

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АРИЛ(ГАЛОГЕН)БОРАНОВ ИЗ АРИЛ(ФТОР)БОРАТОВ КАЛИЯ

© 2020 г. В. В. Бардин^{а,*}, С. А. Приходько^б, М. М. Шмаков^б,
А. Ю. Шабалин^б, Н. Ю. Адонин^б

^а Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 9, Новосибирск, 630090 Россия

^б Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г. К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: bardin@nioch.nsc.ru

Поступило в Редакцию 13 июня 2019 г.

После доработки 13 июня 2019 г.

Принято к печати 20 июня 2019 г.

Действием хлоридов и бромидов бора и алюминия на арилтрифторбораты калия $K[AgBF_3]$ в мягких условиях получены фторсодержащие арилдигалогенбораны. Аналогично реакцией с $K[(C_6F_5)_2BF_2]$ синтезированы бис(пентафторфенил)галогенбораны. Реакция $K[C_6F_5BF_3]$ с $AlBr_3$ приводит к образованию смеси $C_6F_5BF_2$ и $C_6F_5BCl_2$ из-за быстрого превращения $AlBr_3$ в $AlBrCl_2$. Рассчитаны индуктивные и резонансные параметры групп BCl_2 и BBr_2 .

Ключевые слова: арилдигалогенбораны, арилтрифторбораты, галогениды бора, галогениды алюминия

DOI: 10.31857/S0044460X20010096

Полифторированные арил(галоген)бораны известны с 1963 года, когда впервые были получены $C_6F_5BF_2$ и $C_6F_5BCl_2$ [1, 2]. До конца 90-х годов основные методы их синтеза заключались в замене связи С–металл на связь С–В или на превращение фрагмента BR_2 в BX_2 ($X = F, Cl, Br$). В 2000 году было предложено получать арилдифторбораны реакцией арилтрифторборатов калия с фторсодержащими кислотами Льюиса (BF_3 , AsF_5) в инертном растворителе (CH_2Cl_2 , фторхлоруглероды). Этот способ имеет общий характер и распространяется на алкил-, алкенил- и алкинилдифторбораны. Более полная картина исследований в этой области представлена в обзоре [3].

До недавнего времени генерирование арилдифторборанов в растворах с использованием нефторированных акцепторов фторид аниона было представлено только работами [4, 5]. Действием хлортриметилсилана на соли $K[AgBF_3]$ ($Ag = C_6H_5$, 2- C_6H_4 , 2,6- $C_6Cl_2H_3$, 1-нафтил) в ацетонитриле или ТГФ получили арилдифторбораны, которые,

судя по данным ЯМР ^{11}B , находятся в равновесии с сольватами $AgBF_2L$ [$L = NCMe, O(CH_2CH_2)_2$] [4]. По данным работы [5], из $K[C_6H_5BF_3]$, 18-краун-6 (кат.) и $SiCl_4$ в CH_2Cl_2 образуется $C_6H_5BF_2$, а в $MeCN$ или $MeCN$ –ТГФ – сольват $C_6H_5BCl_2L$. В обоих случаях выходы продуктов не приведены.

Растворы несольватированных арилдифторборанов $C_6F_nH_{5-n}BF_2$ получены нами дефторированием арилтрифторборатов $K[C_6F_nH_{5-n}BF_3]$ в двухфазной системе $[bmim][Al_2Cl_7]$ –гексан [6]. Хотя акцептором фторид аниона был хлоралюминат, образования хлорсодержащих арилборанов не наблюдали. Существенно, что удалось получить не только соединения с фенильной и фторфенильной группами, но и с электроноакцепторными полифторированными арильными группами 4-EtOC $_6F_4$ и C_6F_5 , поскольку такие арилдифторбораны являются гораздо более сильными кислотами Льюиса, чем их углеводородные аналоги. Полученные растворы арилборанов проявили свойства хороших гомогенных катализаторов алкилирования фено-

Схема 1.

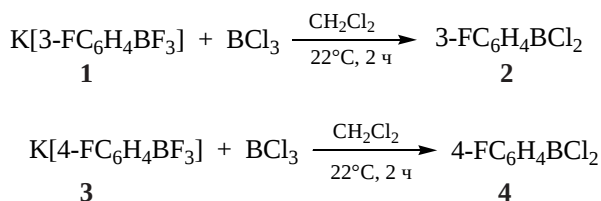
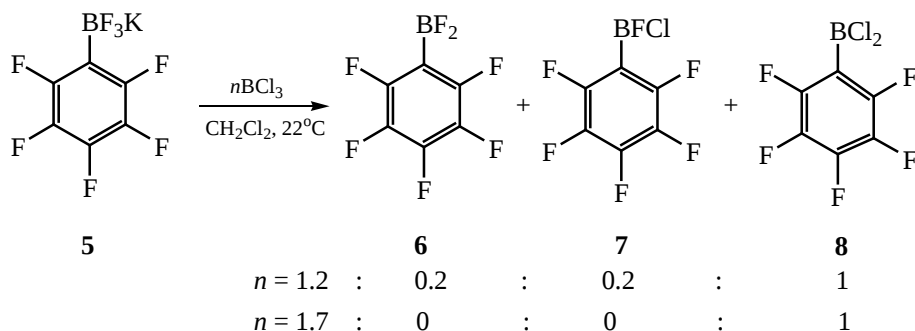


Схема 2.



лов олефинами [6]. Эти результаты открывают перспективы их использования в качестве мягких кислотных катализаторов для селективных превращений полифункциональных соединений.

Для развития этого пути к арил(галоген)боранам мы изучили дефторирование серии легкодоступных арил(фтор)боратов калия некоторыми кислотами Льюиса. В качестве акцепторов фторид аниона использовали хлориды и бромиды бора, алюминия и хлориды кремния.

Ранее мы описали дефторирование $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3]$ и фторсодержащих фенилтрифторборатов калия фторидом бора в CH_2Cl_2 [7]. Хлорид бора является более сильной кислотой Льюиса (pF^- 9.40, 9.60), чем BF_3 (pF^- 8.21) [8, 9]. При действии BCl_3 в CH_2Cl_2 при комнатной температуре 3-фторфенилтрифторборат калия **1** превращается в 3-фторфенилдихлорборан **2**, а фторбораны $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ и $3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BFCl}$ в заметном количестве отсутствуют

(табл. 1, оп. № 1). 4-Фторфенилтрифторборат калия **3** реагирует аналогично и приводит к образованию 4-фторфенилдихлорборана **4** (табл. 1, оп. № 2). Выходы фторфенилборанов в обоих случаях превышают 80% (схема 1).

Пентафторфенилтрифторборат калия **5** реагирует с небольшим избытком BCl_3 в CH_2Cl_2 при комнатной температуре, давая смесь пентафторфенилдифторборана **6**, пентафторфенилфторхлорборана **7** и, преимущественно, пентафторфенилдихлорборана **8** (табл. 1, оп. № 3). При использовании большего избытка BCl_3 фторбораны **6** и **7** практически не образуются (табл. 1, оп. № 4) (схема 2).

В аналогичных условиях из бис(пентафторфенил)дифторбората калия **9** в незначительном количестве образуется бис(пентафторфенил)фторборан **10**, а основным продуктом является бис(пентафторфенил)хлорборан **11** (1:14) (схема 3).

Схема 3.

