

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

© 2023 г. Л. И. Тулябаева^а, *, Р. Р. Салахутдинов^а, А. Р. Тулябаев^а,
Т. В. Тюмкина^а, М. Ф. Абдуллин^б

^а Институт нефтехимии и катализа РАН – обособленное структурное подразделение
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,
Россия, 450075 Уфа, просп. Октября, 141

^б Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,
Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 71
*e-mail: khusainova_ink@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 26.07.2022 г.

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

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

DOI: 10.31857/S0514749223080069, **EDN:** XUFOQR

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы титана служат эффективными катализаторами многих практически важных химических процессов. Разработаны титан-катализируемые методы образования связей С–М (М–металл) [1–3], С–С, С–О и С–N [4–5], гидрирования непредельных соединений [6], модифицированная реакция Кулинковича [7], циклотримеризации алкинов/алкенов [8], реакция Паусона–Ханда [9], реакция одноэлектронного переноса [10], гидроаминирования алкинов [11], изомеризации олефинов [12, 13]. Использование этих методов позволяет получать широкий спектр продуктов, таких как циклопропиловые спирты и амины, замещенные бензолы, лактоны, пирролидины и пирролы и даже природные соединения [14].

Комплексы титана показали себя также эффективными катализаторами в синтезе органических

соединений бора, которые являются перспективными мономерами для создания новых материалов [15] и лекарственных препаратов [16–18]. Так, например, для построения связи В–С были разработаны методы титан-катализируемые методы гидроборирования [4, 19, 20] и дегидроборилирования алкенов/алкинов [21], в том числе и в нашей лаборатории [22].

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

При этом обнаружено [24], что в условиях Ti-катализируемой реакции α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$

Схема 1

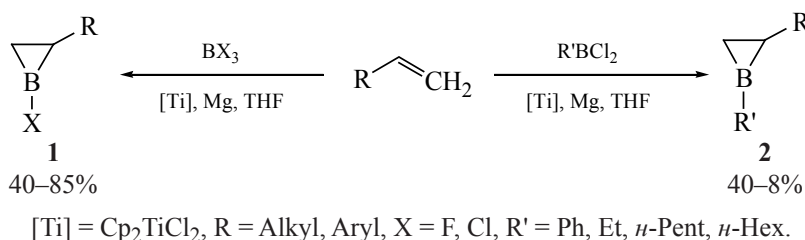
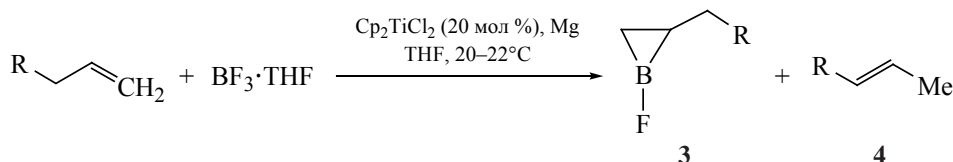


Схема 2



наряду с 1-фтор-2-алкилбориранами **3** образуются продукты изомеризации исходных α -олефинов – алк-2-ены **4** (схема 2).

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

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

С целью развития исследования реакции каталитического циклоборирования непредельных соединений, а также синтеза новых классов циклических борорганических соединений мы расширили арсенал исходных мономеров до напряженных метиленикклоалканов. Мы предпо-

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

В настоящей работе приводятся результаты исследований авторов реакции метиленикклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 в присутствии Mg.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с вышеизложенным первоначально мы изучили реакцию метиленикклодекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии Cr_2TiCl_2 и Mg в разработанных условиях [мономер– $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ – Cr_2TiCl_2 –Mg = 1:4:0.2:0.4, TГФ, 50°C, 6 ч] после ее окончания методом ЯМР ^{11}B и ^{19}F спектроскопии (рис. 1, а, б). В спектре ЯМР ^{11}B зафиксировано два сигнала атома бора: сигнал δ_{B} 0.00 м.д. соответствует исходному $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$, взятого в избытке, а сигнал δ_{B} –0.91 м.д. мы отнесли к продук-

