

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИАРИЛБОРАНОВ ТЕРМОЛИЗОМ ТЕТРААРИЛБОРАТОВ АЛКИЛАММОНИЯ

© 2024 г. В. В. Бардин^{1,*}, И. К. Шундрин¹

¹ Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия
*e-mail: bardin@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 15 мая 2024 г.

После доработки 10 июня 2024 г.

Принято к печати 14 июня 2024 г.

Методом термогравиметрии исследовано разложение тетраарилборатов алкиламмония. Предложен метод синтеза триарилборанов нагреванием соответствующих тетраарилборатов триметиламмония при 140–190°C.

Ключевые слова: триарилбораны, тетраарилбораты, термолиз, термогравиметрия, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S0044460X24030139, **EDN:** FYDKNZ

ВВЕДЕНИЕ

Триарилбораны широко применяются в органическом синтезе [1]. Методы их получения довольно разнообразны [2, 3], но основным способом является замещение галогена или алкокси(арилокси) группы в боранах BX_3 ($X = F, Cl, Br, OAlk, OAr$) или в аддуктах $BF_3 \cdot OAlk_2$ действием ариллития или галогенида арилмагния. Этот метод пригоден для наработки десятков или сотен граммов BAr_3 , но неудобен для получения меньших количеств, так как высококипящий твердый продукт выделяют перегонкой при пониженном давлении в атмосфере инертного газа во избежание окисления в $Ar_nB(OAr)_{3-n}$. Имея интерес к синтезу триарилборанов в малых количествах, мы обратили внимание на термолиз бората $[Me_3NH][B(C_6H_5)_4]$ **1** при 200°C, в результате которого образуются трифенилборан, бензол и триметиламин [4]. Отмечено, что соли $[NH_4][B(C_6H_5)_4]$ и $[Me_4N][B(C_6H_5)_4]$ разлагаются при 240 и 340°C соответственно, но продукты термолиза не указаны. В работах [5, 6] описано образование $B(C_6H_5)_3$ из $[NH_4][B(C_6H_5)_4]$, но без экспериментальных деталей. Синтез $B(C_6H_5)_3$ из бората **1** повторен в работах [7, 8]. Несмотря

на простоту метода, трифенилборан является единственным представителем семейства BAr_3 , полученным этим способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки синтетического потенциала метода и области его применения, мы провели термогравиметрическое исследование процесса термолиза тетраарилборатов алкиламмония $[Alk_nNH_{4-n}][BAr_4]$.

Оба иона, входящих в состав исследуемых веществ, состоят из органических фрагментов, и процесс может быть инициирован термическим распадом катиона или аниона. Например, термолиз солей $K[R_FBF_3]$ ($R_F = C_3F_7, C_6F_{13}, C_6F_5$) начинается при температуре выше 300°C [9], соответствующие соли 4-фторфенилдиазония $[4-FC_6H_4N_2][R_FBF_3]$ разлагаются при 140–160°C, т. е. в том же интервале, что $[4-FC_6H_4N_2][BF_4]$ [10]. Термогравиметрический анализ $M[B(C_6H_5)_4]$ ($M = K, Rb, Cs$) показал, что разложение этих солей на воздухе начинается при 265, 240 и 210°C и протекает в узком интервале температур (20–30°C), давая бораты MBO_2 . Потеря массы составляет 77, 68 и 61%, что соответствует полному выгоранию органической части боратов [11].

Для определения зависимости температуры начала термолитиза солей $[Q][BAr_4]$ от природы катиона мы синтезировали тетрафенилбораты триметиламмония (1), аммония (2), метиламмония (3), диметиламмония (4), тетраметиламмония (5) и тетрабутиламмония (6) (схема 1). В отличие от триарилборанов, соли аммония $[Q][BAr_4]$ ($Q = Alk_nNH_{4-n}$) легко получают арилированием тригалогеноборанов BX_3 , аддуктов $BX_3 \cdot OEt_2$ ($X = F, Cl$) или тетрафторбората натрия действием ариллития или галогенида арилмагния, осаждаются при смешивании раствора промежуточного продукта $M[BAr_4]$ с водным раствором $[Q]X$ и устойчивы к окислению на воздухе [3]. Некоторые соли получали из коммерчески доступных натриевых солей.

Принимая во внимание возможное окисление целевых продуктов, триарилборанов, термогравиметрические исследования проводили в токе гелия (табл. 1). Установлено, что картина термолитиза тетрафенилборатов тетраалкиламмония 5 и 6 похожа на таковую для $K[B(C_6H_5)_4]$ [11]. Для обоих соединений процесс происходит с выделением тепла при нагреве выше $250^\circ C$ и заканчивается около $350^\circ C$ потерей 72% массы. Дальнейший нагрев до $360\text{--}400^\circ C$ ведет к испарению остатка. По-видимому, при разложении удаляются не только легкокипящие продукты, но и трифенилборан (т. кип. $190^\circ C$ при 16 торр).

Замена метильных групп в катионе 1–3 атомами водорода существенно понижает термостабильность тетрафенилборатов. В термограммах соединений $[Q][B(C_6H_5)_4]$ ($Q = Me_3NH, Me_2NH_2$) наблюдаются две стадии потери массы, первая из которых идет с поглощением тепла и отвечает элиминированию бензола и триметиламина (диметиламина), а вторая – постепенному испарению $B(C_6H_5)_3$. Аналогично

происходит разложение соединения 3, но разделение на стадии хуже, а кривая ДСК показывает наличие перекрывающихся экзо- и эндоэффектов, что вероятно указывает на близкие температуры плавления и разложения соли. Борат 2 начинает разлагаться при более высокой температуре и быстро теряет около 90% массы. Как и при термолитизе соединения 3, эндоэффекту предшествует близко расположенный экзоэффект. Следует отметить, что данные термоанализа солей 2 и 3, полученные на воздухе [11], отличаются от наших. По данным работы [11], $[NH_4][B(C_6H_5)_4]$ начинает возгоняться при $130^\circ C$, теряя 65–70% массы при $180\text{--}190^\circ C$, а конечным продуктом является B_2O_3 . Авторы работы [12] в целом подтвердили такое протекание термолитиза, но объяснили его не возгонкой 2, а его разложением до бензола и аддукта $NH_3B(C_6H_5)_3$, который затем реагирует с кислородом. Сомнения в правильности интерпретации вызывает факт, что $NH_3B(C_6H_5)_3$ устойчив на воздухе и плавится без разложения при $212^\circ C$ [2].

Дальнейшие исследования проводили с триметиламмониевыми солями тетракис(2-толил)бората (7), тетракис(3-толил)бората (8), тетракис(4-толил)бората (9), тетракис(2,4-ксилил)бората (10), тетракис(2,5-ксилил)бората (11), тетракис(4-фторфенил)бората (12), тетракис(4-бромфенил)бората (13), тетракис(4-трифторметилфенил)бората (14) и тетракис(пентафторфенил)бората (15), синтез которых представлен на схеме 2.