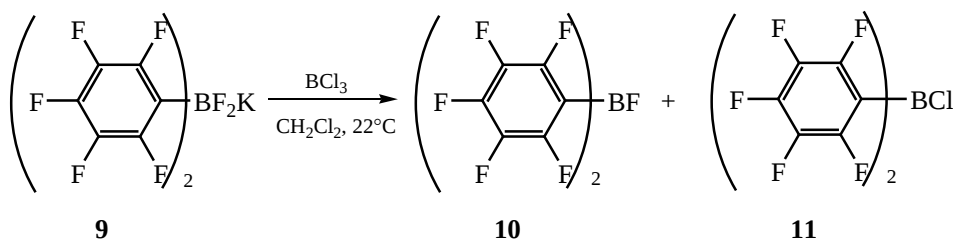


Таблица 1. Параметры реакции $K[ArBF_3]$ с галогенидами бора и алюминия при 22°C

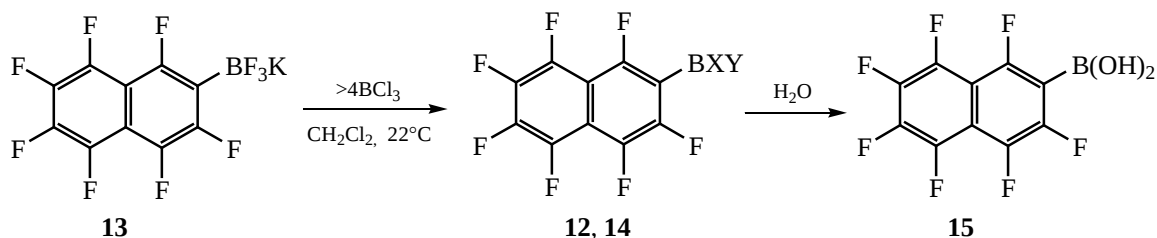
№	Ar (ммоль)	MX_3 (ммоль)	Растворитель (<i>V</i> , мл)	Время, ч	Выход, ммоль ^a		
					ArBF ₂	ArBFX	ArBX ₂
1	3-FC ₆ H ₄ (1.7)	BCl ₃ (2.8)	CH ₂ Cl ₂ (7)	2			1.4
2	4-FC ₆ H ₄ (3.2)	BCl ₃ (4.4)	CH ₂ Cl ₂ (11)	2			2.8
3	C ₆ F ₅ (4.70)	BCl ₃ (5.5)	CH ₂ Cl ₂ (20)	2	0.48	0.54	3.24
4	C ₆ F ₅ (0.9)	BCl ₃ (1.5)	CH ₂ Cl ₂ (4)	3			0.7
5	C ₆ F ₅ (1.15)	BBr ₃ (2.3)	CH ₂ Cl ₂ (5)	2	0.44		0.56
6	C ₆ F ₅ (0.78)	AlCl ₃ (1.4)	CH ₂ Cl ₂ (5)	4	0.41	0.09	0.21
7	C ₆ F ₅ (1.2)	AlCl ₃ (1.8)	Гексан (2)	4			0.3
8	C ₆ F ₅ (1.2)	AlCl ₃ (1.8)	Гексан (2)	24	0.1	0.09	0.4
9	C ₆ F ₅ (0.89)	AlCl ₃ (1.0)	Гексан (3) ^б	7	0.30	0.09	0.19
10	C ₆ F ₅ (0.89)	AlCl ₃ (1.0)	Гексан (3) ^б	14	0.67		
11	3-FC ₆ H ₄ (1.24)	AlBr ₃ (1.36)	Гексан (3)	3	0.78	0.08	0.26
12	3-FC ₆ H ₄ (1.24)	AlBr ₃ (1.36)	Гексан (3) ^б	9	0.78	0.08	0.26
13	3-FC ₆ H ₄ (0.67)	AlBr ₃ (1.70)	Гексан (3)	4			0.50
14	4-FC ₆ H ₄ (0.56)	AlBr ₃ (0.70)	Гексан (2)	4	0.19	0.04	0.22
15	4-FC ₆ H ₄ (0.41)	AlBr ₃ (0.76)	Гексан (2)	4	0.04	0.02	0.29
16	C ₆ F ₅ (0.83)	AlBr ₃ (0.86)	Гексан (3)	3	0.67		
17	C ₆ F ₅ (0.83)	AlBr ₃ (0.86)	Гексан (3)	24	0.67		
18	C ₆ F ₅ (0.83)	AlBr ₃ (0.86)	Гексан (3) ^б	6	0.67		
19	C ₆ F ₅ (0.77)	AlBr ₃ (1.51)	Гексан (3)	3	0.19	0.03	0.28
20	C ₆ F ₅ (0.77)	AlBr ₃ (1.51)	Гексан (3)	24	0.31	0.06	0.05
21	C ₆ F ₅ (1.2)	AlBr ₃ (1.2)	CH ₂ Cl ₂ (10)	2	1.1		
22	C ₆ F ₅ (1.00)	AlBr ₃ (1.8)	CH ₂ Cl ₂ (10)	1	0.84		0.14 ^в
23	C ₆ F ₅ (1.00)	AlBr ₃ (3.4)	CH ₂ Cl ₂ (20)	24			1.0 ^в
24	4-C ₅ NF ₄ (0.57)	BCl ₃ (0.95)	CH ₂ Cl ₂ (2)	5	0.03	0.07	0.40
25	4-C ₅ NF ₄ (0.93)	AlCl ₃ (2.1)	CH ₂ Cl ₂ (3)	5	0.05	0.05	0.80

^a По данным ЯМР ¹⁹F.^б При 60–65°C.^в C₆F₅BCl₂.

Используя большой избыток BCl₃ и увеличив продолжительность реакции до 15 ч, мы попытались получить из гептафторнафтилтрифторбората калия **13** 2-гептафторнафтилдихлорборан **12**. Действительно, этот арилборан был получен с выходом 50%, но содержал заметное количество 2-гептафторнафтилфторхлорборана **14** (2.6:1).

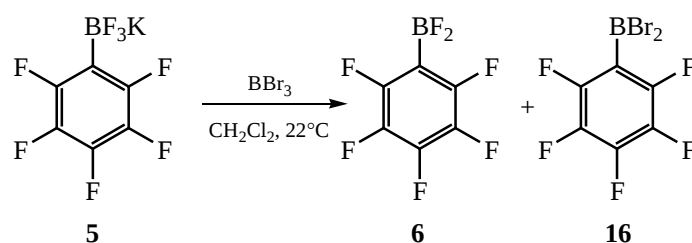
Оба арилдигалогенборана очень чувствительны к влаге и легко образуют 2-гептафторнафтилбороновую кислоту **15** даже при кратковременном воздействии влажного воздуха. Последняя охарактеризована данными спектроскопии ЯМР ¹¹B, ¹⁹F и элементного анализа (схема 4).

Схема 4.



X = Y = Cl (12); X = F, Y = Cl (14).

Схема 5.



Обработка бората **5** двукратным избытком бромида бора в CH_2Cl_2 дала эквимольные количества дифторборана **6** и пентафторфенилдибромборана **16** (табл. 1, оп. № 5) (схема 5).

Галогениды алюминия являются более сильными акцепторами фтора, чем соответствующие галогениды бора. Например, величина сродства к фторид аниону (pF^-) соединений AlCl_3 , AlCl_2F , AlClF_2 и AlF_3 составляет 11.46, 11.50, 11.47 и 11.50 [10]. Действительно, перемешиванием суспензии бората **5** и AlCl_3 в CH_2Cl_2 (22°C , 4 ч) мы получили раствор $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{BFCl}$ и $\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$ в соотно-

шении 4:1:2 (табл. 1, оп. № 6). Реакция в гексане протекает медленнее. Через 4 ч в растворе присутствовал только дихлорборан **8** (выход 25%) (табл. 1, оп. № 7). Дальнейшее перемешивание реакционной суспензии в течение 24 ч привело к увеличению выхода **8** до 33%, образованию дифторборана **6** (8%) и незначительного количества $\text{C}_6\text{F}_5\text{BClF}$ (табл. 1, оп. № 8). Кипячение в гексане (7 ч) повышает конверсию бората **5** до 65% и сопровождается превращением дихлорборана **8** во фторхлорборан **7** и дифторборан **6** (табл. 1, оп. № 9). После 14 ч кипячения последний становится единственным

Схема 6.

