1989 г. были синтезированы первые ксенонорганические соединения.^{251, 252}



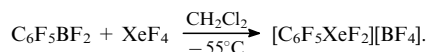
n = 1, 2.

В реакцию вступают и в меньшей степени фторированные триарилбораны вплоть до (C₆FH₄)₃B и (CF₃C₆H₄)₃B,^{176, 253–255} а с BPh₃ получается сложная смесь продуктов, что, возможно, обусловлено нестабильностью фенилксенониевой соли. Более подходящими субстратами оказались полифторорганилдифторбораны. Они более доступны, чем триарилбораны, а образующиеся анионы [BF₄][–] менее нуклеофильны, чем [(ArF)_{4–n}BF_n][–], что отражается в большей стабильности солей [R_FXe][BF₄]. На основе боранов R_FBF₂ разработан препаративный метод синтеза солей полифторорганических производных ксенона(II),



solv: CH₂Cl₂, CF₃CH₂CHF₂, CF₃CH₂CF₂Me;

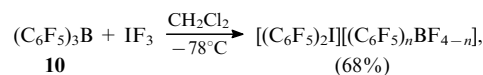
R_F = C₆F_nH_{5–n} (n = 1–5), RCF=CF (R = F, H, Cl, Alk, Ph, C_nF_{2n+1}), CF₂=CR (R = H, Cl, CF₃), CR≡C (R = C_nF_{2n+1}, (CF₃)₃CF, CF₃CF=CF, n-C₄F₉CF=CF, C₆F₅).



содержащих арильные, алкенильные и алкильные группы, а также соли пентафторфенилксенона(IV).

Получить производные диорганилксенона этим путем не удастся из-за высокой льюисовской кислотности перфторорганилдифторборанов. Например, реакция C₆F₅BF₂ с C₆F₅XeF дает соль [C₆F₅Xe][C₆F₅BF₃], тогда как при взаимодействии C₆F₅XeF с менее сильным акцептором фторид-аниона (C₆F₅SiF₃) образуется (C₆F₅)₂Xe.²⁵⁶ Интересно, что скорость ксенондеборирования (замещения атома бора атомом ксенона) (E)-C_nF_{2n+1}CF=CFBF₂ в 2–4 раза ниже, чем Z-изомера, что объясняют стерическими препятствиями в переходном состоянии.²⁵⁷

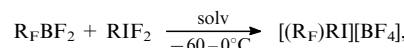
Взаимодействие арилборана **10** с трифторидом иода протекает подобно реакции с дифторидом ксенона и приводит к соли бис(пентафторфенил)иодония.²⁵⁸ Этим способом синтезировано множество симметричных и несимметричных поли- и перфторированных иодониевых солей с арильными, алкенильными и алкильными группами у атома иода. Помимо высоких выходов и простоты выделения продуктов, метод интересен тем, что иодониевые соли можно получить двумя взаимодополняющими путями: реакциями (R_FBF₂ + RIF₂) и (R_FIF₂ + RBF₂). В отличие от ксенондеборирования, скорости иоддеборирования (Z)- и (E)-перфторалкенилдифторборанов дифториоданами RIF₂ практически одинаковы.



10

(68%)

n = 0–3.



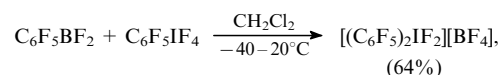
solv: CH₂Cl₂, CFCl₃, CF₃CH₂CHF₂, CF₃CH₂CF₂Me;

R_F = C₆F_nH_{5–n} (n = 0–5), 4-C₅NF₄, R'CF=CF (R' = F, C_nF_{2n+1}),

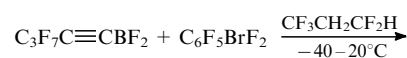
R'CF≡C (R' = Bu^t, CF₃, (CF₃)₃C), n-C₆F₁₃;

R = C₆F_nH_{5–n} (n = 0–5), 4-C₅NF₄, (CF₃)₂CFCF=CF, C₄F₉, CF₃CH₂.

Дальнейший прогресс в применении перфторорганилдифторборанов в синтезе органических производных поливалентных галогенов иллюстрируют примеры получения солей иода(V) (см.²⁵⁹) и брома(III).²⁶⁰



(64%)



Более подробно использование перфторированных борорганических соединений в реакциях ксенондеборирования,^{261–263} иоддеборирования и бромдеборирования²⁶⁴ обсуждается в обзорах, охватывающих литературу до 2007–2008 гг.

4. Реакции кросс-сочетания

Реакции кросс-сочетания борорганических соединений с углеродными электрофилами, катализируемые комплексами палладия (реакция Сузуки–Мияури), являются одним из наиболее важных достижений синтетической органической химии за последние два десятилетия.^{265, 266} В качестве реагентов используются борорганические соединения, содержащие разнообразные органические группы, но описано только

несколько примеров с участием полифторорганических производных бора. Для понимания причин такой ситуации напомним, что механизм процесса кросс-сочетания включает стадии окислительного присоединения, переметаллирования и восстановительного элиминирования. Сначала органический электрофил (например, RHal) реагирует с Pd⁰, образуя органический комплекс палладия(II). Его взаимодействие с нуклеофильным борорганическим реагентом ведет к переносу органической группы от атома бора на атом Pd (переметаллирование) и получению комплекса Pd^{II} с двумя органическими лигандами. При восстановительном элиминировании Pd⁰ из второго комплекса получается продукт кросс-сочетания, и каталитический цикл замыкается.²⁶⁷ Нуклеофильность полифторированных борорганических соединений сильно понижена (по сравнению с их нефторированными или малофторированными аналогами) из-за кумулятивного эффекта нескольких атомов фтора, и это основная (но не единственная) трудность в использовании полифторорганических реагентов в реакциях кросс-сочетания.

Моно-, ди- и 3,4,5-трифторфенилбороновые кислоты вступают в катализируемые палладием реакции кросс-сочетания подобно другим арилбороновым кислотам.^{268–271} Первые попытки введения пентафторфенильной группы с помощью C₆F₅B(OH)₂ в аналогичных условиях (катализатор, растворитель, основание) потерпели неудачу.^{268, 269, 271} Успех был достигнут введением специальных добавок. Так, 2-(полифторфенил)пиридин получил действием 2,4,6-F₃C₆H₂B(OH)₂ и C₆F₅B(OH)₂ на 2-иодпиридин в присутствии [Pd(PPh₃)₄], Bu^tOK и Ag₂O в DME при 70–90°C с выходами 32 и 76% соответственно.²⁷² Но реакция C₆F₅B(OH)₂ с 2-бромтиофеном в этих условиях дала только следы 2-(пентафторфенил)тиофена.²⁷³ Выход последнего возрос до 20% (в DME) или 68% (в ДМФА), когда Bu^tOK заменили фосфатом калия. Это усовершенствование позволило синтезировать ряд 2-пентафторфенил- и 2,5-бис(пентафторфенил)тиофенов и -селенофенов с выходами 42–84%.²⁷³ Кросс-сочетание C₆F₅B(OH)₂ с иодбензолом в присутствии [Pd(PPh₃)₄], Bu^tOK и Ag₂O (DME, 70°C) дает 2,3,4,5,6-пентафторбифенил с выходом 40%, а при замене Bu^tOK фторидом цезия выход возрастает до 60–90%.²⁷⁴ В этих условиях из C₆F₅B(OH)₂ и 2,8-дииод-6,6,12,12-тетрафториндено[3,2-*b*]-флуорена получен 2,8-бис(пентафторфенил)-6,6,12,12-тетрафториндено[3,2-*b*]-флуорен с выходом 62%.²⁷⁵ Более эффективно применение катализатора Pd₂(dba)₃–2 PBu₃^t (dba — дибензилденацетон) в сочетании с CsF и Ag₂O, что продемонстрировано синтезом замещенных бифенилов C₆F₅C₆H₄X из C₆F₅B(OH)₂, арилбромидов XC₆H₄Br (X = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 3-OMe, 4-OMe, 4-F, 4-CO₂Et, 4-NO₂, 4-CF₃)²⁷⁴ и получением 2,12-бис(пентафторфенил)-7-фенил-5,6,8,9-тетрагидродибензо[*c,h*]акридина из соответствующего дибромиды.²⁷⁶ Использование PhCl (выход 39%) или PhOSO₂CF₃ (выход 4%) вместо C₆H₅Br возможно, но менее эффективно.²⁷⁴



a — [Pd(PPh₃)₄], Ag₂O, Bu^tOK, Bu^tOH, DME, 70–90°C;

b — [Pd(PPh₃)₄], Ag₂O, K₃PO₄, DMF, 85°C;

c — Pd₂(dba)₃–2 PBu₃^t, Ag₂O, CsF, DMF, 100°C.