Схема 3

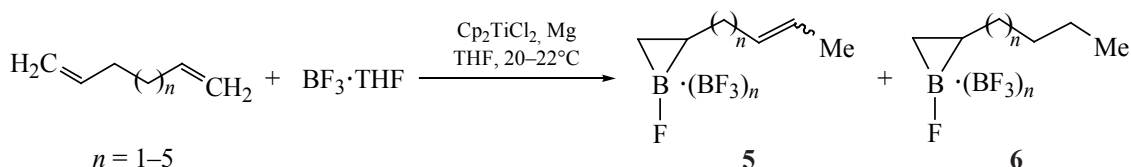
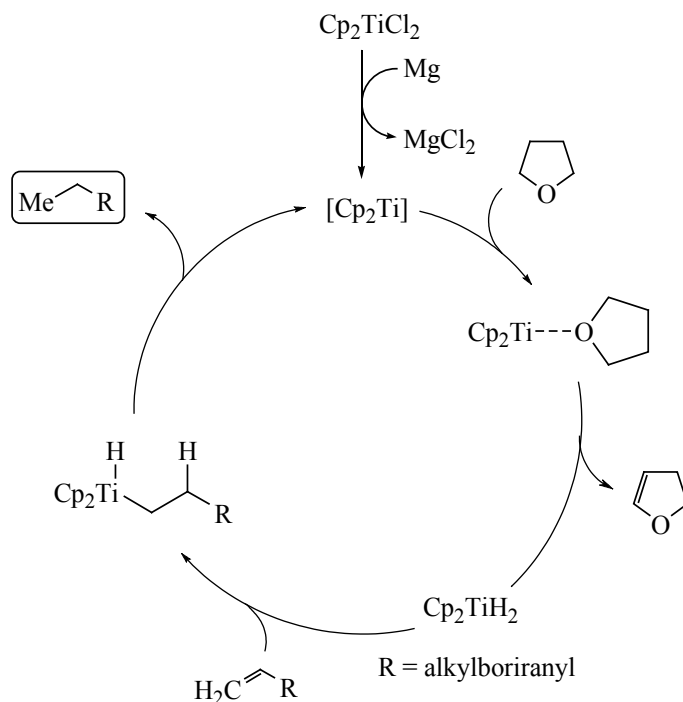


Схема 4



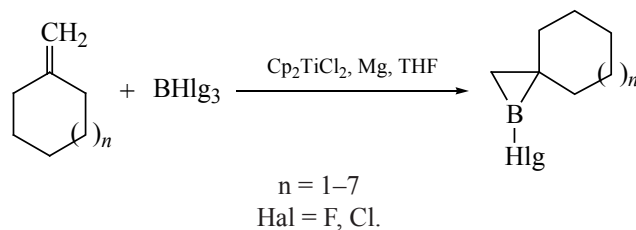
ту реакции – целевому 1-фтор-замещенному спироборирану. Сильнопольный сигнал атома бора ($\delta_B -0.91$ м.д.) свидетельствует о наличии тетракоординированного атома бора, что связано с комплексообразованием спироборирана с молекулой растворителя (ТГФ). Эти выводы были сделаны на основе ранее полученных спектральных данных для 1-фтор-2-алкилбориранов, для которых δ_B проявляется от -1.10 до -1.78 м.д. [24]. Сигнал атома фтора 1-фтор-замещенного спироборирана проявляется при $\delta_F -151.72$ м.д.

В масс-спектре пик молекулярного иона для бораспирана **7** не обнаружен, однако зафиксирован пик фрагментарного иона с m/z 196 (рис. 2), который, как мы полагаем, принадлежит продукту его окисления **8** (схема 6). Вероятно, малостабильный 1-фторзамещенный бораспиран **7** окисляется в кювете с растворителем (ТГФ) до соединения **8**

(схема 6), для которого зафиксирован пик фрагментарного иона с m/z 196 за счет потери группы BF. В литературе известны примеры, когда от борорганической молекулы отщепляется борсодержащий фрагмент вместе с заместителем, например, $B(OH)_2$ или $OB(OH)$ [33].

В спектре ЯМР ^{13}C реакционной смеси зафиксированы ожидаемые сигналы циклоалканового каркаса (δ_C в диапазоне от ~ 15 до 38 м.д.) (рис. 3, *b*). Однако спиробориран **7** является не единственным продуктом реакции, о чем свидетельствует количество сигналов CH_2 -групп в сильнопольной области спектра ЯМР ^{13}C . Кроме того в слабопольной области спектра наблюдаются сигналы sp^2 -гибридизованных атомов углерода при δ_C 126.25, 127.80, 133.47, 135.29 м.д. (рис. 3, *b*). На основании того, что в DEPTQ-эксперименте сигналы δ_C 133.47, 135.29 м.д. не проявляются мы сделали вы-