Замена атомов водорода в фенильных группах боратов триметиламмония на одну или две метильных группы не оказывает заметного влияния на характер термограмм по сравнению с таковой для соединения 1. Разложение соединений 7–11

Схема 1.

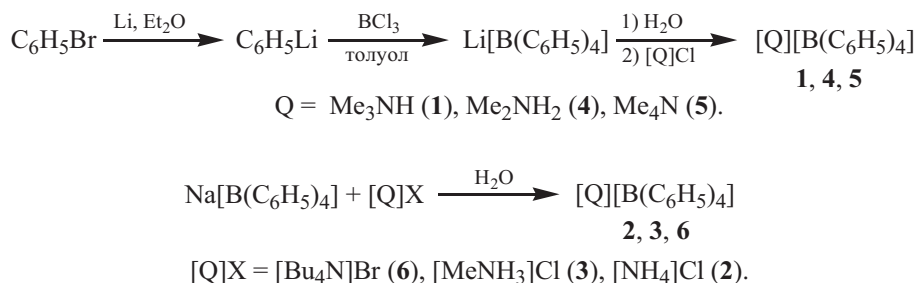


Таблица 1. Данные термоанализа соединений 1–18.

Соединение	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}^a$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}^b$	Потеря массы, %	
			$\Delta m_{\text{эксп}}$	$\Delta m_{\text{теор}}$
[Bu ₄ N][B(C ₆ H ₅) ₄] (6)	296	353	72	57
[Me ₄ N][B(C ₆ H ₅) ₄] (5)	255	350	72	39
[Me ₃ NH][B(C ₆ H ₅) ₄] (1)	158	168	47	36
[Me ₂ NH ₂][B(C ₆ H ₅) ₄] (4)	152	160	28	34
[MeNH ₃][B(C ₆ H ₅) ₄] (3)	146	179	28	31
[NH ₄][B(C ₆ H ₅) ₄] (2)	190	220	88	28
[Me ₃ NH][B(2-C ₆ H ₄ CH ₃) ₄] (7)	146	156	37	35
[Me ₃ NH][B(3-C ₆ H ₄ CH ₃) ₄] (8)	127	144	38	35
[Me ₃ NH][B(4-C ₆ H ₄ CH ₃) ₄] (9)	98	123	32	35
[Me ₃ NH][B(2,4-C ₆ Me ₂ H ₃) ₄] (10)	132	137	40	34
[Me ₃ NH][B(2,5-C ₆ Me ₂ H ₄) ₄] (11)	148	177	53	34
[Me ₃ NH][B(4-C ₆ H ₄ F) ₄] (12)	120	157	45	34
[Me ₃ NH][B(4-C ₆ H ₄ CF ₃) ₃] (14)	146	172	50	32
[Me ₃ NH][B(4-C ₆ H ₄ Br) ₄] (13)	177	187	37	31
[Me ₃ NH][B(C ₆ F ₅) ₄] (15)	269	305	66	31 ^в
[Me ₃ NH][C ₄ H ₉ B(C ₆ H ₅) ₃] (16)	113	130	30	33 ^г , 26 ^д
[Me ₃ NH][C ₆ H ₅ B(C ₆ F ₅) ₃] (17)	209	248	89	21 ^е , 35 ^ж
[Et ₄ N][C ₄ H ₉ B(C ₆ H ₅) ₃] (18)	271	301	41	44 ^з , 48 ^и

^а Температура потери 5% массы. ^б Температура максимальной скорости разложения. ^в Отгон Me₃N + C₆F₅H, остаток B(C₆F₅)₃.

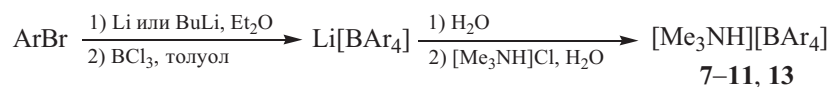
^г Отгон Me₃N + C₄H₁₀, остаток B(C₆H₅)₃. ^д Отгон Me₃N + C₆H₆, остаток C₄H₉B(C₆H₅)₂. ^е Отгон Me₃N + C₆H₆, остаток B(C₆F₅)₃.

^ж Отгон Me₃N + C₆F₅H, остаток C₆H₅B(C₆F₅)₂. ^з Отгон Et₃N + C₆H₁₄, остаток B(C₆H₅)₃. ^и Отгон Et₃N + C₆H₅Et, остаток C₄H₉B(C₆H₅)₂.

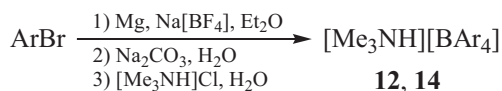
начинается при 100–150°C и протекает в 2 стадии. Первая из них происходит в температурном интервале 10–20°C, а вторая отражает постепенное испарение триарилборана. Похожие термограммы получены для соединений **12** и **14**, в которых атомы водорода

в *пара*-положении заменены атомами фтора или трифторметильными группами. Введение атома брома в это положение (борат **13**) приводит к повышению температуры начала разложения до 177°C, но из-за высокой температуры кипения B(4-C₆H₄Br)₃

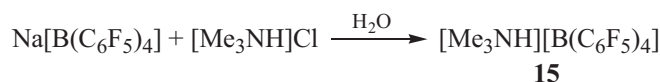
Схема 2.



Ar = 2-C₆H₄CH₃ (**7**), 3-C₆H₄CH₃ (**8**), 4-C₆H₄CH₃ (**9**), 2,4-C₆H₃(CH₃)₂ (**10**), 2,5-C₆H₃(CH₃)₂ (**11**), 4-C₆H₄Br (**13**).



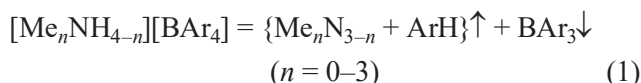
Ar = 4-C₆H₄F (**12**), 4-C₆H₄CF₃ (**14**).



начало его испарения хорошо отделяется от стадии элиминирования Me_3N и $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

При замене всех атомов водорода в фенильных группах соединения **1** атомами фтора термостабильность триметиламмониевой соли значительно увеличивается. Борат **15** начинает разлагаться только при 269°C , теряя на 1 ступени 66% массы, а остаток практически полностью испаряется при нагреве до 400°C .

Полученные результаты термоанализа соединений $[\text{Me}_n\text{NH}_{4-n}][\text{BAr}_4]$ ($n = 0-3$) согласуются с ранее выдвинутыми предположениями [11–13] о схеме распада по уравнению (1), где потеря массы обусловлена испарением низкокипящих продуктов:



В табл. 1 представлены величины потери массы Δm , рассчитанные по уравнению (1) и измеренные из термограмм. Для боратов **3**, **4**, **7–10**, **13** эти величины примерно равны. Для боратов **1**, **11**, **12**, **14** величина $\Delta m_{\text{эксп}}$ выше $\Delta m_{\text{теор}}$ на 30–50%, что может объясняться и испарением самих боранов $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{B}(2,5\text{-C}_6\text{Me}_2\text{H}_3)_3$, $\text{B}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ и $\text{B}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3$.