Рассмотренные выше реакции протекают в присутствии оснований Льюиса и оксида серебра(I) в среде безводных апротонных растворителей. Роль оснований здесь двойка. С одной стороны, они образуют «ат»-комплексы с арилбо-

роновыми кислотами и тем самым повышают нуклеофильность реагента. С другой стороны, в основных условиях полифторфенилбороновые кислоты C₆F_nH_{5–n}B(OH)₂ (*n* ≥ 3) подвергаются гидродеборированию (замещению атома бора атомом водорода),¹⁹⁸ и из-за этого выходы продуктов кросс-сочетания уменьшаются. К тому же основания, подобные Bu^tOK, могут взаимодействовать с пентафторфенилсодержащими продуктами, давая производные 4-Bu^tOC₆F₄.^{272–274} Роль Ag₂O состоит в превращении первоначально образующегося нейтрального арильного комплекса Pd^{II} в катионный интермедиат.²⁷⁷ Благодаря высокой реакционной способности последнего кросс-сочетание полифторфенилбороновых кислот протекает быстрее, чем конкурирующее гидродеборирование.

Влияние влаги в растворителе на ход процесса представляется менее очевидным. Все успешные синтезы были выполнены в безводных условиях, и более того, товарную пентафторфенилбороновую кислоту обычно использовали без дополнительной очистки, т.е. присутствие бороксина (C₆F₅BO)₃ и его количество в реагенте не контролировали. Между тем кислоты C₆F_nH_{5–n}B(OH)₂ (*n* ≥ 3) легко элиминируют воду, превращаясь в бороксины (C₆F_nH_{5–n}BO)₃.¹⁴³ Возможно, скорость гидродеборирования последних в основных средах меньше таковой для соответствующих кислот, и это обстоятельство благоприятствует альтернативному процессу кросс-сочетания.

Дальнейшие успехи во введении полифторорганических фрагментов в органические молекулы достигнуты благодаря применению индивидуальных полифторорганических боратов M[R_FBX₃] (R_F = CF₂=CF, X = F; R_F = C₆F_nH_{5–n} (*n* = 3–5); X = OMe, F), которые стали доступными в последнее десятилетие.^{30, 48, 49, 56} Преимущество этих солей состоит в более высокой стабильности в условиях реакции и более высокой нуклеофильности по сравнению с соответствующими арилбороновыми кислотами. Например, в присутствии [Pd(PPh₃)₄] или Pd(OAc)₂ из солей полифторированных арилтриметоксидоборатов Li[C₆F₅B(OMe)₃], Li[C₆F₄HB(OMe)₃], Li[3,4,5-F₃C₆H₂B(OMe)₃] и 4-FC₆H₄I получена серия полифторированных бифенилов 4-FC₆H₄C₆F_nH_{5–n}. Кросс-сочетание протекает с удовлетворительным выходом в малополярных (DME) и неполярных (толуоле) безводных растворителях при 80–100°C в отсутствие оснований и соединений серебра(I), хотя добавка Ag₂O немного увеличивает выход 4-FC₆H₄C₆F₅ в реакции Li[C₆F₅B(OMe)₃] с 4-FC₆H₄I.⁴⁸



a — [Pd(PPh₃)₄], PhMe, 100°C; *b* — Pd(OAc)₂, DME, 80°C.

Впервые возможность применения органотрифторборатов калия в катализируемых палладием реакциях кросс-сочетания была продемонстрирована на примере синтеза биариллов и стирилов из K[RBF₃] (R — арил, алкенил) и тетрафторборатов арендиазония.^{278–280} Соль K[C₆F₅BF₃] в этих условиях (Pd(OAc)₂, диоксан, 20°C) не реагирует. Но в присутствии [Pd(PPh₃)₄] бораты K[C₆F_nH_{5–n}BF₃] (*n* = 3–5) арилируют углеродные электрофилы [4-XC₆H₄N₂][BF₄]

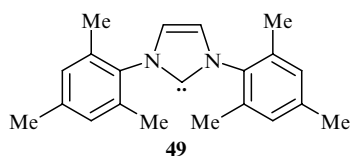
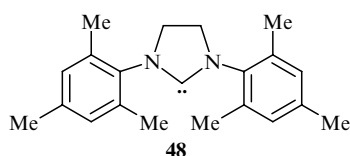


Ar = 4-XC₆H₄ (X = CO₂Et, F, NO₂, OMe, H, Me); *n* = 3–5.

(DME, 20°C), и с выходами 20–60% получают полифторированные бифенилы.²⁸¹

Кросс-сочетание $K[C_6F_5BF_3]$ с менее электрофильными арилиодидами $4-XC_6H_4I$ протекает в более жестких условиях ($Pd(OAc)_2$, 2 PPh_3 , толуол, 100°C) и требует добавок Ag_2O и K_2CO_3 .^{281, 282} Этим путем получен ряд 2,3,4,5,6-пентафторбифенилов²⁸² и производных 3,3'-бис(пентафторфенил)бинафтила.²⁸³ Катализируемое палладием полифторарилрование арилбромидов приводит к продуктам с умеренными выходами (25–40%),²⁸² хотя кросс-сочетание с менее фторированными и нефторированными арилтрифторборатами обычно протекает с лучшими результатами.^{284, 285}

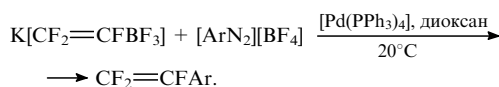
Следует отметить, что эти реакции проводили в дегазированных растворителях и в инертной атмосфере. Улучшенный катализатор, устойчивый к кислороду и влаге воздуха, был получен *in situ* из $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ и $SiMe_3 \cdot HCl$ (**48**·HCl) или $IMes \cdot HCl$ (**49**·HCl) (предшественники соответствующих N-гетероциклических карбеновых лигандов). В этом случае пентафторбифенилы получают с выходом до 99%.⁵⁷



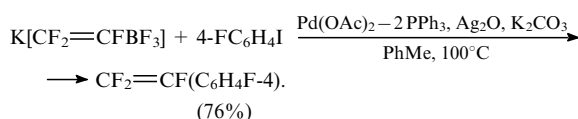
a — $Pd(OAc)_2$ –2 PPh_3 , Ag_2O , K_2CO_3 , PhMe, 100°C;

b — $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, (**48** или **49**)·HCl, Ag_2O , PhMe, 100°C.

Трифторвинилтрифторборат калия $K[CF_2=CFBF_3]$ является единственным представителем полифторированных алкенилборатных солей, изученных в реакциях кросс-сочетания. Несмотря на пониженную нуклеофильность аниона $[CF_2=CFBF_3]^-$, обусловленную атомом фтора при атоме C-1, $K[CF_2=CFBF_3]$ взаимодействует с $[4-FC_6H_4N_2][BF_4]$ в присутствии $[Pd(PPh_3)_4]$ (диоксан, 20°C), давая $4-FC_6H_4CF=CF_2$.²⁸¹



Кросс-сочетание с менее электрофильным $4-FC_6H_4I$ протекает в толуоле (100°C) в присутствии катализатора $Pd(OAc)_2$ –2 PPh_3 и добавок Ag_2O и K_2CO_3 и приводит к тетрафторстиролу с выходом 76%.²⁸²

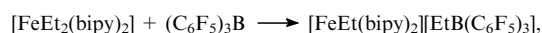


Возможность применения производных других переходных металлов (кроме палладия) в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания, а также реакционная способность полифторированных алкил-, алкенил- и алкинилбороновых кислот, соответствующих бороновых кислот и их сложных эфиров до настоящего времени не изучены.

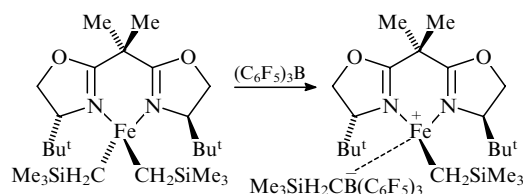
5. Реакции перфторированных борорганических соединений с органическими производными переходных металлов

Применению перфторированных борорганических соединений для создания металлоценовых катализаторов гомогенной полимеризации олефинов из органических производных переходных металлов посвящены обзоры^{10, 12, 286}. Ниже приведено несколько типичных примеров, иллюстрирующих протекание таких реакций.