Схема 5



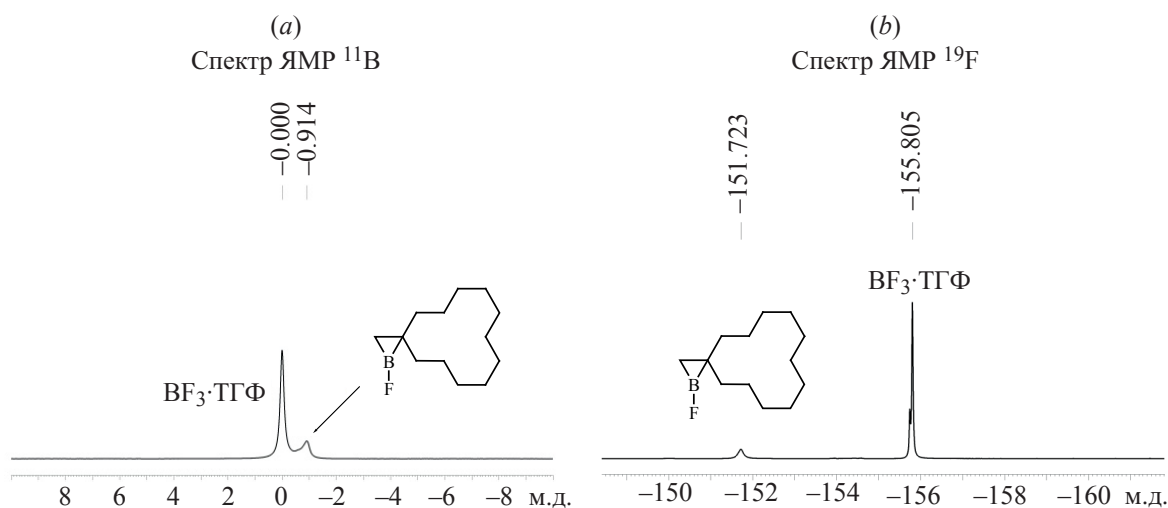


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{11}B (a) и ^{19}F (b) реакционной смеси после взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (CDCl_3 , 298 К)

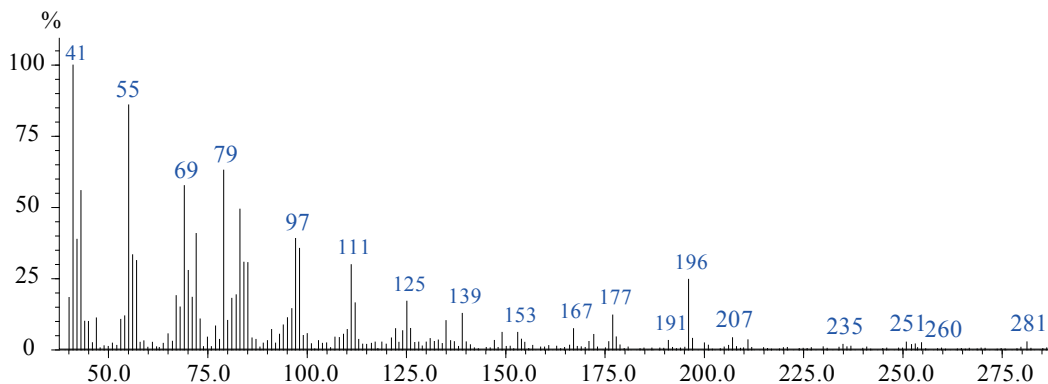


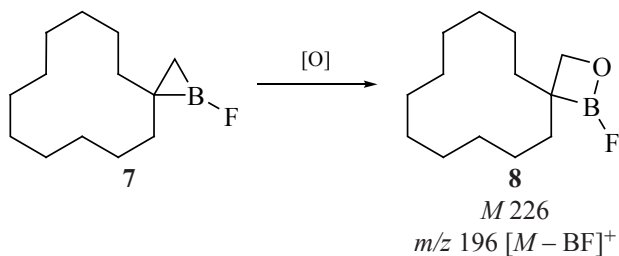
Рис. 2. Масс-спектр для борорганического соединения 8

вод, что они не связаны с протонами и являются четвертичными. Этот же эксперимент DEPTQ позволил обнаружить еще один набор сигналов при δ_{C} 15.08, 23.05 м.д. В спектре ЯМР ^1H (рис. 3, a) им соответствуют сигналы протонов δ_{H} 1.62 и 1.68 м.д., проявляющиеся в виде характеристичных синглетов. Одновременно, в спектре ЯМР ^1H мы наблюдаем еще один набор сигналов δ_{H} 5.11 м.д. ($\tau, =\text{CH}$, J 7.6 Гц) и δ_{H} 5.33 м.д. ($\tau, =\text{CH}$, J

7.6 Гц). Двойной набор сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C указывал на образование двух изомеров.

Отнесения сигналов для каждого из изомеров были предложены на основе данных двумерных гетероядерных экспериментов ЯМР (HSQC, HMBC, рис. 4), которые позволили однозначно идентифицировать второй продукт реакции как 1-метиленициклододец-1-ен. Ключевыми корреляциями в спектре HMBC являются взаимодействия