Очевидно, что разложение солей $[\text{Me}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ и $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ отличается от пути, представленного уравнением (1), и термолиз соединений $[\text{Alk}_4\text{N}][\text{BAr}_4]$ не может быть методом получения триарилборанов.

В заключение мы проверили термостабильность триметиламмониевых солей несимметричных фенилтрис(пентафторфенил)бората (**17**) бутилтрифенилбората (**16**) и бутилтрифенилбората тетраэтиламмония (**18**), синтезированных по схеме 3.

Сравнение величин $T_{5\%}$ боратов $[\text{Me}_3\text{NH}][(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_{4-n}]$ (табл. 1) ясно показывает тенденцию понижения термостабильности с уменьшением количества электроноакцепторных атомов фтора в анионе: если борат **15** начинает разлагаться при 269°C , то его частично фторированный аналог **17** практически полностью разлагается, начиная от 209°C , а термолиз нефторированного соединения **1** наступает при нагревании выше 158°C .

Интересно, что $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ менее устойчив, чем $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, и начинает разлагаться при 113°C . Потеря массы $\Delta m_{\text{эксп}}$ на 1 стадии составляет 30%, что может соответствовать элиминированию как Me_3N , C_4H_{10} , так и Me_3N , C_6H_6 , или обоим процессам одновременно. Разложение бората **18** идет при ожидаемо высокой температуре, но стадии четко разделяются. Из сравнения величин $\Delta m_{\text{эксп}}$ и $\Delta m_{\text{теор}}$ более вероятным представляется путь с элиминированием Et_3N и C_6H_{14} , хотя из-за жестких условий реакции препаративная ценность способа невелика.

Из полученных результатов следует, что (i) во избежание окисления BAr_3 термолиз нужно проводить в атмосфере инертного газа до полного охлаждения реактора, (ii) необходимым условием успешного получения BAr_3 является наличие хотя бы одной связи N–H в катионе $[\text{Alk}_n\text{NH}_{4-n}]$, (iii) во всех случаях разложению солей не предшествует их плавление, т. е. термолиз происходит в твердой фазе, или параллельно с плавлением бората, (iv) наличие нескольких электроноакцепторных заместителей в арильной группе повышает температуру начала термолиза.

Исходя из результатов термоанализа, практический синтез триарилборанов осуществляли нагреванием

Схема 3.

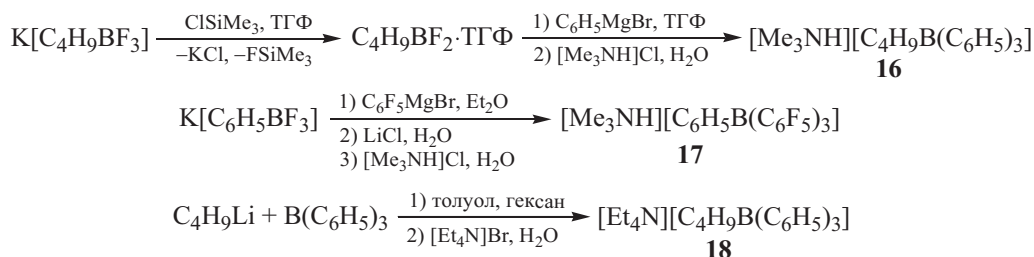
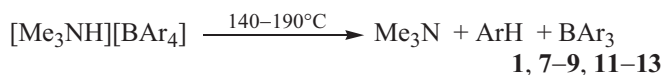


Схема 4.



Ar = C₆H₅ (1, 94%), 2-C₆H₄CH₃ (7, 84%), 3-C₆H₄CH₃ (8, 86%), 4-C₆H₄CH₃ (9, 95%), 2,5-C₆Me₂H₃ (11, 95%), 4-C₆H₄F (12, 96%), 4-C₆H₄Br (13, 98%).

боратов [Me₃NH][BAr₄] в токе сухого аргона, начиная с 140–150°C и в течение 15–25 мин, доводя температуру бани до 190–195°C (схема 4). После отгонки летучих продуктов и охлаждения триарилборан извлекали растворением в дихлорметане или в соответствующем растворителе. Полученные растворы триарилборанов анализировали методом ЯМР и перед использованием непродолжительное время хранили в атмосфере сухого аргона.

ВЫВОДЫ

Таким образом, показана возможность препаративного получения триарилборанов термоллизом солей [Q][BAr₄] (Q = Me_nNH_{4-n}, n = 0–3). Соответствующие тетраалкиламмониевые соли разлагаются при температуре выше 250°C и непригодны для этой цели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтиловый эфир и толуол перегоняли над натрием. Na[B(C₆H₅)₄] (PacReac AppliChem), 2.5 М. BuLi в гексанах, 1 М. BCl₃ в гексане, 4-бромфторбензол (Acros), 1,3-ксилол, 1,4-ксилол, литий, [NH₄]Cl, [MeNH₃]Cl, [Me₂NH₂]Cl, [Me₃NH]Cl, Na[BF₄] (Реахим), магний (Компонент-реактив), [Me₄N]Br (Vecton), [Bu₄N]Br (Chemical Line), бромпентафторбензол (P&M) использовали без дополнительной очистки. Раствор BCl₃ в толуоле готовили вливанием реагента в навеску холодного (0–5°C) безводного толуола в атмосфере аргона. Бромбензол, 4-бромбензотрифторид, 2-, 3- и 4-бромтолуолы (Реахим) сушили CaCl₂ и перегоняли. 1,4-Дибромбензол перекристаллизовывали из спирта. Соли [NH₄][B(C₆H₅)₄], [MeNH₃][B(C₆H₅)₄] [12], [Bu₄N][B(C₆H₅)₄] [14], [Me₃NH][B(4-C₆H₄F)₄] [15], [Me₃NH][B(4-C₆H₄CF₃)₄] [16], K[C₄H₉BF₃] [17], K[C₆H₅BF₃] [17] синтезировали по модифицированным литературным методикам. Соединения B(3-C₆H₄CH₃)₃ [18], B(2,5-C₆Me₂H₃)₃ [19], B(4-C₆H₄Br)₃ [20] идентифицировали по данным ЯМР образцов,

полученных по литературным данным, а триарилбораны B(C₆H₅)₃, B(2-C₆H₄CH₃)₃, B(4-C₆H₄CH₃)₃, B(4-C₆H₄F)₃ [21], B(2-C₆H₄CH₃)₃ [22] идентифицировали по опубликованным данным ЯМР.