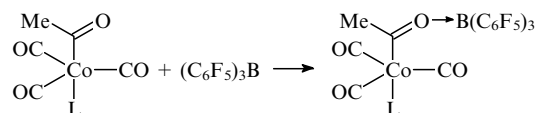
Взаимодействие алкильных производных переходных металлов L_nMAlk (L — лиганд) с $(C_6F_5)_3B$ ведет к элиминированию алкильной группы и образованию продуктов $[L_nM][Alk(C_6F_5)_3B]$ с различной степенью ионности связи бор–металл. Наличие основных центров с атомами азота, кислорода, фосфора на направление реакции не влияет.²⁸⁷



bipy — бипиридин.

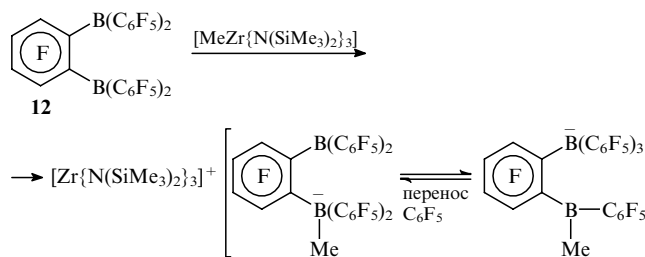


При наличии в координационной сфере переходных металлов карбонилсодержащих лигандов могут образовываться донорно-акцепторные комплексы.²⁸⁸



$L = PMe_3, PPhMe_2, P(4-MeC_6H_4)_3, PPh_3, P(4-FC_6H_4)_3$.

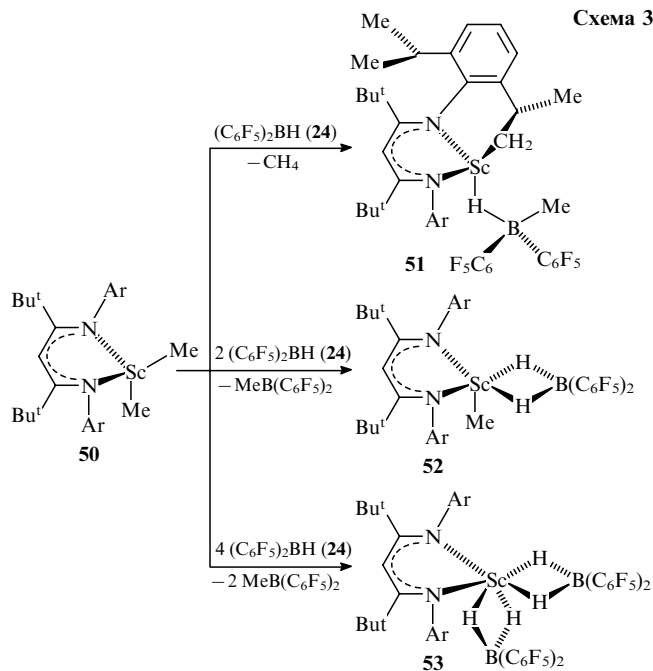
Для полифторированных производных бора перераспределение лигандов (симметризация) менее характерно, чем для их углеводородных аналогов. Но в реакции диборана **12** с $[MeZr\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ наблюдается миграция группы C_6F_5 с образованием борат-борана.²⁸⁹



Иным образом реагируют с органическими производными переходных металлов бораны $(C_6F_5)_2BH$ и $(C_6F_5)_2BCl$. Например, реакция $LScMe_2$ (**50**) с $(C_6F_5)_2BH$ (1 экв.) дает производное скандия **51** и метан. С 2 экв. борана **24** получается комплекс **52**, а с 4 экв. этого борана — комплекс **53** (схема 3).²⁹⁰

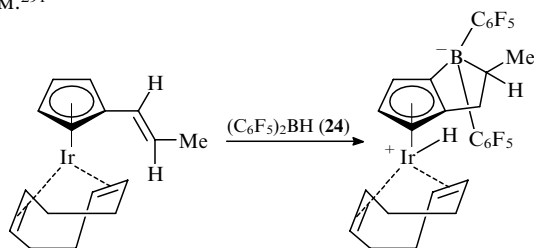
При взаимодействии $[(cod)Ir(\eta^5-C_5H_4-CH=CHMe-(E))]$ или $[(cod)Ir(\eta^5-C_5H_4-CH_2CH=CH_2)]$ с $(C_6F_5)_2BH$ (**24**)

Схема 3

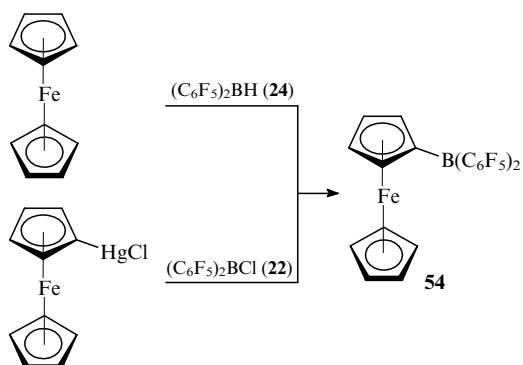


Ar = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

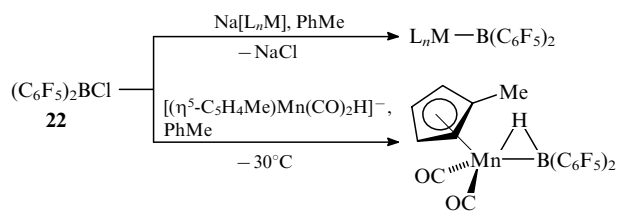
образуются продукты, в которых пятичленный борсодержащий гетероцикл сочленен с цикlopentadiенильным кольцом.²⁹¹



Ферроцен реагирует с бораном **24**, давая борилферроцен **54**, который можно также получить из FcHgCl и хлорборана **22** (выходы 87–91%).²⁹²

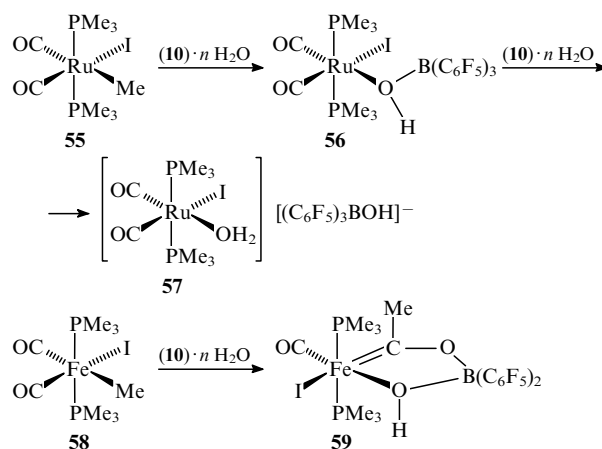


Высокая электрофильность $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ обуславливает образование борильных комплексов в реакции с нуклеофилами типа $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{H}]^-$ (см.²⁹³).

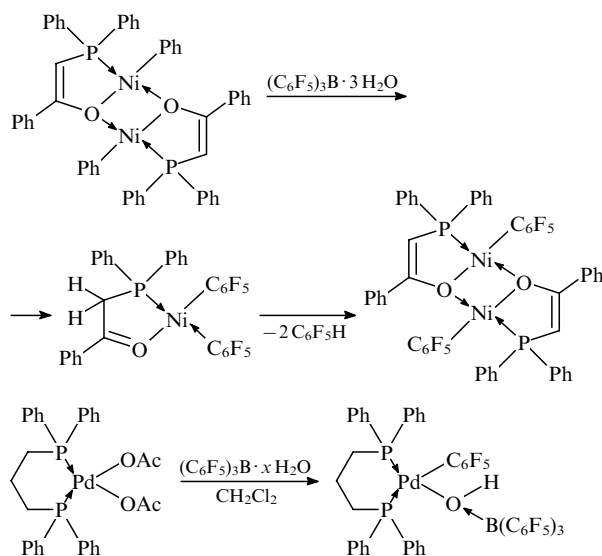


$\text{L}_n\text{M} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2, (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2, \text{Mn}(\text{CO})_6$.