Схема 6



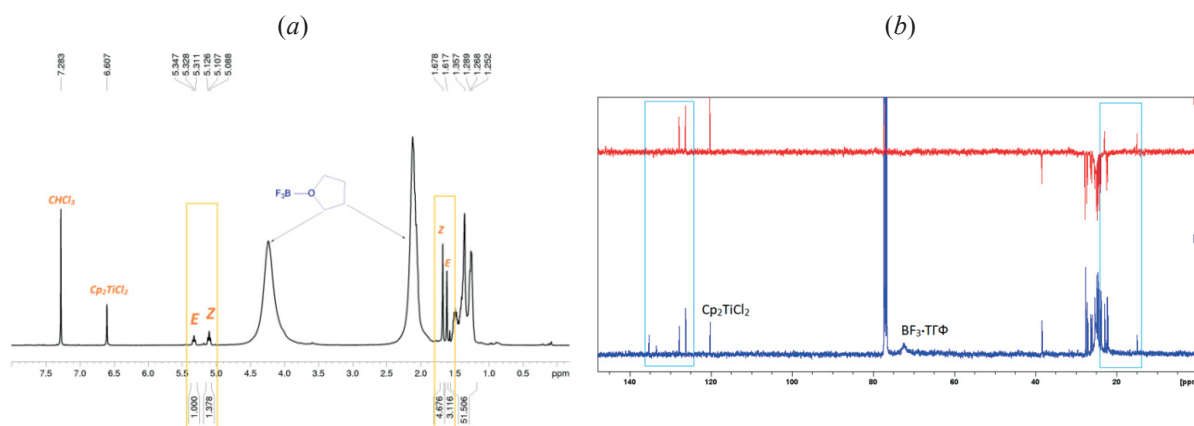


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (a) и ^{13}C (вместе с ^{13}C DEPTQ) (b) реакционной смеси после взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$ (CDCl_3 , 298 K)

протонов δ_{H} 1.62 (a) и 1.68 (b) м.д. с четвертичными атомами углерода при δ_{C} 133.47, 135.29 м.д. и атомами углерода СН-групп δ_{C} 127.80, 126.25 м.д., соответственно.

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

Таким образом, данные одно- (^1H , ^{13}C) и двумерной гомо-(COSY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР позволили идентифицировать продукты Cr_2TiCl_2 -катализируемого взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ как 1-фтор-1-бораспира[2.11]тетрадекан **7** (35–48%) и (Z/E)-1-метилциклододец-1-ен **9** (~50%) (схема 7). (Z/E)-1-Метилциклододец-1-ен **9** образуется в результате изомеризации исходного

метиленициклододекана в условиях каталитической реакции с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ под действием Cr_2TiCl_2 . Аналогичный процесс изомеризации олефинов мы наблюдали в Cr_2TiCl_2 -катализируемых реакциях α -олефинов с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ в условиях реакции циклоборирования [24]. Выход (Z/E)-1-метилциклододец-1-ена **9** был рассчитан методом внутреннего стандарта (ундекана). При интегрировании протонного спектра ЯМР ^1H (рис. 3) мы получили информацию о соотношении продукта циклоборирования **7** и изомеризации (Z/E)-**9**.

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

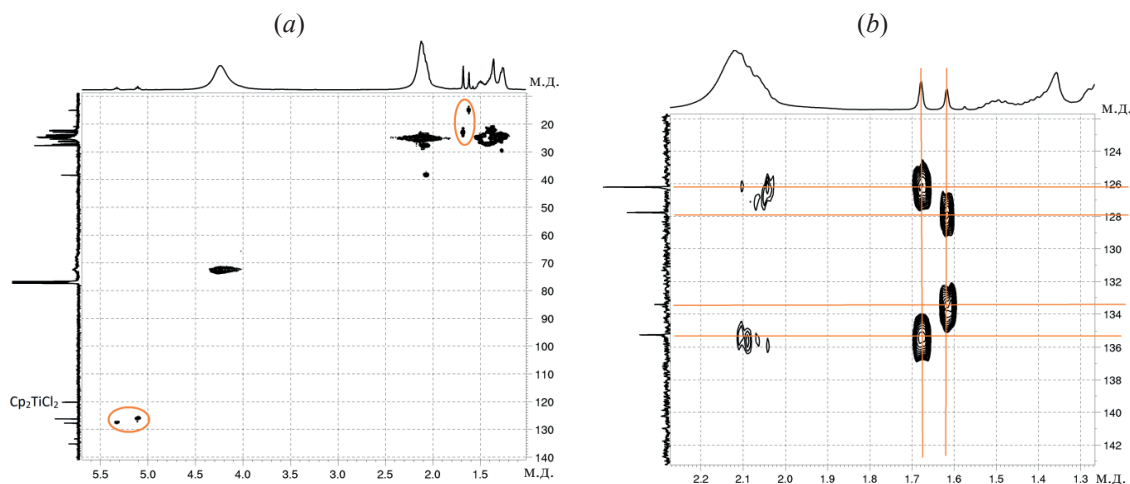


Рис. 4. Эксперименты HSQC (a) и HMBC (b) (фрагмент) реакционной смеси после взаимодействия метиленициклододекана с $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ в присутствии $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2/\text{Mg}$