Спектры ЯМР записывали на приборах Bruker Avance 300 [300.13 (¹H), 282.40 МГц (¹⁹F)] и Avance 400 [400.13 (¹H), 128.37 (¹¹B), 376.49 МГц (¹⁹F)]. Химические сдвиги приведены относительно ТМС (¹H), BF₃·OEt₂ (¹¹B) и CFC₃ (¹⁹F). Измерения спектров ЯМР проводили во вкладышах, изготовленных из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (FEP) (внутренний диаметр – 3.50, внешний диаметр – 4.10 мм, длина – 190 мм) и вставленных в стандартные ампулы ЯМР (наружный диаметр – 5.00 мм), содержащие D₂O (0.1 мл). Содержание фтора определяли с использованием спектрофотометра Varian Cary-50 (США) по методике, описанной в работе [23].

Синхронные анализы ТГ-ДСК проводили на приборе Netzsch STA409 со скоростью нагрева 10 К/мин в токе гелия. Твердые образцы (2–4 мг) взвешивали в алюминиевых тиглях, закрывали алюминиевой крышкой с перфорацией. Температуру максимальной скорости разложения (*T*_{max}) определяли по диаграммам dТГ.

2,5-Диметилбромбензол. К смеси *para*-ксилола (10.6 г, 0.10 моль), 45%-ной HBr (15 мл, 0.11 моль) и HOAc (20 мл) по каплям добавляли перекись водорода (33%, 14 мл, 0.16 моль) в течение 30 мин при охлаждении (15–20°C), после чего перемешивали при 22°C еще 3 ч. Нижнюю органическую фазу отделяли, водную фазу экстрагировали CCl₄ (25 мл). Объединенный экстракт промывали водным Na₂SO₃, водой и сушили CaCl₂. Растворитель удаляли. Остаток пропускали через нейтральный оксид алюминия. Выход 75% (14 г, 0.075 моль). Спектр ЯМР ¹H (CCl₄): δ, м. д.: 7.26 с (1H, H³), 7.00 д (1H, H⁶, ³J 7.6 Гц), 6.87 д (1H, H⁵, ³J 7.6 Гц), 2.31 с (CH₃), 2.25 с (CH₃).

Тетрафенилборат аммония $[\text{NH}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (2). К перемешиваемому раствору $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ (230 мг, 4.3 ммоль) в воде (40 мл) по каплям прибавляли раствор $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (1.47 г, 4.2 ммоль) в воде (40 мл). Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на фильтре, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 90% (1.3 г, 3.8 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (ацетон), δ , м. д.: 7.6 уш. с (4H, NH_4), 7.34 м (8H, $\text{H}^{2,6}$), 6.93 т (8H, $\text{H}^{3,5}$, 3J 7.2 Гц), 6.78 т (4H, H^4 , 3J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_{B} –5.71 м. д.

Тетрафенилборат метиламмония $[\text{MeNH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (3) получали аналогично из $[\text{MeNH}_3]\text{Cl}$ (130 мг, 1.92 ммоль) в воде (2 мл) и $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (637 мг, 1.96 ммоль) в воде (3 мл). Выход 91% (600 мг, 1.75 ммоль). Спектр ЯМР ^1H (CH_3CN), δ , м. д.: 7.27 м (8H, $\text{H}^{2,6}$), 6.98 т (8H, $\text{H}^{3,5}$, 3J 7.3 Гц), 6.83 т (4H, H^4 , 3J 7.1 Гц) $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$; 5.67 уш. с (3H, NH_3), 2.40 с (3H, CH_3) $[\text{CH}_3\text{N}]^+$. Спектр ЯМР ^{11}B (CH_3CN): δ_{B} –5.94 м. д.

Тетракис(пентафторфенил)борат триметиламмония $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (15) получали аналогично из $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (48 мг, 0.50 ммоль) в воде (2 мл) и $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (379 мг, 0.50 ммоль) в воде (8 мл). Выход 96% (361 мг, 0.48 ммоль). Спектр ЯМР ^1H (CH_3CN), δ , м. д.: 3.98 уш. с (1H, NH), 2.76 с (9H, 3CH_3). Спектр ЯМР ^{19}F (CH_3CN), δ_{F} , м. д.: –132.2 м (8F, $\text{F}^{2,6}$), –162.3 т (4F, F^4 , 3J 19.8 Гц), –166.8 м (8F, $\text{F}^{3,5}$). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_3CN): δ_{B} –16.1 м. д. Найдено, %: C 43.84; H 1.34; B 1.24; N 2.03. $\text{C}_{27}\text{H}_{10}\text{BF}_{20}\text{N}$. Вычислено, %: C 43.87; H 1.36; B 1.46; F 51.41; N 1.89.

Тетрафенилборат диметиламмония $[\text{Me}_2\text{NH}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (4). В атмосфере аргона к смеси диэтилового эфира (75 мл) и лития (1.32 г, 200 ммоль) при перемешивании прибавляли по каплям раствор бромбензола (16 г, 101 ммоль) в эфире (25 мл), поддерживая умеренное кипение. Реакционную смесь кипятили 1 ч и охлаждали до 20–22°C. Затем по каплям прибавляли раствор 0.86 М. BCl_3 в толуоле (22 мл, 18 ммоль), поддерживая умеренное кипение растворителя. Полученную смесь кипятили еще 2 ч, растворитель отгоняли при пониженном давлении. К остатку прибавляли воду (100 мл), перемешивали 15–20 мин и нижнюю водную фазу отделяли. По каплям прибавляли раствор $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (1.62 г, 20 ммоль) в воде (20 мл). Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на фильтре, затем в

вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 86% (5.7 г, 15.6 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (ацетон): δ , м. д.: 7.34 м (8H, $\text{H}^{2,6}$), 6.94 т (8H, $\text{H}^{3,5}$, 3J 7.3 Гц), 6.79 т (4H, H^4 , 3J 7.3 Гц), 3.70 уш. с (2H, NH_2), 2.91 с (6H, NCH_3). Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_{B} –5.71 м. д. Найдено, %: C 85.0; H 7.55; B 2.77; N 3.74. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BN}$. Вычислено, %: C 85.4; H 7.72; B 2.96; N 3.83.