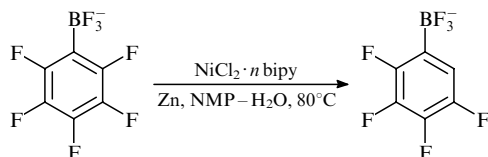
Особо отметим реакции соединений переходных металлов с комплексами $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Последние являются сильными кислотами Брэнстеда, что обычно приводит к отщеплению алкильных групп от атома металла в виде AlkH . Например, из комплекса рутения **55** сначала получается продукт **56**, который медленно превращается в соль **57**, а из комплекса железа **58** образуется циклометаллатный комплекс **59**.²⁸⁷



Неожиданно оказалось, что соединения $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ могут быть пентафторфенилирующими реагентами. Например, из комплексов Ni (см.²⁹⁴) или Pd (см.²⁹⁵) и $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ в присутствии воды выделены продукты переноса C_6F_5 -группы.



В работе²⁹⁶ показано, что пентафторфенилтрифторборат-анион подвергается гидрофторированию по положению 2 под действием генерируемых *in situ* из хлорида никеля, бипиридина и цинка комплексов Ni^0 в среде *N*-метилпирролидона (NMP), превращаясь в 2,3,4,5-тетрафторфенилтрифторборат-анион.



VII. Заключение

Проведенный анализ литературных данных показывает, что в настоящее время основное внимание исследователей уделяется трем типам фторированных органических соединений бора. Благодаря специфическим свойствам соединения каждого типа находят свою область практического применения. Так, высокая кислотность Льюиса в сочетании с устойчивостью к окислению позволяет использовать трис(перфторарил)бораны в качестве кислотных катализаторов в органическом синтезе, активаторов металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов полимеризации непредельных органических соединений и др.^{6, 10, 12, 13, 297} Добавим, что потенциал трис(перфторарил)боранов не исчерпывается чисто химическими приложениями. В последнее время появляются сообщения о возможности использования этих соединений в качестве различных добавок, например увеличивающих емкость литий-ионных батарей благодаря растворению пассивирующей пленки LiF .²⁹⁸

Для большинства фторированных органоборатов характерно слабое взаимодействие с высокореакционными катионными частицами в растворах, что в совокупности с относительной химической инертностью делает их эффективными противоионами, широко используемыми в металлоорганической химии и катализе.^{17, 18} Среди фторированных органоборатов особого внимания заслуживают перфторалкилбораты. Вследствие химической и электрохимической устойчивости, а также хорошей растворимости большинства солей в органических растворителях и высокой электропроводности растворов перфторалкилбораты рассматриваются в качестве перспективных электролитов для электрохимических батарей и суперконденсаторов.^{299–303} Новой областью применения перфторированных органоборатов является получение на их основе низковязких гидрофобных ионных жидкостей.^{304–309}

Комплексы $(R_F)_nBX_{3-n} \cdot \text{Base}$, по своим свойствам занимающие промежуточное положение между фторированными органоборанами и органоборатами, в большинстве случаев используются в синтезе как боранов, так и боратов. Для некоторых боранов $(R_F)_nBX_{3-n}$ комплексообразование с основаниями является единственной возможностью их стабилизации. В ряде работ комплексы $(R_F)_nBX_{3-n} \cdot \text{Base}$ применяются в виде самостоятельных соединений, например, для активации металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов.¹⁵

Таким образом, фторированные органические соединения бора представляют собой особый класс элементоорганических соединений, которые обладают рядом уникальных свойств, обусловленных частичной или полной заменой атомов водорода фтором в связанных с атомом бора органиче-

ских группах. Последнее обстоятельство стимулировало получение неизвестных фторированных органических производных бора и разработку новых подходов к их синтезу, так как большинство методов классической борорганической химии оказалось либо непригодно, либо малоэффективно для получения целевых продуктов. В свою очередь, решение этих задач потребовало развития смежных областей химии их предшественников — фторированных органических и элементоорганических соединений.

Представленный в обзоре материал наглядно демонстрирует потенциальные направления дальнейшего развития химии фторированных органических соединений бора и возможности применения этих соединений в различных областях науки и техники.

Литература

1. У.Шеппард, К.Шартс. *Органическая химия фтора*. Мир, Москва, 1972
2. P.Kirsch. *Modern Fluoroorganic Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004
3. G.Pawelke, H.Bürger. *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 147 (1996)
4. G.Pawelke, H.Bürger. *Coord. Chem. Rev.*, **215**, 243 (2001)
5. M.Finze, E.Bernhardt, H.Willner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 9180 (2007)
6. W.E.Piers, T.Chivers. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 345 (1997)
7. T.Chivers. *J. Fluorine Chem.*, **115**, 1 (2002)
8. Г.Г.Фурин, В.Д.Юматов. *Новое в химии полифторароматических соединений*. Изд-во НГПУ, Новосибирск, 2006. С. 220
9. К.П.Брыляков. *Успехи химии*, **76**, 279 (2007)
10. E.Y.X.Chen, T.J.Marks. *Chem. Rev.*, **100**, 1391 (2000)
11. W.E.Piers, G.J.Irvine, V.C.Williams. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2131 (2000)
12. W.E.Piers. *Adv. Organomet. Chem.*, **52**, 1 (2005)
13. G.Erker. *Dalton Trans.*, 1883 (2005)
14. K.Ishihara, H.Yamamoto. *Eur. J. Org. Chem.*, 527 (1999)
15. F.Focante, P.Mercandelli, A.Sironi, L.Resconi. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 170 (2006)
16. V.V.Bardin, H.-J.Frohn. *Main Group Met. Chem.*, **25**, 589 (2002)
17. S.H.Strauss. *Chem. Rev.*, **93**, 927 (1993)
18. I.Krossing, I.Raabe. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2066 (2004)
19. K.Ishihara. In *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine*. (Ed. D.G.Hall). Wiley-VCH, Weinheim, 2006. P. 377
20. В.М.Власов, Г.Ф.Гребенщикова, А.Я.Львова, Г.Г.Якобсон. В кн. *Синтезы фторорганических соединений*. (Под ред. И.Л.Кнунянца, Г.Г.Якобсона). Химия, Москва, 1973. С. 86
21. D.J.Burton, Z.Y.Yang. *Tetrahedron*, **48**, 189 (1992)
22. J.P.Gillet, R.Sauvêtre, J.F.Normant. *Synthesis*, 355 (1986)
23. D.J.Burton, Z.Y.Yang, P.A.Morken. *Tetrahedron*, **50**, 2993 (1994)
24. D.J.Burton, L.Lu. *Top. Curr. Chem.*, **193**, 45 (1997)
25. W.B.Farnham. *Chem. Rev.*, **96**, 1633 (1996)
26. O.R.Pierce, E.T.McBee, G.F.Judd. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 474 (1954)
27. E.T.McBee, C.W.Roberts, S.G.Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6387 (1955)
28. J.A.Beel, H.C.Clark, D.Whyman. *J. Chem. Soc.*, 4423 (1962)
29. P.G.Gassman, N.J.O'Reilly. *J. Org. Chem.*, **52**, 2481 (1987)
30. H.-J.Frohn, N.Y.Adonin, V.V.Bardin. *Main Group Met. Chem.*, **24**, 845 (2001)
31. P.Johncock. *J. Organomet. Chem.*, **19**, 257 (1969)
32. H.Uno, S.Okada, T.Ono, Y.Shiraishi, H.Suzuki. *J. Org. Chem.*, **57**, 1504 (1992)
33. H.Uno, S.-i.Okada, H.Suzuki. *Tetrahedron*, **47**, 6231 (1991)
34. H.Uno, H.Suzuki. *Synlett*, 91 (1993)