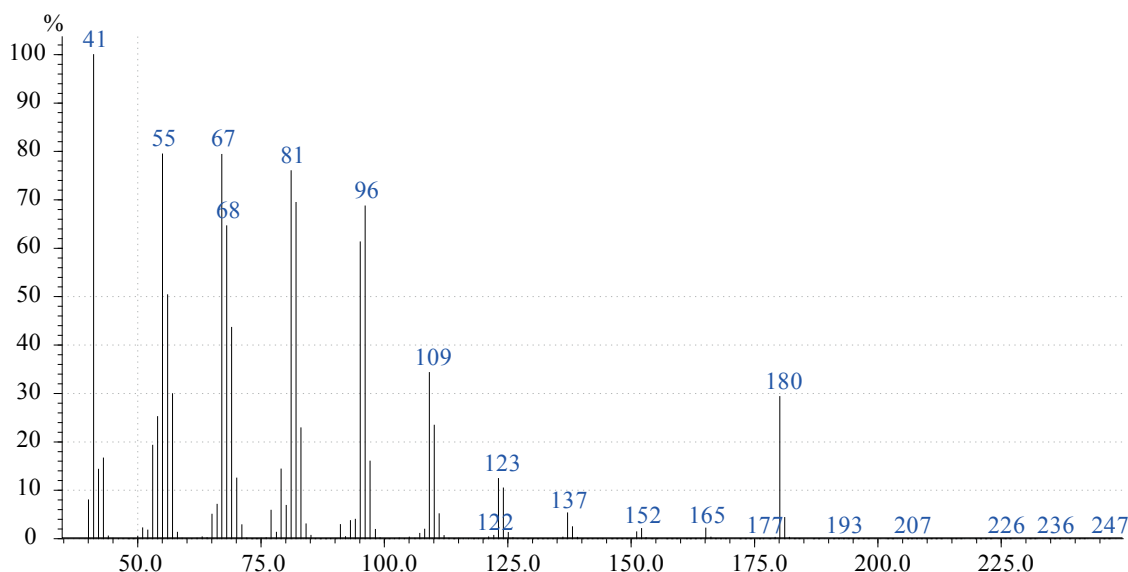


Рис. 5. Масс-спектр 1-метилциклододец-1-ена 9

Z-изомера, которая, в свою очередь, подобного экранирования не испытывает.

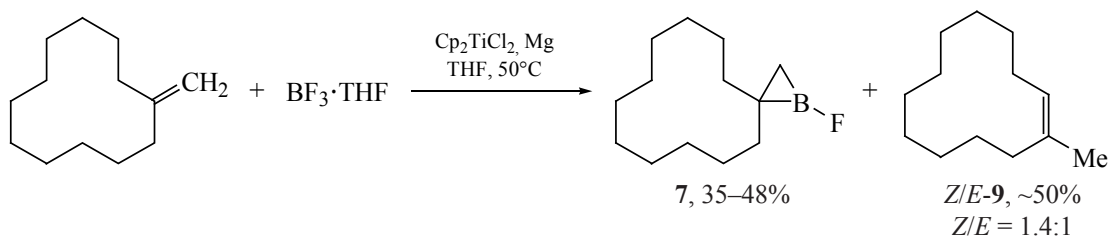
Для подтверждения данного предположения мы провели квантово-химические расчеты (метод GIAO B3LYP/сс-pVDZ, программа GAUSSIAN 09 D.01 [34]) химических сдвигов ЯМР ^{13}C для обоих изомеров, согласно которым химический сдвиг ЯМР ^{13}C метильной группы *E*-изомера составляет 15.7 м.д., а метильной группы *Z*-изомера – 24.8 м.д., что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 6). Полученные нами данные также согласуются с литературными для гомолога с меньшим размером цикла, а именно *Z/E*-1-метилциклооктена [35, 36].

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере сухого аргона. Использовали коммерческие метиленциклогексан, $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ и Cp_2TiCl_2 . Тетрагидрофуран абсолютизировали кипячением над металлическим натрием и использовали свежеперегнанным. Одномерные (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F) и двумерные (COSY, HSQC, HMBC) спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочими частотами 400.13 (^1H), 100.62 (^{13}C), 128.33 (^{11}B), 376.37 (^{19}F) МГц, растворитель – CDCl_3 . При регистрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовали Me_4Si , для спектров ^{11}B – $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, для спектров ^{19}F – CCl_3F . Хроматомасс-спектральный анализ продуктов реакции проводили на приборе Shimadzu GCMS QP2010 Ultra, капиллярная колонка Supelco PTE-5 (60×0.25 мм, газ-носитель – гелий, программируемая температура от 40 до 280°C со скоростью 8 град/мин, энергия ионизации 70 эВ, температура