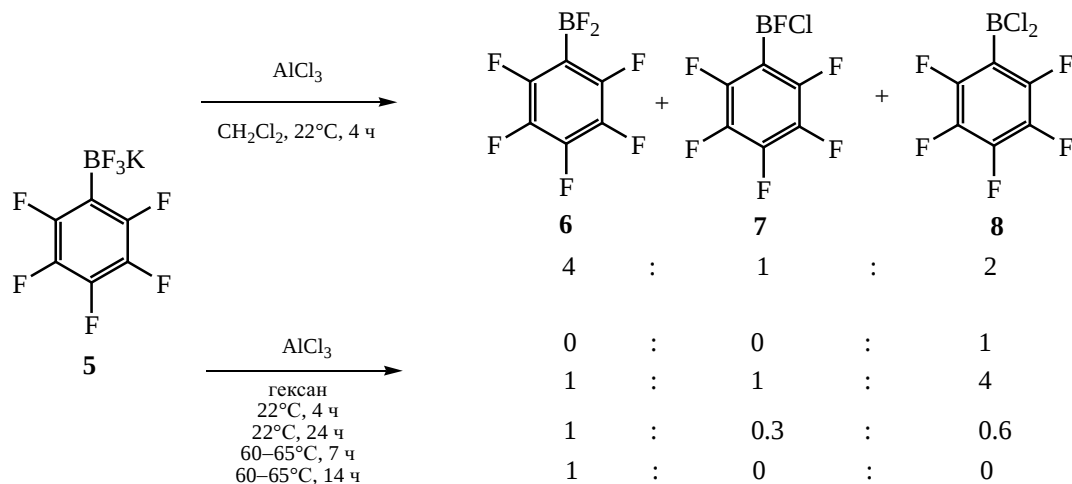
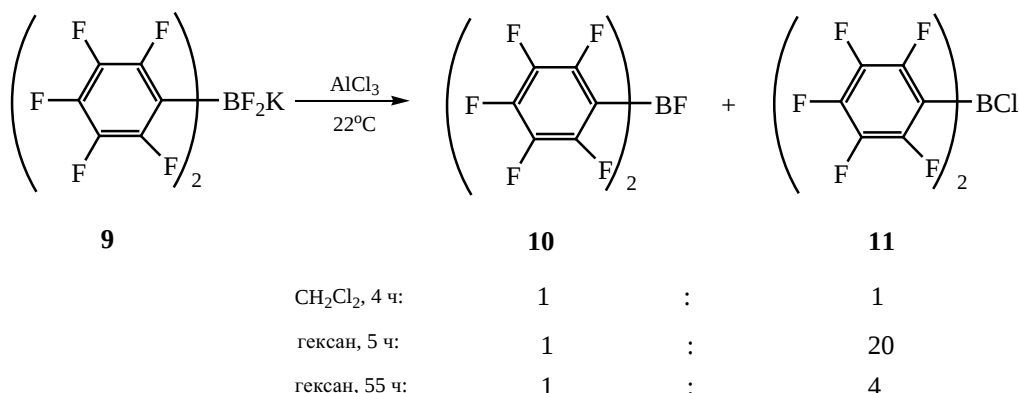


Схема 7.



продуктом реакции (выход 75%) (табл. 1, оп. № 10) (схема 6). Меньшая скорость реакции в гексане по сравнению с таковой в дихлорметане, вероятно, обусловлено низкой растворимостью субстрата и реагента в углеводородах.

Подобное изменение скорости дефторирования наблюдается и при взаимодействии $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ с AlCl_3 в дихлорметане и в гексане. В среде CH_2Cl_2 этот борат при 22°C почти количественно превращается в эквимольную смесь боранов **10** и **11** за 4 ч. В гексане конверсия бората **9** составила 40% через 5 ч, и основным продуктом был хлорборан **11**. Длительное перемешивание (55 ч) гетерогенной смеси увеличило конверсию **9** до 76%, но из-за контакта с влажным воздухом образовалось немного $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}]_2\text{O}$ **17** (схема 7).

Хотя величина сродства к фторид аниону бромид алюминия неизвестна, можно полагать, что она выше, чем у хлорида алюминия. Взаимодействие бората **1** с AlBr_3 (1 экв.) в гексане при комнатной температуре дает 3-фторфенилдиборборан **18** (основной продукт), 3-фторфенилфторбромборан **19** и 3-фторфенилдибромборан **20** (табл. 1, оп. № 11). Нагревание при 60°C в течение 9 ч не привело к изменению количества и состава продуктов (табл. 1, оп. № 12). Под действием избытка AlBr_3

получается только дибромборан **20** (табл. 1, оп. № 13) (схема 8).

Изомерный борат **3** реагирует с AlBr_3 в гексане аналогично. С небольшим избытком бромид алюминия получают примерно равные количества 4-фторфенилдиборборана **21** и 4-фторфенилдибромборана **22** и немного 4-фторфенилфторбромборана **23** (табл. 1, оп. № 14). При двукратном избытке AlBr_3 основным продуктом становится дибромборан **22**, а общее количество фторсодержащих боранов **21** и **23** не превышает 15–17% (табл. 1, оп. № 15) (схема 9).

Реакция бората **5** с AlBr_3 (1 экв.) при 22°C в гексане приводит к образованию $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ с выходом 80% (табл. 1, оп. № 16). Увеличение продолжительности реакции с 4 до 20 ч, как и нагревание при 60 – 65°C в течение 6 ч не привели к арилбромборанам (табл. 1, оп. № 17, 18). Это означает, что образующийся AlBr_2F в этих условиях не обменивает атомы фтора в **6** на бром. При действии на борат **5** 2 экв. AlBr_3 через 3 ч получили дигалогенбораны **6** и **16** в соотношении 1:1.5 и общим выходом 60%. Кроме них в смеси присутствовали небольшие количества пентафторфенилбромфторборана **24** и неидентифицированных соединений (табл. 1, оп. № 19). Более длительное перемешивание при-

Схема 8.

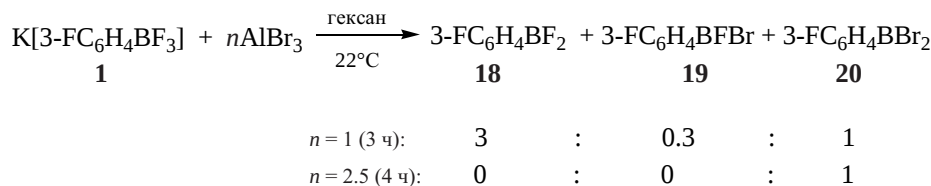


Схема 9.