35. A.A.Kolomeitsev, A.A.Kadyrov, J.Szczepkowska-Sztolcman, M.Milewska, H.Koroniak, G.Bissky, J.A.Barten, G.-V.Röschenthaler. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8273 (2003)
36. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, H.-J.Frohn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**, 647 (2007)
37. G.A.Molander, B.P.Hoag. *Organometallics*, **22**, 3313 (2003)
38. D.J.Burton, T.D.Spawn, P.L.Heinze, A.R.Bailey, S.Shinya. *J. Fluorine Chem.*, **44**, 167 (1989)
39. N.Y.Adonin, H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *Organometallics*, **26**, 2420 (2007)
40. H.-J.Frohn, N.Y.Adonin, V.V.Bardin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 2499 (2003)
41. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, H.J.Frohn. *Main Group Met. Chem.*, **32**, 153 (2009)
42. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **629**, 2465 (2003)
43. J.Burdon, P.L.Coe, I.B.Haslock, R.L.Powell. *Chem. Commun.*, 49 (1996)
44. K.K.Banger, A.K.Brisdon, A.Gupta. *Chem. Commun.*, 139 (1997)
45. D.J.Brauer, H.Bürger, R.Hubinger, G.Pawelke. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 679 (2001)
46. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 2499 (2001)
47. A.Raghavanpillai, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **127**, 456 (2006)
48. H.-J.Frohn, N.Y.Adonin, V.V.Bardin, V.F.Starichenko. *J. Fluorine Chem.*, **122**, 195 (2003)
49. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, U.Flörke, H.-J.Frohn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 2638 (2005)
50. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, H.-J.Frohn. *Organometallics*, **23**, 535 (2004)
51. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, H.J.Frohn. *Main Group Met. Chem.*, **32**, 109 (2009)
52. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *J. Fluorine Chem.*, **123**, 43 (2003)
53. A.Abo-Amer, N.Y.Adonin, V.V.Bardin, P.Fritzen, H.-J.Frohn, C.Steinberg. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1771 (2004)
54. Z.B.Zhou, M.Takeda, M.Ue. *J. Fluorine Chem.*, **123**, 127 (2003)
55. V.V.Bardin, N.Y.Adonin, H.-J.Frohn. *Organometallics*, **24**, 5311 (2005)
56. H.J.Frohn, H.Franke, P.Fritzen, V.V.Bardin. *J. Organomet. Chem.*, **598**, 127 (2000)
57. N.Y.Adonin, D.E.Babushkin, V.N.Parmon, V.V.Bardin, G.A.Kostin, V.I.Mashukov, H.-J.Frohn. *Tetrahedron*, **64**, 5920 (2008)
58. E.Vedejs, R.W.Chapman, S.C.Fields, S.Lin, M.R.Schrimpf. *J. Org. Chem.*, **60**, 3020 (1995)
59. P.A.Chase, L.D.Henderson, W.E.Piers, M.Parvez, W.Clegg, M.R.J.Elsegood. *Organometallics*, **25**, 349 (2006)
60. M.R.Biscoe, R.Breslow. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12718 (2003)
61. M.R.Biscoe, C.Uyeda, R.Breslow. *Org. Lett.*, **6**, 4331 (2004)
62. R.Anulewicz-Ostrowska, T.Klis, J.Serwatowski. *Main Group Met. Chem.*, **25**, 501 (2002)
63. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, H.-J.Frohn. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **73**, 1681 (2008)
64. D.J.Brauer, G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 975 (2004)
65. R.Roesler, W.E.Piers, M.Parvez. *J. Organomet. Chem.*, **680**, 218 (2003)
66. G.Pawelke, H.Willner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, 759 (2005)
67. E.Bernhardt, D.J.Brauer, M.Köckerling, G.Pawelke. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**, 947 (2007)
68. D.J.Brauer, Y.Chebude, G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **112**, 265 (2001)
69. D.J.Brauer, H.Bürger, Y.Chebude, G.Pawelke. *Z. Naturforsch., B*, **55**, 269 (2000)
70. D.J.Brauer, H.Bürger, Y.Chebude, G.Pawelke. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 247 (1999)
71. D.J.Brauer, G.Pawelke. *J. Organomet. Chem.*, **604**, 43 (2000)
72. R.Hubinger, G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **115**, 115 (2002)
73. A.Terheiden, E.Bernhardt, H.Willner, F.Aubke. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 799 (2002)
74. M.Finze, E.Bernhardt, A.Terheiden, M.Berkei, H.Willner, D.Christen, H.Oberhammer, F.Aubke. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15385 (2002)
75. M.Finze, E.Bernhardt, H.Willner, C.W.Lehmann. *Inorg. Chem.*, **45**, 669 (2006)
76. M.Finze, E.Bernhardt, H.Willner, C.W.Lehmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1052 (2003)
77. M.Finze, E.Bernhardt, H.Willner, C.W.Lehmann. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 6653 (2005)
78. M.Finze, E.Bernhardt, H.Willner, C.W.Lehmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4160 (2004)
79. M.Finze, E.Bernhardt, M.Zähres, H.Willner. *Inorg. Chem.*, **43**, 490 (2004)
80. E.Bernhardt, M.Finze, H.Willner, C.W.Lehmann, F.Aubke. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2077 (2003)
81. M.C.Chen, J.A.S.Roberts, T.J.Marks. *Organometallics*, **23**, 932 (2004)
82. J.Zhou, S.J.Lancaster, D.A.Walker, S.Beck, M.Thornton-Pett, M.Bochmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 223 (2001)
83. C.Bibal, C.C.Santini, Y.Chauvin, C.Vallee, H.Olivier-Bourbigou. *Dalton Trans.*, 2866 (2008)
84. A.A.Danopoulos, J.R.Galsworthy, M.L.H.Green, S.Cafferkey, L.H.Doerrer, M.B.Hursthouse. *Chem. Commun.*, 2529 (1998)
85. R.Duchateau, R.A.van Santen, G.P.A.Yap. *Organometallics*, **19**, 809 (2000)
86. A.Di Saverio, F.Focante, I.Camurati, L.Resconi, T.Beringhelli, G.D'Alfonso, D.Donghi, D.Maggioni, P.Mercandelli, A.Sironi. *Inorg. Chem.*, **44**, 5030 (2005)
87. A.R.Siedle, R.A.Newmark, W.M.Lamanna, J.C.Huffman. *Organometallics*, **12**, 1491 (1993)
88. M.J.Drewitt, M.Niedermann, R.Kumar, M.C.Baird. *Inorg. Chim. Acta*, **335**, 43 (2002)
89. K.R.Kumar, C.Hall, A.Penciu, M.J.Drewitt, P.J.McInenly, M.C.Baird. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3302 (2002)
90. K.R.Kumar, A.Penciu, M.J.Drewitt, M.C.Baird. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 2900 (2004)
91. N.Millot, A.Cox, C.C.Santini, Y.Molard, J.M.Basset. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 1438 (2002)
92. S.Mitu, M.C.Baird. *Can. J. Chem.*, **84**, 225 (2006)
93. A.Cordoneanu, M.C.Baird. *Macromolecules*, **37**, 6744 (2004)
94. P.J.McInenly, M.J.Drewitt, M.C.Baird. *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1707 (2004)
95. C.K.W.Tse, K.R.Kumar, M.J.Drewitt, M.C.Baird. *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1439 (2004)
96. S.J.Lancaster, A.Rodriguez, A.Lara-Sanchez, M.D.Hannant, D.A.Walker, D.H.Hughes, M.Bochmann. *Organometallics*, **21**, 451 (2002)
97. G.Kehr, R.Roesmann, R.Fröhlich, C.Holst, G.Erker. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 535 (2001)
98. D.Vagedes, G.Erker, R.Fröhlich. *J. Organomet. Chem.*, **641**, 148 (2002)
99. R.E.LaPointe, G.R.Roof, K.A.Abboud, J.Klosin. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9560 (2000)
100. S.Guidotti, I.Camurati, F.Focante, L.Angellini, G.Moscardi, L.Resconi, R.Leardini, D.Nanni, P.Mercandelli, A.Sironi, T.Beringhelli, D.Maggioni. *J. Org. Chem.*, **68**, 5445 (2003)
101. S.J.Lancaster, D.A.Walker, M.Thornton-Pett, M.Bochmann. *Chem. Commun.*, 1533 (1999)
102. I.C.Vei, S.I.Pascu, M.L.H.Green, J.C.Green, R.E.Schilling, G.D.W.Anderson, L.H.Rees. *Dalton Trans.*, 2550 (2003)
103. V.C.Williams, G.J.Irvine, W.E.Piers, Z.M.Li, S.Collins, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, T.B.Marder. *Organometallics*, **19**, 1619 (2000)
104. V.C.Williams, W.E.Piers, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, S.Collins, T.B.Marder. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3244 (1999)
105. S.P.Lewis, N.J.Taylor, W.E.Piers, S.Collins. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14686 (2003)
106. L.D.Henderson, W.E.Piers, G.J.Irvine, R.McDonald. *Organometallics*, **21**, 340 (2002)