Тетрафенилборат триметиламмония $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (1) получали аналогично из лития (3.05 г, 439 ммоль) в эфире (100 мл), бромбензола (35 г, 202 ммоль) в эфире (100 мл), 1 М. BCl_3 в гексане (50 мл, 50 ммоль) и $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (5 г, 52 ммоль) в воде (25 мл). Выход 74% (14 г, 37 ммоль). Спектр ЯМР ^1H (ацетон), δ , м. д.: 7.32 м (8H, $\text{H}^{2,6}$), 6.92 т (8H, $\text{H}^{3,5}$, 3J 7.3 Гц), 6.77 т (4H, H^4 , 3J 7.3 Гц), 4.34 уш. с (1H, NH), 3.02 с (9H, NCH_3). Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м. д.: 7.33 м (8H, $\text{H}^{2,6}$), 7.05 м (8H, $\text{H}^{3,5}$), 6.89 м (4H, H^4), 5.65 уш. с (1H, NH), 2.64 с (9H, NCH_3). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 7.49 уш. м (8H, *орто*- C_6H_5), 7.12 т (8H, *мета*- C_6H_5 , 3J 7.2 Гц), 6.97 т (4H, *пара*- C_6H_5 , 3J 7.2 Гц), 1.93 уш. с $[\text{1H}, (\text{CH}_3)_3\text{NH}]$, 1.88 с $[\text{9H}, (\text{CH}_3)_3\text{NH}]$ [8]. Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_{B} –5.85 м. д. Спектр ЯМР ^{11}B (CD_3CN): δ_{B} –6.6 м. д. Спектр ЯМР ^{11}B (CD_2Cl_2), δ_{B} , м. д.: –4.7 септет (3J 2.6 Гц) [8].

Тетрафенилборат тетраметиламмония $[\text{Me}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (5) получали аналогично из лития (1.23 г, 176 ммоль) в эфире (75 мл), бромбензола (16 г, 101 ммоль) в эфире (25 мл), 0.86 М. BCl_3 в толуоле (20 мл, 17 ммоль) и $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Br}$ (3.2 г, 20 ммоль) в воде (20 мл). Выход 100% (6.9 г, 17 ммоль). Спектр ЯМР ^1H (ацетон), δ , м. д.: 7.33 м (8H, $\text{H}^{2,6}$), 6.93 т (8H, $\text{H}^{3,5}$, 3J 7.3 Гц), 6.78 т (4H, H^4 , 3J 7.3 Гц), 3.34 с (12H, NCH_3). Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN), δ , м. д.: 3.04 с (12H), 6.84 т (4H, J 7.2 Гц), 7.00 т (8H, J 7.4 Гц), 7.27 м (8H) [24]. Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_{B} –5.70 м. д. Спектр ЯМР ^{11}B (CD_3CN): δ_{B} 66.62 м. д. [24].

Тетракис(2-метилфенил)борат триметиламмония $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}(\text{2-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4]$ (7) получали аналогично из лития (2.7 г, 391 ммоль) в эфире (170 мл), 2-бромтолуола (36 г, 200 ммоль) в эфире (30 мл), 0.86 М. BCl_3 в толуоле (40 мл, 34 ммоль) и 1 М. водного раствора $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (36 мл, 36 ммоль). Выход 70% (10.7 г, 24 ммоль). Спектр ЯМР ^1H (ацетон), δ , м. д.: 7.40 м (4H, H^6), 6.76–6.73 м (12H, $\text{H}^{3,5}$), 4.40 уш. с (1H, NH), 3.13 с (9H, NCH_3), 1.61 с

(12H, CH₃). Спектр ЯМР ¹¹B (ацетон): δ_B –5.31 м. д. Найдено, %: C 84.9; H 8.53; B 2.40; N 3.21. C₃₁H₃₈BN. Вычислено, %: C 85.5; H 8.80; B 2.48; N 3.22.

Тетракис(3-метилфенил)борат триметиламмония [Me₃NH][B(3-C₆H₄CH₃)₄] (8) получали аналогично из лития (3.20 г, 470 ммоль) в эфире (120 мл), 3-бромтолуола (43 г, 250 ммоль) в эфире (30 мл), 0.86 М. BCl₃ в толуоле (50 мл, 43 ммоль) и 1 М. водного раствора [Me₃NH]Cl (36 мл, 36 ммоль). Выход 94% (14.9 г, 34 ммоль). Спектр ЯМР ¹H (ацетон), δ, м. д.: 7.26 м (4H, H⁶), 7.19 м (4H, H²), 6.86 т (4H, H⁵, ³J 7.3 Гц), 6.64 д (4H, H⁴, ³J 7.3 Гц), 5.1 уш. с (1H, NH), 2.81 с (9H, NCH₃), 2.15 с (12H, CH₃). Спектр ЯМР ¹H (CH₂Cl₂), δ, м. д.: 7.26 м (4H, H⁶), 7.19 м (4H, H²), 6.90 т (4H, H⁵, ³J 7.3 Гц), 6.67 д (4H, H⁴, ³J 7.3 Гц), 3.55 уш. с (1H, NH), 2.14 с (12H, CH₃), 1.45 с (9H, NCH₃). Спектр ЯМР ¹¹B (ацетон): δ_B –5.95 м. д. Спектр ЯМР ¹¹B (CH₂Cl₂): δ_B –7.01 м. д. Найдено, %: C 85.1; H 8.55; B 2.47; N 3.25. C₃₁H₃₈BN. Вычислено, %: C 85.51; H 8.80; B 2.48; N 3.22.

Тетракис(4-метилфенил)борат триметиламмония [Me₃NH][B(4-C₆H₄CH₃)₄] (9) получали аналогично из лития (1.24 г, 180 ммоль) в эфире (80 мл), 4-бромтолуола (18 г, 100 ммоль) в эфире (20 мл), 0.86 М. BCl₃ в толуоле (20 мл, 17 ммоль) и 1 М. водного раствора [Me₃NH]Cl (36 мл, 36 ммоль). Выход 56% (4.2 г, 9.6 ммоль). Спектр ЯМР ¹H (CH₂Cl₂), δ, м. д.: 7.22 м (8H, H^{2,6}), 6.84 д (8H, H^{3,5}, ³J 7.8 Гц), 4.40 уш. с (1H, NH), 3.13 с (9H, NCH₃), 1.97 с (12H, CH₃). Спектр ЯМР ¹¹B (CH₂Cl₂): δ_B –7.63 м. д. {ср. K[B(4-C₆H₄CH₃)₄]: Спектр ЯМР ¹H (ацетон), δ, м. д.: 7.22 (8H), 6.73 (8H) [25]}. Найдено, %: C 84.9; H 8.56; B 2.52; N 3.08. C₃₁H₃₈BN. Вычислено, %: C 85.51; H 8.80; B 2.48; N 3.22.

Тетракис(2,4-диметилфенил)борат триметиламмония [Me₃NH][B(2,4-C₆Me₂H₃)₄] (10) получали аналогично из лития (0.93 г, 137 ммоль) в эфире (100 мл), 2,4-диметилбромбензола (12.5 г, 67 ммоль) в эфире (20 мл), 0.86 М. BCl₃ в толуоле (15 мл, 14 ммоль) и 1 М. водного раствора [Me₃NH]Cl (16 мл, 16 ммоль). Выход 39% (2.4 г, 5.5 ммоль). Спектр ЯМР ¹H (ацетон), δ, м. д.: 7.25 м (4H, H⁶), 6.56 с (4H, H³), 6.52 м (4H, H⁵), 3.97 уш. с (NH), 3.13 с (9H, NCH₃), 2.12 с (12H, CH₃), 1.56 с (12H, CH₃). Спектр ЯМР ¹¹B (ацетон): δ_B –5.89 м. д. Найдено, %: C 84.8; H 9.33; B 2.00; N 2.37. C₃₅H₄₆BN. Вычислено, %: C 85.52; H 9.43; B 2.20; N 2.85.