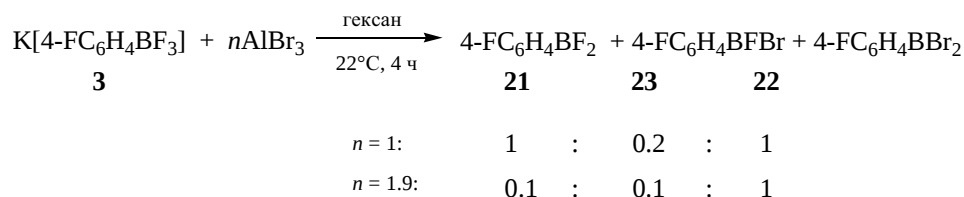
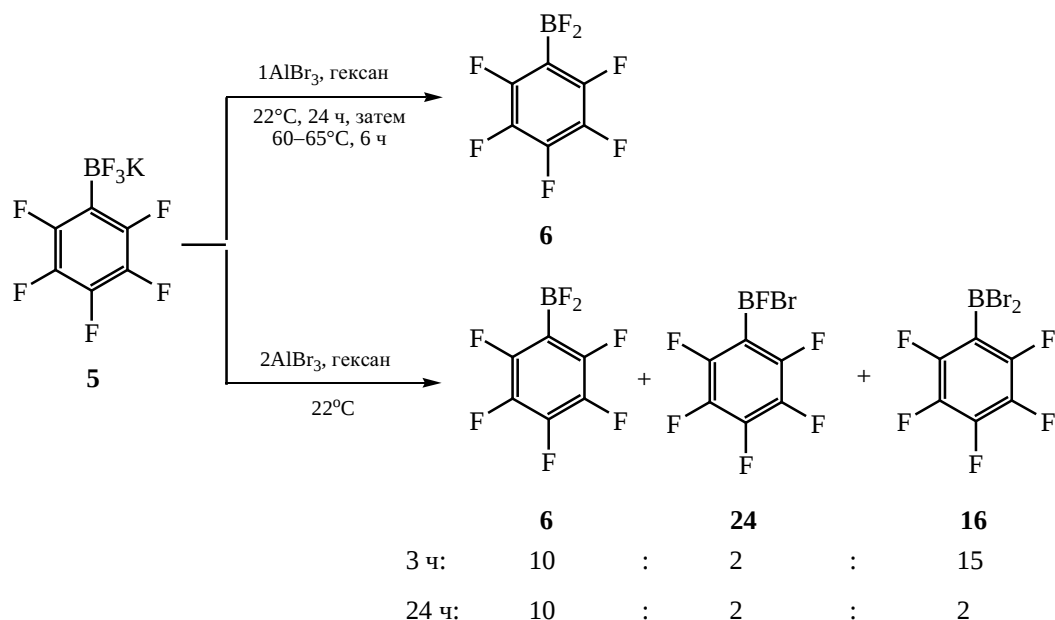


Схема 10.



вело к частичному превращению арилдифторборана **16** в соответствующий арилдифторборан (табл. 1, оп. № 20) (схема 10).

Реакция **5** с AlBr_3 (1 экв.) в CH_2Cl_2 протекает быстрее, чем в гексане, и через 2 ч дифторборан **6** получается с почти количественным выходом (табл. 1, оп. № 21). При использовании 1.8 экв. AlBr_3 , наряду с дифторбораном **6**, неожиданно образовался дихлорборан **8**, а при большем избытке AlBr_3 он оказался единственным продуктом (табл. 1, оп. № 22, 23). Мы предположили, что бромид алюминия превращается в хлорид или бромхлорид, которые и являются причиной появления соединения **8**. Специальным экспериментом установлено, что растворение AlBr_3 (1 экв.) в CH_2Cl_2 (22°C) дает темный раствор, из которого выпадает серый осадок. Через 4 ч образуется 2 экв. CH_2ClBr и в последующие 20 ч изменения состава не происходит. По стехиометрии это соответствует замещению двух атомов брома в AlBr_3 атомами хлора и обра-

зованию AlBrCl_2 , хотя детально природу образующегося осадка не изучали (схема 11).

Тетрафтор-4-пиридилдифторборан **25** имеет наибольшую величину сродства к фторид-аниону среди остальных арилдифторборанов (pF^- 9.08 [11]), и для дефторирования тетрафтор-4-пиридилтрифторборат калия **26** требуется сильный акцептор фторид аниона. Так, этот борат не реагировал с фторидом бора (pF^- 7.88 [11], 8.21 [9]), но под действием AsF_5 (pF^- 10.59 [10]) в CH_2Cl_2 образовывался тетрафтор-4-пиридилдифторборан **25** [12]. Это соединение вместе с тетрафтор-4-пиридилфторхлорбораном **27** получается из бората **26** действием хлоридов бора (pF^- 9.60 [9]) и алюминия (pF^- 11.46 [10]), но основным продуктом является тетрафтор-4-пиридилдихлорборан **28**, выходы которого выше 70% (табл. 1, оп. № 24, 25) (схема 12). В этой связи неожиданной оказалась инертность арилбората **26** к бромидам бора (pF^- 10.24 [9]) и алюминия. Например, он не реагирует

Схема 11.

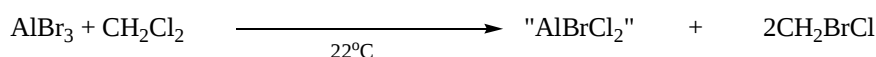
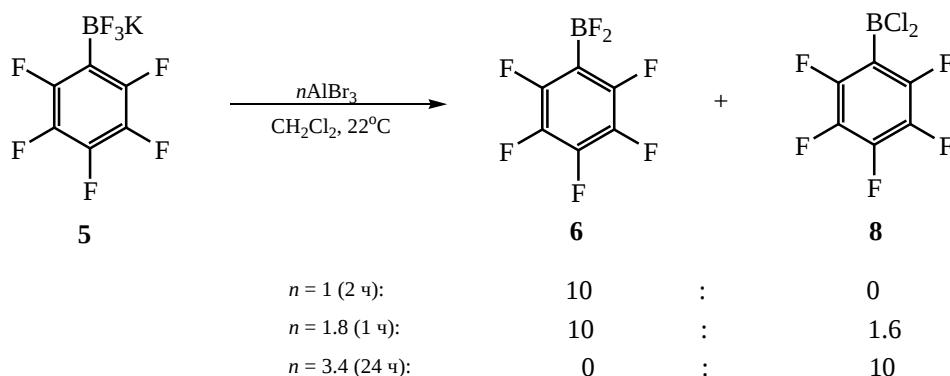
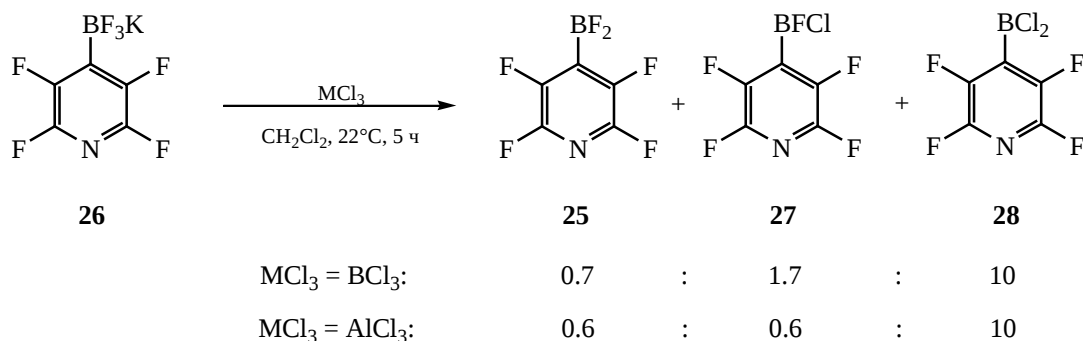


Схема 12.

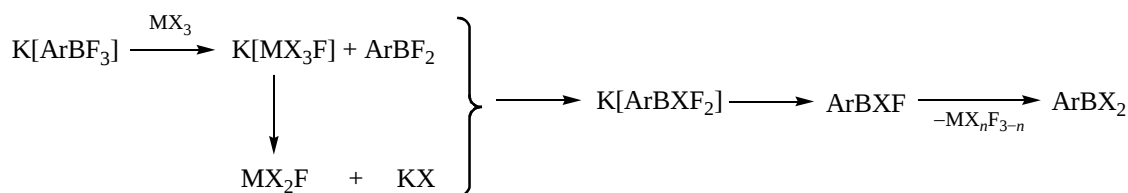


с BBr_3 в CH_2Cl_2 (22°C , 20 ч), с избытком AlBr_3 в гексане (22°C , 96 ч) или с избытком BBr_3 в кипящем 1,2-дихлорэтано (ЯМР ^{11}B и ^{19}F). Причины этого неясны.