107. S.P.Lewis, L.D.Henderson, B.D.Chandler, M.Parvez, W.E.Piers, S.Collins. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 46 (2005)
108. P.Hewavitharanage, E.O.Danilov, D.C.Neckers. *J. Org. Chem.*, **70**, 10653 (2005)
109. N.Bavarian, M.C.Baird. *Organometallics*, **24**, 2889 (2005)
110. N.Bavarian, M.C.Baird. *Dalton Trans.*, 4089 (2004)
111. S.Döring, G.Erker, R.Fröhlich. *J. Organomet. Chem.*, **643**, 61 (2002)
112. V.K.Dioumaev, J.F.Harrod. *Organometallics*, **16**, 2798 (1997)
113. J.F.Carpentier, Z.Wu, C.W.Lee, S.Stromberg, J.N.Christopher, R.F.Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7750 (2000)
114. M.Bochmann, S.J.Lancaster, O.B.Robinson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2081 (1995)
115. S.Döring, G.Erker, R.Fröhlich, O.Meyer, K.Bergander. *Organometallics*, **17**, 2183 (1998)
116. A.G.Massey, A.J.Park. *J. Organomet. Chem.*, **2**, 245 (1964)
117. A.G.Massey, A.J.Park. In *Organometallic Synthesis. Vol. 3.* (Eds R.B.King, A.J.Eisch). Elsevier, New York, 1986. P. 461
118. L.Jia, X.Yang, A.Ishihara, T.J.Marks. *Organometallics*, **14**, 3135 (1995)
119. L.Jia, X.Yang, C.L.Stern, T.J.Marks. *Organometallics*, **16**, 842 (1997)
120. F.A.R.Kaul, G.T.Puchta, H.Schneider, M.Grosche, D.Mihalios, W.A.Herrmann. *J. Organomet. Chem.*, **621**, 177 (2001)
121. G.Rodriguez, P.Brant. *Organometallics*, **20**, 2417 (2001)
122. D.Alberti, K.R.Porschke. *Organometallics*, **23**, 1459 (2004)
123. K.T.Ren, J.H.Malpert, H.Y.Li, H.Y.Gu, D.C.Neckers. *Macromolecules*, **35**, 1632 (2002)
124. Л.И.Величко, А.П.Зарайский, О.И.Качурин, Н.М.Матвиенко, З.А.Охрименко, Н.А.Зарайская. *Укр. хим. журн.*, **58**, 798 (1992)
125. R.Anulewicz-Ostrowska, T.Klis, D.Krajewski, B.Lewandowski, J.Serwatowski. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7329 (2003)
126. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, U.Flörke, H.-J.Frohn. *Organometallics*, **23**, 172 (2004)
127. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, H.-J.Frohn. In *Proceedings of the 11th Deutscher Fluortag*. Schmitt, 2004. P. III – 2
128. E.Bernhardt, G.Henkel, H.Willner, G.Pawelke, H.Bürger. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 4696 (2001)
129. A.Sundararaman, F.Jäkle. *J. Organomet. Chem.*, **681**, 134 (2003)
130. R.Duchateau, S.J.Lancaster, M.Thornton-Pett, M.Bochmann. *Organometallics*, **16**, 4995 (1997)
131. P.A.Deck, C.L.Beswick, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1772 (1998)
132. W.Haubold, J.Herdle, W.Gollinger, W.Einholz. *J. Organomet. Chem.*, **315**, 1 (1986)
133. D.J.Morrison, S.D.Riegel, W.E.Piers, M.Parvez, R.McDonald. *Chem. Commun.*, 2875 (2006)
134. C.Fan, W.E.Piers, M.Parvez. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 2955 (2009)
135. V.V.Bardin, N.Y.Adonin, H.-J.Frohn. *J. Fluorine Chem.*, **128**, 699 (2007)
136. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 15 (2001)
137. T.D.Parsons, E.D.Baker, A.B.Burg, G.L.Juinall. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 250 (1961)
138. T.D.Parsons, J.M.Self, L.H.Schaad. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3446 (1967)
139. R.D.Chambers, T.Chivers. *J. Chem. Soc.*, 3933 (1965)
140. P.I.Paetzold, W.Scheibitz, E.Z.Scholl. *Z. Naturforsch., B*, **26**, 646 (1971)
141. J.Tian, S.T.Wang, Y.D.Feng, J.M.Li, S.Collins. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **144**, 137 (1999)
142. K.Ishihara, H.Kurihara, H.Yamamoto. *J. Org. Chem.*, **62**, 5664 (1997)
143. H.-J.Frohn, N.Y.Adonin, V.V.Bardin, V.F.Starichenko. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2827 (2002)
144. K.Ishihara, S.Ohara, H.Yamamoto. *J. Org. Chem.*, **61**, 4196 (1996)
145. K.Ishihara, H.Kurihara, H.Yamamoto. *Synlett*, 597 (1997)
146. B.Jiang, Q.F.Wang, C.G.Yang, M.Xu. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4083 (2001)
147. R.D.Wilson, W.Maya, D.Pilipovich, K.O.Christe. *Inorg. Chem.*, **22**, 1355 (1983)
148. P.Paetzold, A.Richter, T.Thijssen, S.Würtenberg. *Chem. Ber.*, **112**, 3811 (1979)
149. В.Ф.Гридина, А.Л.Клебанский, В.А.Барташев. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **7**, 230 (1962)
150. Р.Н.Стерлин, В.Л.Исаев, Г.М.Захаров, Б.Мартин, И.Л.Кнунянц. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **12**, 475 (1967)
151. *Синтезы фторорганических соединений (мономеров и промежуточные продукты)*. (Под ред. И.Л.Кнунянца, Г.Г.Якобсона). Химия, Москва, 1977
152. T.Chivers. *Chem. Commun.*, 157 (1967)
153. D.Donghi, D.Maggioni, T.Beringhelli, G.D'Alfonso, P.Mercandelli, A.Sironi. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1645 (2008)
154. H.S.Lee, X.Sun, X.Q.Yang, J.McBreen. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1460 (2002)
155. T.Korenaga, F.Kobayashi, K.Nomura, S.Nagao, T.Sakai. *J. Fluorine Chem.*, **128**, 1153 (2007)
156. G.J.P.Britovsek, J.Ugolotti, A.J.P.White. *Organometallics*, **24**, 1685 (2005)
157. D.J.Parks, W.E.Piers, G.P.A.Yap. *Organometallics*, **17**, 5492 (1998)
158. D.J.Parks, R.Spence, W.E.Piers. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 809 (1995)
159. D.Vagedes, R.Fröhlich, G.Erker. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3362 (1999)
160. A.Rodriguez-Delgado, E.Y.X.Chen. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3911 (2004)
161. T.Morawitz, M.Bolte, H.W.Lerner, M.Wagner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**, 1409 (2008)
162. A.J.Klanica, J.P.Faust, C.S.King. *Inorg. Chem.*, **6**, 840 (1967)
163. A.G.Massey, A.J.Park. *J. Organomet. Chem.*, **2**, 461 (1964)
164. H.Bürger, M.Grunwald, G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **31**, 89 (1986)
165. D.J.Brauer, H.Bürger, F.Dorrenbach, G.Pawelke, W.Weuter. *J. Organomet. Chem.*, **378**, 125 (1989)
166. J.R.Galsworthy, M.L.H.Green, V.C.Williams, A.N.Chernega. *Polyhedron*, **17**, 119 (1998)
167. J.G.Morse, W.K.Glanville. *Inorg. Chem.*, **23**, 11 (1984)
168. W.Fraenk, T.M.Klapötke, B.Krumm, P.Mayer. *Chem. Commun.*, 667 (2000)
169. W.Fraenk, T.M.Klapötke, B.Krumm, H.Nöth, M.Suter, M.Warchhold. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4635 (2000)
170. W.Fraenk, T.M.Klapötke, B.Krumm, P.Mayer, H.Nöth, H.Piotrowski, M.Suter. *J. Fluorine Chem.*, **112**, 73 (2001)
171. G.Kehr, R.Fröhlich, B.Wibbeling, G.Erker. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 258 (2000)
172. M.Kowalewski, B.Krumm, P.Mayer, A.Schulz, A.Villinger. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5319 (2007)
173. J.L.W.Pohlman, F.E.Brinckman. *Z. Naturforsch., B*, **20**, 5 (1965)
174. K.Koppe, V.Bilir, H.-J.Frohn, H.P.A.Mercier, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **46**, 9425 (2007)
175. *Синтезы фторорганических соединений*. Изд-во «ПНМ-Инвест», Москва, 2005. С. 166
176. H.Butler, D.Naumann, W.Tyrra. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 739 (1992)
177. D.Naumann, H.Butler, R.Gnann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **618**, 74 (1992)
178. A.N.Chernega, A.J.Graham, M.L.H.Green, J.Haggitt, J.Lloyd, C.P.Mehnert, N.Metzler, J.Souter. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2293 (1997)
179. J.B.Lambert, S.Z.Zhang, S.M.Ciro. *Organometallics*, **13**, 2430 (1994)
180. Y.X.Chen, M.V.Metz, L.T.Li, C.L.Stern, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6287 (1998)