Тетракис(2,5-диметилфенил)борат триметиламмония [Me₃NH][B(2,5-C₆Me₂H₃)₄] (11) получали аналогично из лития (0.96 г, 139 ммоль) в эфире (80 мл), 2,5-диметилбромбензола (13.7 г, 70 ммоль) в эфире (20 мл), 0.86 М. BCl₃ в толуоле (15 мл, 14 ммоль) и 1 М. водного раствора [Me₃NH]Cl (25 мл, 25 ммоль). Выход 57% (4.7 г, 8 ммоль). Спектр ЯМР ¹H (CH₂Cl₂), δ, м. д.: 7.06 м (4H, H⁶), 6.68 д (4H, ³J 7.3 Гц), 6.62 д (4H, ³J 7.3 Гц), 2.27 с (9H, NCH₃), 2.05 с (12H, CH₃), 1.51 с (12H, CH₃). Спектр ЯМР ¹¹B (CH₂Cl₂): δ_B –6.31 м. д. Найдено, %: C 85.44; H 9.56; B 2.22; N 3.80. C₃₅H₄₆BN. Вычислено, %: C 85.52; H 9.43; B 2.20; N 2.85.

Тетракис(4-бромфенил)борат триметиламмония [Me₃NH][B(4-C₆H₄Br)₄] (13). В атмосфере аргона к диэтиловому эфиру (80 мл) прибавляли 1,4-дибромбензол (14.2 г, 60 ммоль). Раствор охлаждали до –10–5°C, затем по каплям прибавляли 2.5 М. BuLi в гексане (21 мл, 52 ммоль), поддерживая температуру при –5–0°C. Смесь перемешивали 30 мин при этой температуре, затем 30 мин при 20–22°C и охлаждали до 5°C. Прибавляли по каплям раствор 0.86 М. BCl₃ в толуоле (12 мл, 10 ммоль), не допуская нагрева выше 10°C. Суспензию кипятили 2 ч, растворитель отгоняли досуха, и к остатку прибавляли 150 мл воды. Смесь перемешивали 20–30 мин, затем по каплям прибавляли 1 М. [Me₃NH]Cl (12 мл, 12 ммоль). Через 30 мин экстрагировали дихлорметаном (2×150 мл), экстракт сушили MgSO₄, растворитель удаляли, остаток промывали бензолом (50 мл) и сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ до постоянной массы. Выход 93% (6.5 г, 9.3 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР ¹H (ацетон), δ, м. д.: 7.11 с (16H, H^{2,3,5,6}), 3.89 уш. с (1H, NH), 3.13 с (9H, NCH₃). Спектр ЯМР ¹¹B (ацетон): δ_B –6.57 м. д. Спектр ЯМР ¹¹B (ацетон): δ_B –7.2 м. д. [25]. {ср. K[B(4-C₆H₄Br)₄]: Спектр ЯМР ¹H (ацетон), δ, м. д.: 7.06 с (16H, H^{2,3,5,6})}. Найдено, %: C 45.40; H 3.30; B 1.32; Br 46.10; N 1.64. C₂₇H₂₆BBr₄N. Вычислено, %: C 46.67; H 3.77; B 1.56; Br 45.99; N 2.02.

Тетракис(4-фторфенил)борат триметиламмония [Me₃NH][B(4-C₆H₄F)₄] (12). В атмосфере аргона к смеси магния (2.43 г, 100 ммоль) и Na[BF₄] (2.4 г, 21 ммоль) вливали диэтиловый эфир (90 мл) и 5 мл раствора 4-фторбромбензола (17.5 г, 100 ммоль) в 10 мл эфира. После начала реакции по каплям

прибавляли оставшийся раствор в течение 20 мин и кипятили 2 ч. После охлаждения смесь выливали в перемешиваемый раствор Na_2CO_3 (24.2 г, 228 ммоль) в воде (130 мл). Через 10–15 мин смесь фильтровали через целит, водную фазу экстрагировали эфиром (2×40 мл) и объединенный экстракт упаривали. К остатку прибавляли воду (100 мл), затем по каплям прибавляли 1 М. $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (25 мл, 25 ммоль). Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали водой (150 мл), сушили на фильтре, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 76% (7.4 г, 16 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.28 м (8Н, $\text{H}^{2,6}$), 6.86 м (8Н, $\text{H}^{3,5}$), 3.88 уш. с (1Н, NH), 2.20 с (9Н, NCH_3). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_{B} –7.90 м. д. Спектр ЯМР ^{19}F (CH_2Cl_2), δ_{F} , м. д.: –122.9 т. т (1F, F^4 , 3J 7.9, 3J 7.9 Гц). {ср. $\text{K}[\text{B}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})_4]$: Спектр ЯМР ^1H (ацетон), δ , м. д.: 7.18 (8Н, $\text{H}^{3,5}$), 6.64 (8Н, $\text{H}^{2,6}$). Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_{B} –7.6 м. д. [25]}. Найдено, %: С 71.0; Н 5.56; N 2.50. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{N}$. Вычислено, %: С 71.86; Н 5.81; В 2.40; F 16.84; N 3.20.

Тетракис(4-трифторметилфенил)борат триметиламмония $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{B}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]$ (14). Реакцию проводили аналогично, используя Mg (1.82 г, 75 ммоль), $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (1.63 г, 15 ммоль) в эфире (85 мл), 4-трифторметилбромбензол (17 г, 75 ммоль) в эфире (15 мл) и Na_2CO_3 (19 г, 179 ммоль) в воде (150 мл). После фильтрования через целит водную фазу экстрагировали эфиром (2×50 мл), объединенный экстракт упаривали и получали темно-коричневый остаток. Его кипятили с водой (200 мл) и активированным углем, фильтровали горячим, бесцветный фильтрат охлаждали и обрабатывали 1 М. $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (15 мл, 15 ммоль). Осадок отфильтровывали, промывали водой (2×50 мл) и прибавили к нему CH_2Cl_2 (100 мл). Органическую фазу отделяли, сушили MgSO_4 и растворитель отгоняли. Остаток сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 53% (5.3 г, 8 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2): δ , м. д.: 7.47 м (8Н, $\text{H}^{3,5}$), 7.29 д (8Н, $\text{H}^{2,6}$, 3J 7.9 Гц), 3.89 уш. с (1Н, NH), 2.15 с (9Н, NCH_3). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_{B} –6.80 м. д. Спектр ЯМР ^{19}F (CH_2Cl_2): δ_{F} –61.9 м. д. (12F, F^4). {ср. $\text{K}[\text{B}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]$: Спектр ЯМР ^1H (ацетон), δ , м. д.: 7.39 (16Н, $\text{H}^{2,3,5,6}$). Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_{B} –6.8 м. д. [25]}. Найдено, %: С 56.83; Н 4.02; В 1.50; N 2.07. $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{BF}_{12}\text{N}$. Вычислено, %: С 57.17; Н 4.02; В 1.66; F 35.00; N 2.15.