Хотя хлориды кремния Me_3SiCl и SiCl_4 успешно дефторируют углеводородные арилтрифторбораты калия [4, 5], они не реагируют с $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ при кипячении в CHCl_3 (слабо координирующий растворитель) в течение 2–3 ч. Это согласуется со значительным различием величин pF^- арилдифторборанов $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ и $\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ ($\Delta\text{pF}^- = 1.74$ [11]).

Взаимодействие арилтрифторборатов калия с галогенидами бора и алюминия можно отобразить схемой 13. Хотя конечным продуктом здесь является ArBX_2 , соотношение боранов ArBF_2 – ArBFX – ArBX_2 зависит от стехиометрии исходных реагентов, растворимости или летучести $\text{MF}_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 0–2$), которые могут удаляться из реакционной среды в виде осадка или газа, и возможного взаимопревращения этих боранов. Известно, что в смеси фенилдигалогенборанов $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2 = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{BFX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) происходит об-

Схема 13.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Таблица 2. Данные спектроскопии ЯМР ^{11}B и ^{19}F для арил(галоген)боранов

Боран	Растворитель	δ_{B} , м. д.	δ_{F} , м. д.			
			BF	2,6-F	4-F ^a	3,5-F
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$	CH_2Cl_2	22.4	–74.0	–128.6	–143.6	–161.1
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ [17]	CH_2Cl_2	22.8	–74.4	–129.0	–143.8	–161.3
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_2$ [6]	Гексан	23.2	–73.0	–128.7	–144.5	–161.7
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$	CH_2Cl_2	53.0		–128.8	–145.3	–161.2
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$	Гексан	54.0		–128.6	–146.1	–161.2
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$ [21]	C_6D_6	52.3		–129.9	–146.6	–162.4
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BCl}_2$ [2]	CCl_4			–128.3	–145.3	–160.7
4- $\text{C}_5\text{NF}_4\text{BCl}_2$	CH_2Cl_2	53.9		–90.7		–132.9
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BBr}_2$	CH_2Cl_2	53.6		–128.8	–146.5	–161.4
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BBr}_2$	Гексан	54.8		–129.0	–147.2	–161.0
$\text{C}_6\text{F}_5\text{BBr}_2$ [21]	C_6D_6	53.3		–130.3	–147.4	–161.9
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$	CH_2Cl_2	43.3		–130.0	–144.7	–161.0
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$ [23]	CDCl_3	43.2	–26	–133	–146	–161
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$	CH_2Cl_2	58.3		–129.0	–144.2	–161.0
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ [2]	–			–129.5	–145.4	–161.3
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ [22]	Толуол- d_8	58.8		–129.6	–144.0	–161.4
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BBr}$ [24]	CDCl_3	61.2				
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BBr}$	Гексан	61.6		–128.9	–145.3	–161.1
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ [17]	CH_2Cl_2	24.5	–91.1		–113.5	
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$	CH_2Cl_2	54.9			–113.8 ^б	
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$ [25]	–	54.3				
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BBr}_2$	Гексан	57.6				–112.6 ^в
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$	CH_2Cl_2	26.2	–92		–105.7	
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ [17]	CH_2Cl_2	24.7	–92.7		–104.0	
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BF}_2$ [6]	Гексан	24.5	–93.6		–104.1	
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$	CH_2Cl_2	54.1			–102.2 ^г	
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$ [25]	–	54.9				
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{BBr}_2$	Гексан	56.7			–101.2 ^д	

^а $^3J_{\text{F}^4\text{F}^3,5} = 19\text{--}20$ Гц.

^б д. д. $^3J_{\text{F}^3\text{H}^2} = 9.0$, $^3J_{\text{F}^3\text{H}^4} = 9.0$, $^4J_{\text{F}^3\text{H}^5} = 5.4$ Гц.

^в т. т. $^3J_{\text{F}^3\text{H}^3,5} = 8.1$, $^4J_{\text{F}^4\text{H}^2,6} = 6.6$ Гц.

^г д. д. $^3J_{\text{F}^3\text{H}^2} = 8.4$, $^3J_{\text{F}^3\text{H}^4} = 8.4$, $^4J_{\text{F}^3\text{H}^5} = 5.2$ Гц.

^д т. т. $^3J_{\text{F}^3\text{H}^3,5} = 7.9$, $^4J_{\text{F}^4\text{H}^2,6} = 6.4$ Гц.

мен атомами галогенов и устанавливается равновесие [13], но сведений о поведении их полифторированных аналогов нет. Другим определяющим фактором является гетерогенность реакционной смеси. Дефторирование проводили в слабо координирующих растворителях (гексан, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан), в которых бораты $K[ArBF_3]$ нерастворимы, и весьма вероятно, что реакция происходит на поверхности твердого соединения.

Продукты дефторирования, арилдигалогенбораны, весьма чувствительны к влаге воздуха, особенно в чистом виде, и легко превращаются в смеси арилбороновых кислот и их ангидридов при экспозиции на воздухе, что сильно затрудняет определение их элементного состава классическим путем. Строение ранее неописанных арилдигалогенборанов устанавливали по данным мультядерной спектроскопии ЯМР, сравнивая их со спектрами известных арилдифторборанов (табл. 2). В спектре ЯМР ^{11}B раствора, полученного из бората **5** и $AlCl_3$ (схема 6), помимо сигналов известных боранов $C_6F_5BF_2$ и $C_6F_5BCl_2$ (табл. 2) присутствует дублет при 38.2 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{BF} = 85.0$ Гц, отнесенный к атому бора пентафторфенилфторхлорборана **7**. Спектр ЯМР ^{19}F этого раствора содержит сигнал группы $BFCI$ при -28.4 (к, $^1J_{BF} = 82.0$ Гц) и сигналы пентафторфенильной группы при -129.2 (м, 2F, $F^{2,6}$), -144.9 (т. т. т, 1F, F^4 , $^3J_{F_4F^{3,5}} = 20.1$, $^4J_{F_4F^{2,6}} = 6.6$ Гц) и -161.1 м. д. (м, 2F, $F^{3,5}$) соответствующей интенсивности. В спектре ЯМР ^{11}B тетрафтор-4-пиридилфторхлорборана **27** присутствует дублет при 37.3 м. д. ($^1J_{BF} = 84.0$ Гц), отвечающий атому бора группы $BFCI$, а сигнал ЯМР ^{19}F атома фтора этой группы регистрируется при -23.6 м. д. Мультиплеты при -91.5 (2F, $F^{2,6}$) и -132.2 м. д. (2F, $F^{3,5}$) соответствуют атомам фтора тетрафторпиридильного кольца. Спектр ЯМР ^{11}B раствора пентафторфенилдигалогенборанов в гексане (схема 10) содержит сигналы боранов **6**, **16** (табл. 2) и пентафторфенилбромфторборана **24** при 39.4 м. д. (д, $^1J_{BF} = 98.0$ Гц). В спектре ЯМР ^{19}F присутствуют сигналы пентафторфенильной группы при -128.0 (м, 2F, $F^{2,6}$), -144.8 (т. т. т, 1F, F^4 , $^3J_{F_4F^{3,5}} = 19.8$, $^4J_{F_4F^{2,6}} = 7.0$, $^6J_{F_4F} = 2.8$ Гц) и -161.0 м. д. (м, 2F, $F^{3,5}$), но слабый и широкий сигнал группы $BBrF$ не проявляется. В обоих случаях сигналы атомов бора и пентафторфенильной груп-