181. Y.X.Chen, C.L.Stern, S.T.Yang, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12451 (1996)
182. L.T.Li, T.J.Marks. *Organometallics*, **17**, 3996 (1998)
183. L.T.Li, C.L.Stern, T.J.Marks. *Organometallics*, **19**, 3332 (2000)
184. S.A.Cummings, M.Limura, C.J.Harlan, R.J.Kwaan, I.V.Trieu, J.R.Norton, B.M.Bridgewater, F.Jäkle, A.Sundaraman, M.Tilset. *Organometallics*, **25**, 1565 (2006)
185. M.V.Metz, D.J.Schwartz, C.L.Stern, T.J.Marks, P.N.Nickias. *Organometallics*, **21**, 4159 (2002)
186. M.V.Metz, D.J.Schwartz, C.L.Stern, P.N.Nickias, T.J.Marks. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1312 (2000)
187. P.A.Chase, W.E.Piers, B.O.Patrick. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12911 (2000)
188. M.Schulte, F.P.Gabbai. *J. Organomet. Chem.*, **643**, 164 (2002)
189. K.Kohler, W.E.Piers, A.P.Jarvis, S.Xin, Y.Feng, A.M.Bravakis, S.Collins, W.Clegg, G.P.A.Yap, T.B.Marder. *Organometallics*, **17**, 3557 (1998)
190. L.Jia, X.M.Yang, C.Stern, T.J.Marks. *Organometallics*, **13**, 3755 (1994)
191. D.J.Parks, W.E.Piers. *Tetrahedron*, **54**, 15469 (1998)
192. S.L.Stafford, F.G.A.Stone. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6238 (1960)
193. E.J.Stampf, J.D.Odom. *J. Organomet. Chem.*, **108**, 1 (1976)
194. A.Abo-Amer, H.-J.Frohn, C.Steinberg, U.Westphal. *J. Fluorine Chem.*, **127**, 1311 (2006)
195. N.Walker, A.J.Leffler. *Inorg. Chem.*, **13**, 484 (1974)
196. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *J. Organomet. Chem.*, **631**, 54 (2001)
197. O.Alhomaïdan, E.Hollink, D.W.Stephan. *Organometallics*, **26**, 3041 (2007)
198. H.-J.Frohn, N.Y.Adonin, V.V.Bardin, V.F.Starichenko. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2834 (2002)
199. G.J.P.Britovsek, J.Ugolotti, P.Hunt, A.J.P.White. *Chem. Commun.*, 1295 (2006)
200. J.Ugolotti, S.Hellstrom, G.J.P.Britovsek, T.S.Jones, P.Hunt, A.J.P.White. *Dalton Trans.*, 1425 (2007)
201. D.J.Parks, W.E.Piers, M.Parvez, R.Atencio, M.J.Zaworotko. *Organometallics*, **17**, 1369 (1998)
202. A.K.Dash, R.F.Jordan. *Organometallics*, **21**, 777 (2002)
203. D.Vagedes, G.Erker, G.Kehr, K.Bergander, O.Kataeva, R.Fröhlich, S.Grimme, C.Muck-Lichtenfeld. *Dalton Trans.*, 1337 (2003)
204. H.Jacobsen, H.Berke, S.Döring, G.Kehr, G.Erker, R.Fröhlich, O.Meyer. *Organometallics*, **18**, 1724 (1999)
205. W.Fraenk, T.M.Klapötke, B.Krumm, P.Mayer, H.Piotrowski, M.Vogt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 745 (2002)
206. D.C.Bradley, M.B.Hursthouse, M.Motevalli, D.H.Zheng. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1991)
207. D.C.Bradley, I.S.Harding, A.D.Keefe, M.Motevalli, D.H.Zheng. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3931 (1996)
208. P.A.Chase, M.Parvez, W.E.Piers. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **62**, O5181 (2006)
209. G.C.Welch, T.Holtrichter-Roessmann, D.W.Stephan. *Inorg. Chem.*, **47**, 1904 (2008)
210. G.C.Welch, L.Cabrera, P.A.Chase, E.Hollink, J.D.Masuda, P.R.Wei, D.W.Stephan. *Dalton Trans.*, 3407 (2007)
211. G.C.Welch, J.D.Masuda, D.W.Stephan. *Inorg. Chem.*, **45**, 478 (2006)
212. S.Courtenay, D.Walsh, S.Hawkeswood, P.R.Wei, A.K.Das, D.W.Stephan. *Inorg. Chem.*, **46**, 3623 (2007)
213. M.A.Beckett, D.S.Brassington, S.J.Coles, M.B.Hursthouse. *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, 530 (2000)
214. M.A.Beckett, D.S.Brassington, M.E.Light, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1768 (2001)
215. S.Hawkeswood, D.W.Stephan. *Dalton Trans.*, 2182 (2005)
216. D.Bourissou, O.Guerret, F.P.Gabbay, G.Bertrand. *Chem. Rev.*, **100**, 39 (2000)
217. W.A.Herrmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1290 (2002)
218. S.Diez-Gonzalez, S.P.Nolan. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 874 (2007)
219. P.L.Arnold, S.Pearson. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 596 (2007)
220. I.J.B.Lin, C.S.Vasam. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 642 (2007)
221. D.Enders, O.Niemeier, A.Henseler. *Chem. Rev.*, **107**, 5606 (2007)
222. A.D.Phillips, P.P.Power. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **61**, O291 (2005)
223. P.A.Chase, D.W.Stephan. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 7433 (2008)
224. D.Holschumacher, T.Bannenberg, C.G.Hrib, P.G.Jones, M.Tamm. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 7428 (2008)
225. G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **42**, 429 (1989)
226. D.J.Brauer, H.Bürger, F.Dorrenbach, B.Krumm, G.Pawelke, W.Weuter. *J. Organomet. Chem.*, **385**, 161 (1990)
227. A.Ansorge, D.J.Brauer, H.Bürger, F.Dorrenbach, B.Krumm, G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 181 (1991)
228. A.Ansorge, D.J.Brauer, H.Bürger, F.Dorrenbach, B.Krumm, G.Pawelke. *Z. Naturforsch., B*, **47**, 772 (1992)
229. N.Y.Adonin, V.V.Bardin, H.-J.Frohn. In *Proceedings of the 18th International Symposium on Fluorine Chemistry*. Bremen, Germany, 2006. P. 59
230. S.Berger, S.Braun, H.-O.Kalinowski. *¹⁹F-NMR-Spektroskopie*. Bd. 4. Thieme, Stuttgart, 1994
231. H.Nöth, B.Wrackmeyer. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*. Springer-Verlag, Berlin, 1978
232. H.Bürger, M.Grunwald, G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **28**, 183 (1985)
233. D.J.Brauer, H.Bürger, G.Pawelke, W.Weuter, J.Wilke. *J. Organomet. Chem.*, **329**, 293 (1987)
234. T.D.Coyle, S.L.Stafford, F.G.A.Stone. *Spectrochim. Acta*, **17**, 968 (1961)
235. D.J.Brauer, H.Bürger, Y.Chebude, G.Pawelke. *Inorg. Chem.*, **38**, 3972 (1999)
236. J.Geier, G.Pawelke, H.Willner. *Inorg. Chem.*, **45**, 6549 (2006)
237. E.J.Stoebenau, R.F.Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3222 (2003)
238. K.Kohler, W.E.Piers. *Can. J. Chem.*, **76**, 1249 (1998)
239. W.Zhong, Z.Liu, C.Yu, W.Su. *Synlett*, 2888 (2008)
240. C.L.Crawford, M.J.Barnes, R.A.Peterson, W.R.Wilmarth, M.L.Hyder. *J. Organomet. Chem.*, **581**, 194 (1999)
241. D.Donghi, D.Maggioni, T.Beringhelli, G.D'Alfonso. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3606 (2008)
242. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 1853 (2002)
243. V.V.Bardin, S.G.Idemskaya, H.-J.Frohn. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 883 (2002)
244. Б.М.Михайлов, Ю.Н.Бубнов. *Борорганические соединения в органическом синтезе*. Наука, Москва, 1977
245. G.M.Brooke, B.S.Furniss, W.K.R.Musgrave, M.A.Quasem. *Tetrahedron Lett.*, **6**, 2991 (1965)
246. B.Krumm, R.L.Kirchmeier, J.M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **36**, 5222 (1997)
247. H.C.Brown, G.M.Chen, M.P.Jennings, P.V.Ramachandran. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 2052 (1999)
248. P.V.Ramachandran, M.P.Jennings. *Chem. Commun.*, 386 (2002)
249. A.M.Segarra, C.Claver, E.Fernandez. *Chem. Commun.*, 464 (2004)
250. P.V.Ramachandran, M.P.Jennings, H.C.Brown. *Org. Lett.*, **1**, 1399 (1999)
251. H.-J.Frohn, S.Jakobs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 625 (1989)
252. D.Naumann, W.Tyrra. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 47 (1989)
253. H.-J.Frohn, C.Rosbach. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1672 (1993)
254. H.-J.Frohn, S.Jakobs, C.Rosbach. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 729 (1992)
255. D.Naumann, H.Butler, R.Gnann, W.Tyrra. *Inorg. Chem.*, **32**, 861 (1993)
256. H.-J.Frohn, M.Theissen. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 981 (2004)
257. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *Mendeleev Commun.*, **17**, 137 (2007)
258. H.-J.Frohn, K.Schrinner. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1847 (1997)
259. H.-J.Frohn, A.Wenda, U.Flörke. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**, 764 (2008)