Бутилтрифенилборат триметиламмония $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (16). В атмосфере аргона к $\text{K}[\text{C}_4\text{H}_9\text{BF}_3]$ (833 мг, 5 ммоль) через септу шприцом прибавляли ТГФ (10 мл) и раствор ClSiMe_3 (633 мг, 5.7 ммоль) в ТГФ (5 мл). Смесь перемешивали при 22°C в течение 14 ч, затем шприцом брали пробу. По данным ЯМР, получили раствор $\text{C}_4\text{H}_9\text{BF}_2 \cdot \text{TГФ}$ в ТГФ. Спектр ЯМР ^1H (ТГФ), δ , м. д.: 1.24 м (4Н, CH_2), 0.83 т (3Н, CH_3 , 3J 6.9 Гц), 0.33 уш. с (BCH_2); 0.16 д (9Н, CH_3 , 3J 7.3 Гц, FSiMe_3). Спектр ЯМР ^{11}B (ТГФ), δ_{B} , м. д.: 9.18 т (1J 60.0 Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (ТГФ), δ_{F} , м. д.: –144.1 уш. к (1J 62.0 Гц, $\text{C}_4\text{H}_9\text{BF}_2 \cdot \text{TГФ}$), –156.7 децет (1J 7.0 Гц, FSiMe_3). Раствор извлекали из реактора давлением аргона в колбу с холодным (–8°C) раствором $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, приготовленным из Mg (0.614 г, 25 ммоль), 1,2-дибромэтана (2 капли) и бромбензола (3.92 г, 24 ммоль) в ТГФ (15 мл). Суспензию перемешивали в течение ночи, затем концентрировали, прибавили воду (15 мл) и по каплям приливали 1 М. $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (15 мл, 15 ммоль). Смесь перемешивали 0.5–1 ч и подкисляли 5%-ной HCl . Осадок отфильтровывали, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 78% (1.4 г, 3.9 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР ^1H (MeCN), δ , м. д.: 7.32 уш. м (6Н, $\text{H}^{2,6}$), 7.01 т (6Н, $\text{H}^{3,5}$, 3J 7.3 Гц), 6.85 т (3Н, H^4 , 3J 7.3 Гц), 1.27 м (CH_2), 0.94 м (2CH_2), 0.82 т (CH_3 , 3J 7.4 Гц) $[\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$; 3.32 уш. с (1Н, NH), 2.71 с (12Н, CH_3) $[\text{Me}_3\text{NH}]$. Спектр ЯМР ^{11}B (MeCN): δ_{B} –9.72 м. д. Найдено, %: С 83.1; Н 9.40; В 3.12; N 3.54. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BN}$. Вычислено, %: С 83.56; Н 9.54; В 3.01; N 3.90.

Фенилтрис(пентафторфенил)борат триметиламмония $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (17). К раствору $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$, приготовленному из Mg (1.37 г, 57 ммоль), 1,2-дибромэтана (1.00 г, 5 ммоль) и бромпентафторбензола (12.8 г, 52 ммоль) в диэтиловом эфире (50 мл) [26], порциями вносили $\text{K}[\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_3]$ (2.4 г, 13 ммоль), затем кипятили 2 ч при перемешивании и 14 ч при 22°C. По каплям прибавляли 1 М. водный раствор LiCl (52 мл, 52 ммоль), подкисляли конц. HCl (2 мл) для лучшего разделения фаз. Органическую фазу отделяли, водную экстрагировали эфиром (2×50 мл). Объединенный экстракт концентрировали до 1/4 начального объема, разбавляли водой (120–150 мл) и кипятили с активированным углем 15–20 мин. Горячую смесь фильтровали, фильтрат охлаждали и к нему прибавляли раствор $[\text{Me}_3\text{NH}]\text{Cl}$ (1.25 г,

13 ммоль) в воде (25 мл). Суспензию перемешивали 30 мин, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на фильтре, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 84% (7.1 г, 11 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР 1H (ацетон), δ , м. д.: 7.30 д (2H, $H^{2,6}$, 3J 6.0 Гц), 7.00 д. д (2H, $H^{3,5}$, 3J 6.0, 3J 7.1 Гц), 6.88 т (1H, H^4 , 3J 7.1 Гц), 3.37 уш. с (NH), 3.17 с (9H, NCH_3). Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_B –12.3 м. д. Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон), δ_F , м. д.: –128.2 м (6F, $F^{2,6}$), –163.8 т (3F, F^4 , 3J 20.0 Гц), –166.6 м (6F, $F^{3,5}$). Найдено, %: C 49.90; H 2.36; B 1.63; F 44.4; N 1.98. $C_{27}H_{15}BF_{15}N$. Вычислено, %: C 49.95; H 2.33; B 1.67; F 43.90; N 2.16.

Бутилтрифенилборат тетраэтиламмония $[Et_4N][C_4H_9B(C_6H_5)_3]$ (18). В атмосфере аргона к раствору $B(C_6H_5)_3$ (3 г, 11 ммоль) в толуоле (20 мл) при охлаждении до 7–10°C постепенно прибавляли 2.5 М. BuLi в гексане (5.0 мл), 12.5 ммоль). Суспензию перемешивали при 20–22°C в течение 1 ч и вылили в воду (50 мл). Нижнюю водную фазу отделяли, органическую фазу экстрагировали водой (50 мл). К объединенному водному раствору прибавляли раствор $[Et_4N]Br$ (3.5 г, 38 ммоль) в воде (38 мл). Суспензию перемешивали 15–20 мин, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на фильтре, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 84% (3.8 г, 11 ммоль), белый порошок. Спектр ЯМР 1H (ацетон), δ , м. д.: 7.36 уш. м (6H, $H^{2,6}$), 6.91 д. д (6H, $H^{3,5}$, 3J 7.3, 3J 7.0 Гц), 6.74 т (3H, H^4 , 3J 7.0 Гц), 1.24 м (2H, CH_2), 1.01 м (4H, CH_2), 0.79 т (3H, CH_3 , 3J 7.3 Гц) $[C_4H_9B(C_6H_5)_3]$; 3.23 к (8H, NCH_2 , 3J 7.3 Гц), 1.23 т (12H, CH_3 , 3J 7.0 Гц) $[Et_4N]$. Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон): δ_B –9.29 м. д. Найдено, %: C 82.6; H 11.3; B 2.53; N 3.28. $C_{30}H_{44}BN$. Вычислено, %: C 83.90; H 10.33; B 2.52; N 3.26.