пы расположены между соответствующими сигналами боранов $C_6F_5BF_2$ и $C_6F_5BX_2$ ($X = Cl, Br$) (табл. 2). Строение 4-фторфенилбромфторборана **23** (схема 9) подтверждается наличием дублета ($^1J_{BF} = 100$ Гц) при 42.1 м. д. (ЯМР ^{11}B) и сигналов ЯМР ^{19}F при -37.0 (к, 1F, $BFBBr$, $^1J_{BF} = 100.0$ Гц) и -101.6 м. д. (т. т. д, 1F, F^4 , $^3J_{F_4H^{3,5}} = 8.6$, $^4J_{F_4H^{2,6}} = 5.8$, $^6J_{F_4F} = 3.2$ Гц). В спектре ЯМР 1H , помимо сигналов боранов **21** и **22**, содержатся сигналы борана **23**: дублет дублетов при 7.96 м. д. ($^3J_{H^{3,5}F^4} = 6.0$, $^3J_{H^{3,5}H^2} = 8.1$ Гц) и мультиплет при 7.01 м. д. равной интенсивности. В спектре ЯМР ^{11}B 3-фторфенилбромфторборана **19** наблюдается дублет при 42.4 м. д. ($^1J_{BF} = 100.0$ Гц), в спектре ЯМР ^{19}F присутствует сигнал группы $BFBBr$ при -34.1 м. д. (к, 1F, $BFBBr$, $^1J_{BF} \sim 95.0$ Гц), тогда как атом фтора F^3 резонирует рядом с соответствующими сигналами боранов **20** и **18** ($\delta_F -112.7$ м. д., 1F, т. д, $^3J_{F^3H^{2,4}} = 9.3$, $^4J_{F^3H^5} = 5.8$ Гц). В спектре ЯМР 1H реакционной смеси удалось идентифицировать сигнал атома H^6 при 7.72 м. д. (д, $^3J_{H^6H^5} = 7.2$ Гц), но сигналы остальных атомов водорода соединения **19** перекрываются сигналами боранов **20** и **18**.

Для полноты картины приведем спектральные характеристики известных боранов C_6H_5BFX . Сигнал ЯМР ^{11}B фенилфторхлорборана имеет вид дублета при 41 ($^1J_{BF} = 80 \pm 10$ Гц) [14] или 40.4 м. д. ($^1J_{BF} = 90.0$ Гц) [13]. Соответствующий сигнал атома фтора сильно уширен и находится при -51 [13] или -49.5 м. д. [14]. Дублетный сигнал атома бора в спектре ЯМР ^{11}B фенилбромфторборана расположен при 42.6 м. д. ($^1J_{BF} = 98.0$ Гц), но сигнал ЯМР ^{19}F оказался очень широким и его не удалось зарегистрировать ни в спектре жидкого борана, ни в случае его раствора в метилциклогексане. Позднее это соединение было охарактеризовано параметрами ЯМР ^{11}B (34.2 м. д., д, $^1J_{BF} = 125.0$ Гц) и ^{19}F (-31.5 м. д., уш. с) [14].

Данные по фторфенилдигалоборанам $FC_6H_4BX_2$ ($X = Cl, Br$) позволили рассчитать электронные параметры групп BX_2 по спектрам ЯМР ^{19}F методом Тафта [15]. Полученные значения индуктивных и резонансных констант составляют $\sigma_I = 0.10$ и $\sigma_R^0 = 0.39$ для BCl_2 и $\sigma_I = 0.11$ и $\sigma_R^0 = 0.39$ для BBr_2 . Согласно литературным данным, дихлорборильная группа характеризуется параметрами $\sigma_I = 0.04$ [16] и $\sigma_R^0 = 0.31$ [16] и 0.34 [15]. Для группы BBr_2 величины индуктивных и резонансных констант составляют $\sigma_I = 0.04$ [16] и $\sigma_R^0 = 0.31$ [16] и 0.34 [15].

нансных констант ранее не были определены. Для сравнения, соответствующие значения для заместителя BF_2 равны $\sigma_1 = 0.15$ [17], 0.16 [18], 0.23 , 0.26 [15] и $\sigma_R^0 = 0.22$, 0.28 [15], 0.30 [17]. Несмотря на разброс величин параметров, измеренных разными методами, прослеживаются явные тенденции уменьшения индуктивного эффекта и параллельного усиления резонансного эффекта заместителей BX_2 с заменой $\text{X} = \text{F}$ на $\text{X} = \text{Cl}$ и Br .

В данной работе содержание и выходы ArBX_2 определяли методом ЯМР ^{19}F . Если требуется знать только общую концентрацию арилдигалогенборанов, можно воспользоваться описанным нами ранее методом [6], когда аликвоту раствора ArBX_2 прибавляли к раствору метилпиридина в декане известной концентрации, осадок комплекса отфильтровывали и определяли количество оставшегося основания методом ГЖХ или титрованием кислотой.

Таким образом, разработан удобный метод получения растворов фторсодержащих арилдигалогенборанов и диарилгалогенборанов, которые могут служить гомогенными катализаторами электрофильных реакций, а также предшественниками арилборных, арилбориновых кислот и их производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР записывали на спектрометрах Bruker AVANCE 300 [300.13 (^1H), 282.40 МГц (^{19}F)] и DRX 500 [160.46 МГц (^{11}B)]. Химические сдвиги приведены относительно Me_4Si (^1H), CCl_3F (^{19}F , вторичный стандарт C_6F_6 , $\delta_{\text{F}} -162.9$ м. д.) и BF_3OEt_2 (15%-ный раствор в CDCl_3 , ^{11}B).

Дихлорметан, хлороформ, 1,2-дихлорэтан и гексан перегоняли над P_2O_5 . Me_3SiCl и SiCl_4 перегоняли над CaH_2 . Использовали коммерческие продукты AlCl_3 , AlBr_3 (Acros), BCl_3 и BBr_3 . $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ [19], $\text{K}[2,3,5,6\text{-C}_5\text{NF}_4\text{BF}_3]$ [12], $\text{K}[3\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BF}_3]$, $\text{K}[4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{BF}_3]$ [17], $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ [20] синтезировали известными методами. Арилдигалогенбораны идентифицировали по данным ЯМР (табл. 2). Количественный анализ продуктов в реакционных смесях выполнен методом ЯМР ^{19}F (внутренний стандарт – C_6F_6 или $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$). Все операции проводили в атмосфере сухого аргона.

Дефторирование арилтрифторборатов калия хлоридом (бромидом) бора. К суспензии $\text{K}[\text{ArBF}_3]$ в CH_2Cl_2 прибавляли раствор $0.9\text{--}1.1$ М. BX_3 в CH_2Cl_2 и перемешивали при 22°C . Суспензию центрифугировали и раствор арилдигалогенборанов отделяли декантацией.

3-Фторфенилдихлорборан (2). Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.86 д (1H , H^6 , $^3J_{\text{H}^6\text{H}^5} = 7.4$ Гц), 7.72 д (1H , H^2 , $^3J_{\text{H}^2\text{F}^3} = 9.4$ Гц), 7.41 д. д. д (1H , H^5 , $^3J_{\text{H}^5\text{H}^4} = 7.7$, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^6} = 7.4$, $^4J_{\text{H}^5\text{F}^3} = 5.6$ Гц), 7.29 д. д. д (1H , H^4 , $^3J_{\text{H}^4\text{F}^3} = 9.0$, $^3J_{\text{H}^5\text{H}^4} = 7.7$, $^4J_{\text{H}^4\text{H}^2} = 2.1$ Гц).

4-Фторфенилдихлорборан (4). Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 8.10 д. д (2H , $\text{H}^{2,6}$, $^3J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 7.0$, $^4J_{\text{H}^2\text{F}^4} = 7.0$ Гц), 7.09 д. д (2H , $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{H}^3\text{H}^2} = 7.0$, $^3J_{\text{H}^3\text{F}^4} = 9.0$ Гц).

Дефторирование $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ хлоридом бора. Раствор $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ (0.85 ммоль) и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$ (0.06 ммоль) в CH_2Cl_2 получали из суспензии $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ (433 мг, 1.0 ммоль) в CH_2Cl_2 (6 мл) и 1.1 М. BCl_3 в CH_2Cl_2 (1.2 мл, 1.3 ммоль) после перемешивания 1 ч при 22°C .