Схема 7



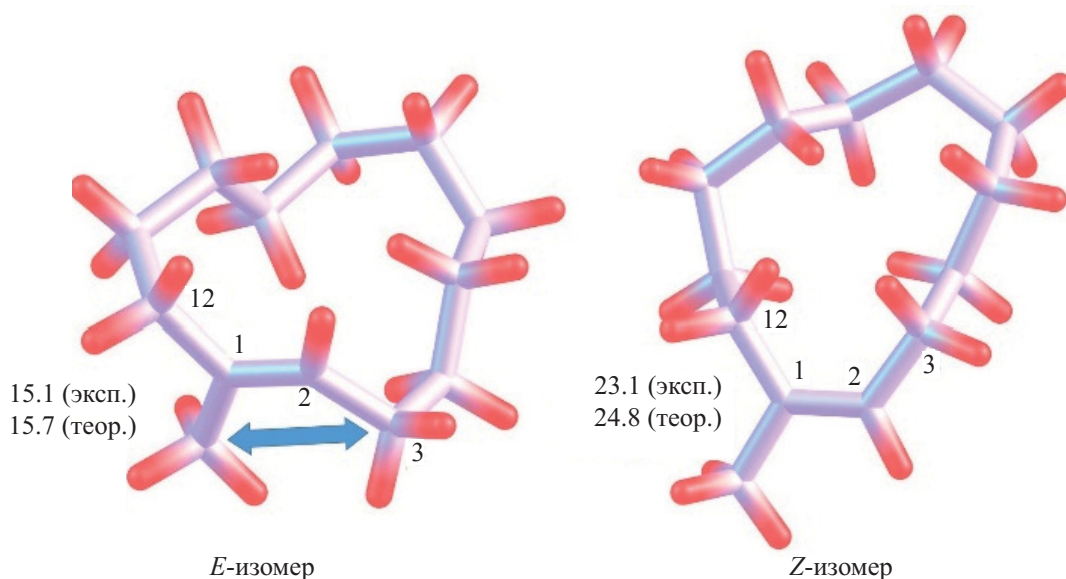


Рис. 6. Структура (*Z/E*)-изомеров 1-метилциклодец-1-ена, оптимизированная методом B3LYP/сс-pVDZ (химические сдвиги ЯМР ^{13}C приведены в м.д.)

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

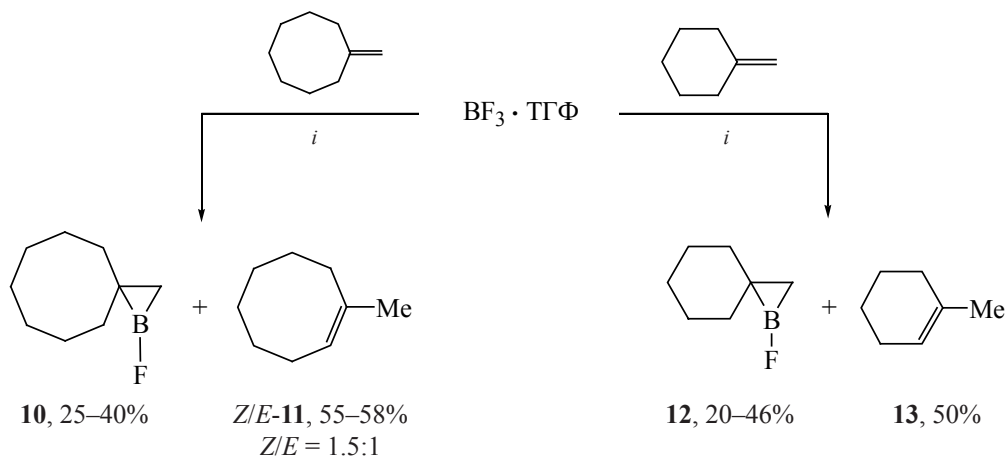
Метиленциклооктан (метиленциклододекан) были синтезированы по реакции циклооктанона (циклододеканона) с реагентом Виттига (метилентрифенилфосфоран CH_2PPh_3), полученным взаимодействием бромида (или йодида) трифенилметилфосфония с BuLi (или *t*-BuOK) в Et_2O по методикам [37, 38]. Спектральные отнесения полученных метиленциклоалканов соответствовали ранее полученным [39, 40].

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C *Z/E*-изомеров соединения **9** рассчитаны с помощью метода GIAO

B3LYP/сс-pVDZ в рамках модели поляризационного континуума PCM (в качестве растворителя был использован хлороформ) с использованием программы GAUSSIAN 09 D.01 [34]. Оптимизация геометрических параметров и расчет матрицы гесс-иана для *Z/E*-изомеров соединения **9** была выполнена в рамках того же квантово-химического подхода. Метод B3LYP/сс-pVDZ был предложен ранее, и его высокая точность в прогнозировании химических сдвигов ЯМР ^{13}C протестирована для широкого ряда органических соединений [41].

Реакция метиленциклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 (общая

Схема 8



Реагенты и условия: *i*, Cr_2TiCl_2 (20 мол %), Mg, ТГФ, 50°C.

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

1-Фтор-1-бораспиро[2.11]тетрадекан (7). Выход 35–48%. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20–1.55 м (18H, 9 CH_2 , циклододекановый фрагмент). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: область ~22–27 (9 CH_2 , циклододекановый фрагмент). Спектр ^{11}B , δ , м.д.: –0.91, 0.00 (BF_3). Спектр ^{19}F , δ , м.д.: –155.80 (BF_3), –151.72. Сигналы атомов углерода и водорода в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H группы $\text{CH}_2\text{--B--C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$, непосредственно связанных с квадрупольным атомом бора или удаленных от него на 2–3 химические связи, не обнаружены в шкале времени ЯМР, что обусловлено спин-спиновым взаимодействием углерод-бор, величиной этого спин-спинового взаимодействия и скоростью квадрупольной релаксации ядер бора ^{11}B при комнатной температуре [42].