260. V.V.Bardin, N.Y.Adonin, H.-J.Frohn. In *Proceedings of the 18th International Symposium on Fluorine Chemistry*. Bremen, Germany, 2006. P. 301
261. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. *Organometallics*, **20**, 4750 (2001)
262. W.Tyrre, D.Naumann. In *Inorganic Chemistry Highlights*. (Eds G.Meyer, D.Naumann, L.Wesemann). Wiley-VCH, Weinheim, 2002, P. 297
263. H.-J.Frohn, V.V.Bardin. In *Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry*. Vol. 965. (Ed. K.K.Laali). American Chemical Society, Washington, DC, 2009. P. 428
264. H.-J.Frohn, M.E.Hirschberg, A.Wenda, V.V.Bardin. *J. Fluorine Chem.*, **129**, 459 (2008)
265. N.Miyaura. *Top. Curr. Chem.*, **219**, 11 (2002)
266. G.A.Molander. *Catalytic Components for Coupling Reactions*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008
267. J.Tsuiji. *Palladium Reagents and Catalysts. New Perspectives for the 21st Century*. Wiley, Chichester, 2004
268. M.Havelková, D.Dvořák, M.Hocek. *Synthesis*, 1704 (2001)
269. M.Havelková, M.Hocek, M.Česnek, D.Dvořák. *Synlett*, 1145 (1999)
270. T.Ooi, Y.Kondo, T.Miura, K.Maruoka. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3951 (1997)
271. T.Thiemann, K.Umeno, D.Ohira, E.Inohae, T.Sawada, S.Mataka. *New J. Chem.*, **23**, 1067 (1999)
272. J.Chen, A.Cammers-Goodwin. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1503 (2003)
273. K.Takimiya, N.Niihara, T.Otsubo. *Synthesis*, 1589 (2005)
274. T.Korenaga, T.Kosaki, R.Fukumura, T.Ema, T.Sakai. *Org. Lett.*, **7**, 4915 (2005)
275. Y.Ie, M.Nitani, Y.Aso. *Chem. Lett.*, **36**, 1326 (2007)
276. T.Korenaga, T.Kosaki, Y.Kawauchi, T.Ema, T.Sakai. *J. Fluorine Chem.*, **127**, 604 (2006)
277. C.Amatore, A.Jutand. In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. Vol. 1. (Ed. E.-i.Negishi). Wiley, New York, 2002. P. 943
278. S.Darses, T.Jeffery, J.L.Brayer, J.P.Demoute, J.P.Genet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **133**, 1095 (1996)
279. S.Darses, J.P.Genet, J.L.Brayer, J.P.Demoute. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4393 (1997)
280. S.Darses, G.Michaud, J.P.Genet. *Eur. J. Org. Chem.*, 1875 (1999)
281. H.-J.Frohn, N.Y.Adonin, V.V.Bardin, V.F.Starichenko. *J. Fluorine Chem.*, **117**, 115 (2002)
282. H.J.Frohn, N.Y.Adonin, V.V.Bardin, V.F.Starichenko. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8111 (2002)
283. R.Singh, C.Czekelius, R.R.Schrock, P.Muller, A.H.Hoveyda. *Organometallics*, **26**, 2528 (2007)
284. G.A.Molander, B.Biolatto. *J. Org. Chem.*, **68**, 4302 (2003)
285. G.A.Molander, B.Biolatto. *Org. Lett.*, **4**, 1867 (2002)
286. F.Blank, C.Janiak. *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 827 (2009)
287. G.Bellachioma, G.Cardaci, E.Foresti, A.Macchioni, P.Sabatino, C.Zuccaccia. *Inorg. Chim. Acta*, **353**, 245 (2003)
288. S.A.Llewellyn, M.L.H.Green, A.R.Cowley. *Dalton Trans.*, 1776 (2006)
289. V.C.Williams, C.Y.Dai, Z.M.Li, S.Collins, W.E.Piers, W.Clegg, M.R.J.Elsegood, T.B.Marder. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3695 (1999)
290. K.D.Conroy, P.G.Hayes, W.E.Piers, M.Parvez. *Organometallics*, **26**, 4464 (2007)
291. C.Herrmann, G.Kehr, R.Fröhlich, G.Erker. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2273 (2008)
292. B.E.Carpenter, W.E.Piers, M.Parvez, G.P.A.Yap, S.J.Rettig. *Can. J. Chem.*, **79**, 857 (2001)
293. A.Al-Fawaz, S.Aldridge, D.L.Coombs, A.A.Dickinson, D.J.Willock, L.L.Ooi, M.E.Light, S.J.Coles, M.B.Hursthouse. *Dalton Trans.*, 4030 (2004)
294. H.A.Kalamarides, S.Iyer, J.Lipian, L.F.Rhodes, C.Day. *Organometallics*, **19**, 3983 (2000)
295. G.K.Barlow, J.D.Boyle, N.A.Cooley, T.Ghaffar, D.F.Wass. *Organometallics*, **19**, 1470 (2000)
296. N.Y.Adonin, S.A.Prikhod'ko, V.V.Bardin, V.N.Parmon. *Mendeleev Commun.*, **19**, 260 (2009)
297. F.Q.Song, S.J.Lancaster, R.D.Cannon, M.Schormann, S.M.Humphrey, C.Zuccaccia, A.Macchioni, M.Bochmann. *Organometallics*, **24**, 1315 (2005)
298. Z.H.Chen, K.Amine. *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1221 (2006)
299. M.Ue, T.Fujii, Z.B.Zhou, M.Takeda, S.Kinoshita. *Solid State Ionics*, **177**, 323 (2006)
300. Z.B.Zhou, H.Matsumoto, K.Tatsumi. *Chem. Lett.*, **33**, 1636 (2004)
301. Z.B.Zhou, H.Matsumoto, K.Tatsumi. *Chem. Lett.*, **33**, 886 (2004)
302. Z.B.Zhou, H.Matsumoto, K.Tatsumi. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 6581 (2004)
303. Z.B.Zhou, M.Takeda, T.Fujii, M.Ue. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A351 (2005)
304. H.Matsumoto, Z.B.Zhou, H.Sakaebe, K.Tatsumi. *Electrochemistry*, **73**, 633 (2005)
305. H.Xue, R.Verma, J.M.Shreeve. *J. Fluorine Chem.*, **127**, 159 (2006)
306. Z.B.Zhou, H.Matsumoto, K.Tatsumi. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 752 (2005)
307. Z.B.Zhou, H.Matsumoto, K.Tatsumi. *ChemPhysChem*, **6**, 1324 (2005)
308. Z.B.Zhou, H.Matsumoto, K.Tatsumi. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 2196 (2006)
309. Z.B.Zhou, M.Takeda, M.Ue. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 471 (2004)

POLYFLUORINATED ORGANIC COMPOUNDS OF BORON

N.Yu.Adonin, V.V.Bardin

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

5, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–8269

N.N.Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

9, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9752

Published data on the polyfluorinated organic compounds of boron of the last 10 years are generalized. The preparation methods, NMR spectra and the reactivities of organoboron compounds containing one or several polyfluorinated organic groups at boron are considered.

Bibliography — 309 references.

Received 20th January 2010