Дефторирование $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ хлоридом алюминия. а. К суспензии AlCl_3 (118 мг, 0.88 ммоль) в CH_2Cl_2 (3 мл) прибавляли $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ (375 мг, 0.90 ммоль) и перемешивали 4 ч при 22°C . Суспензию центрифугировали и получали раствор $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$ (0.40 ммоль) и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ (0.43 ммоль) (ЯМР ^{11}B , ^{19}F).

б. Реакцию проводили аналогично, используя AlCl_3 (157 мг, 1.18 ммоль), гексан (4 мл) и $\text{K}[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$ (452 мг, 1.07 ммоль). Через 5 ч раствор содержал $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$ (0.02 ммоль) и $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ (0.39 ммоль). Через 55 ч в смеси присутствовали $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}$ (0.13 ммоль), $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BCl}$ (0.56 ммоль) и соединение **17** (0.07 ммоль) (ЯМР ^{11}B , ^{19}F).

Дефторирование $\text{K}[2\text{-C}_{10}\text{F}_7\text{BF}_3]$ хлоридом бора. Раствор 0.95 М. BCl_3 в CH_2Cl_2 (2 мл, 1.9 ммоль) прибавляли к суспензии $\text{K}[2\text{-C}_{10}\text{F}_7\text{BF}_3]$ (152 мг, 0.42 ммоль) в CH_2Cl_2 (2.5 мл) и перемешивали 15 ч при 22°C . После центрифугирования раствор декантировали и концентрировали при пониженном давлении до ~ 2 мл, получая раствор $2\text{-C}_{10}\text{F}_7\text{BFCl}$ (0.08 ммоль) и $2\text{-C}_{10}\text{F}_7\text{BCl}_2$ (0.21 ммоль) (ЯМР ^{11}B , ^{19}F).

2-Гептафторнафтилдихлорборан (12). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): $\delta_{\text{B}} 53.7$ м. д. Спектр ЯМР ^{19}F

(CH₂Cl₂), δ_F, м. д.: –103.4 д. д (1F, F¹, ⁴J_{F1F8} = 75.0, ⁵J_{F1F4} = 18.0 Гц), –128.8 д. м (1F, F³, ³J_{F3F4} = 14.0 Гц), –142.2 д. д (1F, F⁸, ⁴J_{F1F8} = 75.0, ³J_{F7F8} = 17.0, ⁵J_{F5F8} = 17.0 Гц), –146.2 д. д (1F, F⁵, ⁴J_{F4F5} = 59.0, ³J_{F5F6} = 15.0, ⁵J_{F5F8} = 15.0 Гц), –149.9 д. д (1F, F⁴, ⁴J_{F4F5} = 59.0, ³J_{F3F4} = 18.0, ⁵J_{F1F4} = 18.0 Гц), –150.3 д. д (1F, F⁶, ³J_{F5F6} = 18.0, ³J_{F6F7} = 18.0 Гц), –155.3 д. д (1F, F⁷, ³J_{F6F7} = 18.0, ³J_{F7F8} = 18.0 Гц).

2-Гептафторнафтилфторхлорборан (14).

Спектр ЯМР ¹¹B (CH₂Cl₂): δ_B 36.4 м. д. Спектр ЯМР ¹⁹F (CH₂Cl₂), δ_F, м. д.: –102.8 д. д (1F, F¹, ⁴J_{F1F8} = 74.0, ⁵J_{F1F4} = 20.0 Гц), –129.1 м (1F, F³), –142.2 м (1F, F⁸), –146.5 д. д (1F, F⁵, ⁴J_{F4F5} = 59.0, ³J_{F5F6} = 19.0, ⁵J_{F5F8} = 19.0 Гц), –150.0 д. д (1F, F⁶, ³J_{F5F6} = 20.0, ³J_{F6F7} = 20.0 Гц), –150.6 д. д (1F, F⁴, ⁴J_{F4F5} = 59.0, ³J_{F3F4} = 19.0, ⁵J_{F1F4} = 19.0 Гц), –156.1 д. д (1F, F⁷, ³J_{F6F7} = 20.0, ³J_{F7F8} = 20.0 Гц).

2-Гептафторнафтилбороновая кислота (15).

Полученный ранее раствор нафтилдигалогенборанов в CH₂Cl₂ выдерживали на воздухе в течение 2–3 ч. После испарения растворителя остаток промывали холодным диэтиловым эфиром (1 мл). Выход 80 мг (64%), белое твердое вещество. Спектр ЯМР ¹¹B (Et₂O): δ_B 27.1 м. д. Спектр ЯМР ¹⁹F (Et₂O), δ_F, м. д.: –108.6 д. д (1F, F¹, ⁴J_{F1F8} = 69.4, ⁵J_{F1F4} = 19.5 Гц), –127.6 д. м (1F, F³, ³J_{F3F4} = 18.0 Гц), –144.7 д. д (1F, F⁸, ⁴J_{F1F8} = 69.4, ³J_{F7F8} = 16.5, ⁵J_{F5F8} = 16.5 Гц), –147.1 д. д (1F, F⁵, ⁴J_{F4F5} = 57.4, ³J_{F5F6} = 16.5, ⁵J_{F5F8} = 16.5, ⁴J_{F5F7} = 3.6 Гц), –151.5 д. д. д (1F, F⁴, ⁴J_{F4F5} = 57.4, ³J_{F3F4} = 19.2, ⁵J_{F1F4} = 19.5, ⁵J_{F4F6} = 4.0, ⁶J_{F4F8} = 4.0 Гц), –155.1 д. д (1F, F⁶, ³J_{F5F6} = 16.4, ³J_{F6F7} = 18.0 Гц), –158.0 д. д (1F, F⁷, ³J_{F6F7} = 18.0, ³J_{F7F8} = 16.5 Гц). Найдено, %: C 39.5; H 1.02; F 44.2. C₁₀H₂BF₇O₂. Вычислено, %: C 40.32; H 0.68; F 44.64.

Взаимодействие K[2,3,5,6-C₅NF₄BF₃] с бромидом бора. а. Раствор 1.1 М. BBr₃ в CH₂Cl₂ (1.5 мл, 1.27 ммоль) прибавляли к суспензии K[2,3,5,6-C₅NF₄BF₃] (297 мг, 1.15 ммоль) в CH₂Cl₂ (6 мл) и перемешивали 20 ч при 22°C. В маточной жидкости фторорганические вещества не обнаружены (ЯМР ¹⁹F).

б. Раствор 1.1 М. BBr₃ в CH₂Cl₂ (2 мл, 2.2 ммоль) прибавляли к перемешиваемой суспензии K[2,3,5,6-C₅NF₄BF₃] (262 мг, 1.0 ммоль) в дихлорметане (7 мл) и нагревали, отгоняя растворитель. Остаток кипятили 3 ч. В маточной жидко-

сти фторорганические соединения отсутствовали (ЯМР ¹⁹F). Суспензию обрабатывали 2%-ной HCl, осадок отфильтровывали и высушили на воздухе. Получили 234 мг K[2,3,5,6-C₅NF₄BF₃].

Дефторирование арилтрифторборатов калия хлоридом (бромидом) алюминия. К суспензии галогенида алюминия в растворителе прибавляли арилтрифторборат калия и перемешивали при указанной температуре (табл. 1). Полученную смесь центрифугировали, раствор арилдигалогенборанов декантировали.

3-Фторфенилдибромборан (20). Спектр ЯМР ¹H (гексан), δ, м. д.: 7.98 д (1H, H⁶, ³J_{H6H5} = 7.3 Гц), 7.86 д (1H, H², ³J_{H2F3} = 8.4 Гц), 7.33 м (1H, H⁵), 7.18 д. д. д (1H, H⁴, ³J_{H2F3} = 8.4, ³J_{H4H5} = 8.4, ⁴J_{H2H4} = 2.7 Гц).