(Z/E)-1-Метилциклододец-1-ен (9). Выход ~50%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.20–1.50 м (18H, 9 CH_2), 1.62 с (3H, CH_3), 1.68 с (3H, CH_3), 1.78 м (1H, H^A , $\text{CH}_2\text{C=}$), 1.91 м (1H, H^B , $\text{CH}_2\text{C=}$), 2.06 м (2H, $\text{CH}_2\text{C=}$), 5.11 т (1H, =CH , J 7.6 Гц), 5.33 т (1H, =CH , J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 15.08 (CH_3), 22.29, 22.49, 23.77, 23.05 (CH_3), 24.06, 24.15, 24.66 (4C), 24.86, 24.91, 26.08, 26.34, 27.11, 27.32, 27.71 (2C), 38.38, 38.48, 126.19, 127.76, 133.42, 135.24.

1-Фтор-1-бораспиро[2.7]декан (10). Выход 25–40%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.20–1.72 м (10H, 5 CH_2 , циклооктановый фрагмент). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: область ~24–29 (5 CH_2 циклооктана). Спектр ^{11}B , δ , м.д.: –0.98, 0.00 (BF_3). Спектр ^{19}F , δ , м.д.: –155.78 (BF_3), –151.56 [в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы группы $\text{CH}_2\text{--B--C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$ не обнаружены в шкале времени ЯМР].

(Z/E)-1-Метилциклоокт-1-ен (11). Выход 55–58%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.80–1.57

м (16H), 1.68 с (3H, CH_3), 1.72 с (3H, CH_3), 1.77–2.30 м (8H, 2 $\text{CH}_2\text{C=}$, 2 $\text{CH}_2\text{CH=}$), 5.25 т (1H, =CH , J 7.8 Гц), 5.36 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 18.18 (CH_3), 23.45 (CH_3), 26.17, 26.60 (2C), 27.80, 27.98, 30.08, 30.22, 30, 34, 30.98, 33.48, 36.61, 41.58, 124.00, 127.16, 135.87, 137.01.

1-Фтор-1-бораспиро[2.5]октан (12). Выход 20–46%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.10–1.50 м (6H, 3 CH_2 , циклогексановый фрагмент). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: область ~25–29 (3 CH_2 циклогексана). Спектр ^{11}B , δ , м.д.: –1.01, 0.00 (BF_3). Спектр ^{19}F , δ , м.д.: –155.76 (BF_3), –151.70 [в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы группы $\text{CH}_2\text{--B--C}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)$ не обнаружены в шкале времени ЯМР].

1-Метилциклогекс-1-ен (13). Выход 50%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.00–1.57 м (4H, 2 CH_2), 1.60 с (3H, CH_3), 1.82–2.02 м (4H, $\text{CH}_2\text{C=}$, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 5.24 т (1H, =CH , J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 22.78, 23.41 (CH_3), 25.59, 26.60, 30.02, 123.18, 134.98.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые осуществлено взаимодействие метиленициклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ под действием катализатора Cr_2TiCl_2 и Mg в тетрагидрофуране. Установлено, что в реакции метиленициклоалканов с $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ в условиях реакции циклоборирования наряду с целевыми 1-фторзамещенными спироборакарбоциклами образуются продукты изомеризации исходного мономера – 1-метилциклоалк-1-ены (в случае метиленициклододекана и метиленициклооктана в виде Z/E изомеров).

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, Отделение – Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме государственного задания (FMRS-2022-0075).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тулябаева Лилия Инверовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3159-2868>

Салахутдинов Рустам Ринатович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3631-0708>

Тулябаев Артур Радисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6566-4794>