4-Фторфенилдибромборан (22). Спектр ЯМР ¹H (CH₂Cl₂), δ, м. д.: 8.24 д. д (2H, H^{2,6}, ³J_{H2H3} = 8.3, ⁴J_{H2F4} = 6.0 Гц), 7.02 д. д (2H, H^{3,5}, ³J_{H2H3} = 8.3, ³J_{H3F4} = 8.3 Гц).

Взаимодействие K[2,3,5,6-C₅NF₄BF₃] с AlBr₃ в гексане. К AlBr₃ (388 мг, 1.4 ммоль) последовательно прибавляли гексан (3 мл) и борат **26** (125 мг, 0.5 ммоль). Полученную суспензию перемешивали 96 ч при 22°C. В маточном растворе фторорганических соединений не обнаружили (ЯМР ¹⁹F). Осадок отфильтровывали, промывали CH₂Cl₂ и сушили на воздухе. Получили исходный борат **26** (115 мг).

Реакция AlBr₃ с дихлорметаном. Темный раствор AlBr₃ (467 мг, 1.75 ммоль) в CH₂Cl₂ (2.0 мл, 56 ммоль) перемешивали 4 ч при 22°C. Серую суспензию центрифугировали. Спектр ЯМР ¹H раствора содержал сигналы CH₂Cl₂ (5.24 м. д.) и CH₂ClBr (5.11 м. д.) (100:18). В течение следующих 20 ч изменений не происходило. Реакционную смесь выливали на лед, органическую фазу сушили MgSO₄ и прибавляли бензол (количественный внутренний стандарт). Выход CH₂ClBr составил 3.5 ммоль (ЯМР ¹H).

Взаимодействие K[C₆F₅BF₃] с ClSiMe₃. Суспензию бората **5** (740 мг, 2.7 ммоль) и ClSiMe₃ (880 мг, 8.0 ммоль) в CHCl₃ (3 мл) кипятили при перемешивании 3 ч. Фторорганических соединений в растворе не найдено (ЯМР ¹⁹F).

Взаимодействие K[C₆F₅BF₃] с SiCl₄. Суспензию бората **5** (740 мг, 2.7 ммоль) и SiCl₄

(1 мл) в CHCl_3 (3 мл) кипятили при перемешивании 2 ч. Фторорганических соединений в растворе не найдено (ЯМР ^{19}F).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН и Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chambers R.D., Chivers T.* // Proc. Chem. Soc. (London). 1963. P. 208. doi 10.1039/PS9630000189
2. *Chambers R.D., Chivers T.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 3933. doi 10.1039/JR9650003933
3. *Адонин Н.Ю., Бардин В.В.* // Усп. хим. 2010. Т. 79. С. 832; *Adonin N.Yu., Bardin V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2010. Vol. 79. P. 757. doi 10.1070/RC2010v079n09ABEH004136
4. *Vedejs E., Chapman R.W., Fields S.C., Lin S., Schrimpf M.R.* // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 3020. doi: 10.1021/jo00115a016
5. *Kim B.J., Matteson D.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. P. 3056. doi 10.1002/anie.200453690
6. *Shmakov M.M., Prikhod'ko S.A., Bardin V.V., Adonin N.Yu.* // Mendeleev Commun. 2018. Vol. 28. P. 369. doi 10.1016/j.mencom.2018.07.009
7. *Frohn H.-J., Bailly F., Bardin V.V.* // Z. anorg. allg. Chem. 2002. Vol. 628. P. 723. doi 10.1002/1521-3749(200205)628:4<3C723::AID-ZAAC723>3.0.CO;2-1
8. *Bessac F., Frenking G.* // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. P. 7990. doi 10.1021/ic034141o
9. *Grant D.J., Dixon D.A., Camaioni D., Potter R.G., Christe K.O.* // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 8811. doi 10.1021/ic901092x
10. *Christe K.O., Dixon D.A., McLemore D., Wilson W.W., Sheehy J.A., Boatz J.A.* // J. Fluorine Chem. 2000. Vol. 101. P. 151. doi 10.1016/S0022-1139(99)00151-7
11. *Abo-Amer A., Frohn H.-J., Steinberg C., Westphal U.* // J. Fluorine Chem. 2006. Vol. 127. P. 1311. doi 10.1016/j.jfluchem.2006.05.008
12. *Abo-Amer A., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Fritzen P., Frohn H.-J., Steinberg C.* // J. Fluorine Chem. 2004. Vol. 125. P. 1771. doi 10.1016/j.fluchem.2004.09.011
13. *Krishnamurthy S.S., Lappert M.F., Pedley J.B.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. P. 1214. doi 10.1039/DT9750001214
14. *Haubold W., Weidlein J.* // Z. anorg. allg. Chem. 1976. Bd 420. S. 251. doi 10.1002/zaac.19764200309
15. *Hansch C., Leo A., Taft R.W.* // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. P. 165. doi 10.1021/cr00002a004
16. *Bromilow J., Brownlee R.T.C., Lopez V.O., Taft R.W.* // J. Org. Chem. 1979. Vol. 44. P. 4766. doi 10.1021/jo00394a005
17. *Frohn H.-J., Franke H., Fritzen P., Bardin V.V.* // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 598. P. 127. doi 10.1016/S0022-328X(99)00690-7
18. *Brownlee R.T.C., Taft R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. P. 7007. doi 10.1021/ja00727a001
19. *Adonin N.Yu., Babushkin D.E., Parmon V.N., Bardin V.V., Kostin G.A., Mashukov V.I., Frohn H.-J.* // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. P. 5920. doi 10.1016/j.tet.2008.04.043
20. *Adonin N.Yu., Bardin V.V., Frohn H.-J.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2008. Vol. 73. P. 1681. doi 10.1135/cccc20081681
21. *Sundaraman A., Jäkle F.* // J. Organomet. Chem. 2003. Vol. 681. P. 134. doi 10.1016/S0022-328X(03)00588-6
22. *Tian J., Wang S., Feng Y., Li J., Collins S.* // J. Mol. Catal. (A). 1999. Vol. 144. P. 137. doi 10.1016/S1381-1169(98)00341-0
23. *Bamford K.L., Chitnis S.S., Qu Z.-W., Stephan D.W.* // Chem. Eur. J. 2018. Vol. 24. P. 16014. doi 10.1002/chem.201804705
24. *Duchteau R., Lancaster S.J., Thornton-Pett M., Bochmann M.* // Organometallics. 1997. Vol. 16. P. 4995. doi 10.1021/om970433j
25. *Nöth H., Wrackmeyer B.* Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds. Berlin: Springer, 1978. P. 129.

Synthesis of Fluorine-Containing Aryl(halo)boranes from Potassium Aryl(fluoro)borates

V. V. Bardin^{a,*}, S. A. Prikhod'ko^b, M. M. Shmakov^b, A. Yu. Shabalin^b, and N. Yu. Adonin^b

^a N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrentieva 9, Novosibirsk, 630090 Russia

^b Federal Research Center "G.K. Boreskov Institute of Catalysis,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: bardin@nioch.nsc.ru

Received June 13, 2019; revised June 13, 2019; accepted June 20, 2019

The action of boron and aluminum halides (chlorides and bromides) on potassium aryltrifluoroborates $K[ArBF_3]$ under mild conditions yielded fluorine-containing aryldihaloboranes. Similar reaction with $K[(C_6F_5)_2BF_2]$ furnished bis(pentafluorophenyl)haloboranes. The reaction of $K[C_6F_5BF_3]$ with $AlBr_3$ led to the formation of a mixture of $C_6F_5BF_2$ and $C_6F_5BCl_2$ due to the rapid conversion of $AlBr_3$ to $AlBrCl_2$. The inductive and resonance parameters of the BCl_2 and BBr_2 groups were calculated.

Keywords: aryldihaloboranes, aryltrifluoroborates, boron halides, aluminum halides