Тюмкина Татьяна Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8127-9135>

Абдуллин Марат Фаритович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9894-213X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г. *Усп. хим.* **2000**, *69*, 134–149. [Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 121–135.] doi 10.1070/RC2000v069n02ABEH000519
2. Parenty A., Campagne J.-M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1231–1233. doi 10.1016/S0040-4039(01)02402-9
3. Джемилев У.М., Ибрагимов А.Г. *Усп. хим.* **2005**, *74*, 886–903. [Dzhemilev U.M., Ibragimov A.G. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 807–823.] doi 10.1070/RC2005v074n09ABEH001171
4. Davis-Gilbert Z.W., Tonks I.A. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 11522–11528. doi 10.1039/c7dt02319g
5. Beaumier E.P., Pearce A.J., See X.Y., Tonks I.A. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *3*, 16–34. doi 10.1038/s41570-018-0059-x
6. Zhang Y., Liao S., Xu Y., Chen S. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 69–76. doi 10.1016/0022-328X(90)85216-I
7. Kulinkovich O.G., de Meijere A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2789–2834. doi 10.1021/cr980046z
8. Ozerov O.V., Patrick B.O., Ladipo F.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6423–6431. doi 10.1021/ja994543o
9. Blanco-Urgoiti J., Añorbe L., Pérez-Serrano L., Domínguez G., Pérez-Castells J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32–42. doi 10.1039/b300976a
10. Gansäuer A., Hildebrandt S., Michelmann A., Dahmen T., von Laufenberg D., Kube C., Fianu G.D., Flowers R.A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7003–7006. doi 10.1002/anie
11. Pohlki F., Doye S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2305–2308. doi 10.1002/1521-3773(20010618)40:12<2305::aid-anie2305>3.0.co;2-7
12. Yamamoto A. *Organotransition Metal Chemistry*. New York: Wiley, **1986**, 372–374.
13. Isagawa K., Tatsumi K., Kosugi H., Otsuji Yo. *Chem. Lett.* **1977**, 1017–1120. doi 10.1246/cl.1977.1017
14. Manßen M., Schafer L.L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6947–6994. doi 10.1039/d0cs00229a
15. Ji L., Griesbeck S., Marder T.B. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846–863. doi 10.1039/c6sc04245g
16. Тевяшова А.Н., Чудинов М.В. *Усп. хим.* **2021**, *90*, 451–487. [Tevyashova A.N., Chudinov M.V. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 451–487.] doi 10.1070/RCR4977
17. Lesnikowski Z.J. *Expert Opin. Drug Discov.* **2016**, *11*, 569–578. doi 10.1080/17460441.2016.1174687
18. Silva M.P., Saraiva L., Pinto M., Sousa M.E. *Molecules.* **2020**, *25*, 4323. doi 10.3390/molecules25184323
19. He X., Hartwig J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1696–1702. doi 10.1021/ja9516773
20. Lee H.S., Isagawa K., Toyoda H., Otsuji Y. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 673–676. doi 10.1246/cl.1984.673
21. Motry D.H., Smith M.R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6615–6616. doi 10.1021/ja00129a035
22. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Ryazanov K.S., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *898*, 120858. doi 10.1016/j.jorganchem.2019.07.009
23. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *ЖОХ.* **2015**, *51*, 1551–1557. [Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 1517–1523.] doi 10.1134/S1070428015110019
24. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *ЖОХ.* **2016**, *86*, 1046–1049. [Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Dzhemilev U.M. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 1038–1041.] doi 10.1134/S1070363216060335
25. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Popodko N.R., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *873*, 73–77. doi 10.1016/j.jorganchem.2018.08.005
26. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Ryazanov K.S., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *832*, 12–17. doi 10.1016/j.jorganchem.2017.01.009
27. Джемилев У.М., Хусаинова Л.И., Рязанов К.С., Хафизова Л.О. *Изв. АН. Сер. хим.* **2021**, *70*, 1851–1892. [Dzhemilev U.M., Khusainova L.I., Ryazanov K.S., Khafizova L.O. *Russ. Chem. Bull.* **2021**, *70*, 1851–1892.] doi 10.1007/s11172-021-3292-2
28. Khusainova L.I., Khafizova L.O., Tyumkina T.V., Salakhutdinov R.R., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *950*, 121981. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121981
29. Wehrmann R., Klusik H., Berndt A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 369–370. doi 10.1002/anie.198403691
30. Klusik H., Berndt A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 877–878. doi 10.1002/anie.198308771

31. Pues C., Baum G., Massa W., Berndt A. *Z. Naturforsch. B.* **1988**, *43*, 275–279. doi 10.1515/znb-1988-0307
32. Glaser B., Mayer E.P., Nöth H., Rattay W., Wietelmann U. *Z. Naturforsch. B.* **1988**, *43*, 449–456. doi 10.1515/znb-1988-0411
33. Falck J.R., Bondlela M., Venkataraman S.K., Srinivas D. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7148–7150. doi 10.1021/jo015838z
34. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 09*, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
35. Adam W., Stegmann V.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3600–3607. doi 10.1021/ja017017h
36. Shea K.J., Kim, J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3044–3051. doi 10.1021/ja00034a042
37. Fitjer L., Quabeck U. *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 855–864. doi 10.1080/00397918508063883
38. Wittig G., Schoellkopf U. *Org. Synth., Coll.* **1960**, *40*, 66. doi 10.15227/orgsyn.040.0066
39. Barluenga J., Fernandez-Simon J.L., Concellon J.M., Yus M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1988**, *1*, 3339–3343. doi 10.1039/p19880003339
40. Lebel H., Davi M., Díez-González S., Nolan S.P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 144–149. doi 10.1021/jo061781a
41. Xin D., Sader C.A., Chaudhary O., Jones P.-J., Wagner K., Tautermann C.S., Yang Z., Busacca C.A., Saraceno R., Fandrick K.R., Gonnella N.C., Horspool K., Hansen G., Senanayake C.H. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5135–5145. doi 10.1021/acs.joc.7b00321
42. Wrackmeyer B. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 61–203. doi 10.1016/s0066-4103(08)60170-2

Interaction of Methylenecycloalkanes with $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ Catalyzed by Cp_2TiCl_2

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

^a Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre, Russian Academy of Sciences,
prosp. Oktyabrya, 141, Ufa, 450074 Russia

^b Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre, Russian Academy of Sciences,
pospr. Oktyabrya, 71, Ufa, 450054 Russia

*e-mail: khusainova_ink@mail.ru

Received July 13, 2022; revised July 25, 2022; accepted July 26, 2022

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

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