Трифенилборан $B(C_6H_5)_3$. Реакцию проводили в предварительно взвешенной двугорлой колбе, снабженной трубкой ввода аргона и нисходящего холодильника с приемником. В реактор загружали $[Me_3NH][B(C_6H_5)_4]$ (6.5 г, 17 ммоль). Пропуская аргон, помещали реактор в предварительно нагретую (140–150°C) масляную баню, нагревали до 170–190°C с отгонкой летучих продуктов в течение 10–15 мин, охлаждали до 22–25°C в атмосфере аргона. После взвешивания в реакторе находилось 4.2 г (16 ммоль) $B(C_6H_5)_3$. Спектр ЯМР 1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 7.64 д (6H, $H^{2,6}$, 3J 6.6 Гц), 7.55 т (3H, H^4 , 3J 7.6 Гц), 7.45 т

(6H, $H^{3,5}$, 3J 7.1 Гц). Спектр ЯМР ^{11}B (CD_2Cl_2): δ_B 67.2 м. д.

Трис(2-метилфенил)боран $B(2-C_6H_4CH_3)_3$ получали аналогично из $[Me_3NH][B(2-C_6H_4CH_3)_4]$ (1.1 г, 2.5 ммоль). Выход 84% (0.60 г, 2.1 ммоль). Спектр ЯМР 1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.31 д. д. д (3H, H^6 , 3J 7.5, 4J 6.0, 5J 2.8 Гц), 7.18 д (3H, H^3 , 3J 7.2 Гц), 7.14 м (6H, $H^{4,5}$), 2.09 с (9H, CH_3). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_B 72.0 м. д.

Трис(3-метилфенил)боран $B(3-C_6H_4CH_3)_3$ получали аналогично из $[Me_3NH][B(3-C_6H_4CH_3)_4]$ (1.0 г, 2.2 ммоль). Выход 86% (0.54 г, 1.9 ммоль). Спектр ЯМР 1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.46 м (4H), 7.44 м (4H), 7.38–7.30 м (8H), 2.40 с (9H, $3CH_3$). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_B 67.1 м. д.

Трис(4-метилфенил)боран $B(4-C_6H_4CH_3)_3$ получали аналогично из $[Me_3NH][B(4-C_6H_4CH_3)_4]$ (1.0 г, 2.2 ммоль). Выход 95% (0.60 г, 2.1 ммоль). Спектр ЯМР 1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.53 д (6H, $H^{2,6}$, 3J 7.4 Гц), 7.28 д (6H, $H^{3,5}$, 3J 7.4 Гц), 2.44 с (9H, CH_3). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_B 65.7 м. д.

Трис(2,5-диметилфенил)боран $B(2,5-C_6Me_2H_3)_3$ получали аналогично из $[Me_3NH][B(2,5-C_6Me_2H_3)_4]$ (1.1 г, 2.2 ммоль). Выход 95% (0.69 г, 2.1 ммоль). Спектр ЯМР 1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.10 д (3H, J 7.9 Гц), 7.04 д (3H, J 7.9 Гц), 6.94 с (3H, H^6), 2.21 с (9H, CH_3), 2.00 с (9H, CH_3). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_B 72.4 м. д.

Трис(4-фторфенил)боран $B(4-C_6H_4F)_3$ получали аналогично из $[Me_3NH][B(4-C_6H_4F)_4]$ (1.1 г, 2.4 ммоль). Выход 95% (0.70 г, 2.3 ммоль). Спектр ЯМР 1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.54 д. д (6H, $H^{2,6}$, 3J 8.1, 4J 6.6 Гц), 7.10 т (6H, $H^{3,5}$, 3J 8.8 Гц). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_B 65.0 м. д. Спектр ЯМР ^{19}F (CH_2Cl_2), δ_F , м. д.: –108.8 м (3F, F^4).

Трис(4-бромфенил)боран $B(4-C_6H_4Br)_3$ получали аналогично из $[Me_3NH][B(4-C_6H_4Br)_4]$ (1.0 г, 1.4 ммоль). Выход 100% (0.70 г, 1.4 ммоль). Спектр ЯМР 1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 7.54 д (6H, $H^{2,6}$, 3J 6.6 Гц), 7.35 д (6H, $H^{3,5}$, 3J 6.6 Гц). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2): δ_B 66.6 м. д.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бардин Вадим Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6088-2530>

Шундринна Инна Казимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1172-7523>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Новосибирского института органической химии СО РАН (проект FWUR-2022-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977.
2. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементо-органических соединений. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964.
3. Köster R. In: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl). New York: Thieme Verlag, 1983. Bd 13/3b. S. 762.
4. Wittig G., Raff P. // Lieb. Ann. 1951. Vol. 573. N 1. P. 195. doi 10.1002/jlac.19515730118
5. Разуваев Г.А., Брилкина Т.Г. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 3. С. 815.
6. Разуваев Г.А., Брилкина Т.Г. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. № 4. С. 861.
7. Polin J., Schottenberger H., Schwarzhans K.E. // Z. Naturforsch. 1996. Bd 51b. N 12. S. 1683. doi 10.1515/znb-1996-1204
8. Borger J.E., Ehlers A.W., Lutz M., Slootweg J.C., Lamertsmas K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. N 2. P. 613. doi 10.1002/anie.201508916
9. Bardin V.V., Shundrina I.K., Frohn H.-J. // J. Fluor. Chem. 2014. Vol. 157. P. 73. doi 10.1016/j.jfluchem.2013.11.006
10. Bardin V.V., Frohn H.-J. // J. Fluor. Chem. 2013. Vol. 156. P. 333. doi 10.1016/j.jfluchem.2013.08.001
11. Wendlandt W.W. // Anal. Chem. 1956. Vol. 28. N 6. P. 1001. doi 10.1021/ac60114a021
12. Howick L.C., Pflaum R.T. // Anal. Chim. Acta. 1958. Vol. 19. P. 342. doi 10.1016/S0003-2670(00)88173-8
13. Wendlandt W.W. // Chemist-Analyst. 1957. Vol. 46. N 1. P. 38.
14. Türp D., Wagner M., Enkelmann V., Müllen K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. N 21. P. 4962. doi 10.1002/anie.201007070
15. Moore C.E., Cassaretto F.P., Posvic H., McLafferty J.J. // Anal. Chim. Acta. 1966. Vol. 35. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0003-2670(01)81620-2
16. Vandeberg J.T., Moore C.E., Cassaretto F.P., Posvic H. // Anal. Chim. Acta. 1969. Vol. 44. N 1. P. 175. doi 10.1016/S0003-2670(01)81750-5
17. Bardin V.V., Idemskaya S.G., Frohn H.-J. // Z. anorg. allg. Chem. 2002. Bd 628. N 4. S. 883. doi 10.1002/1521-3749(200205)628:4%3C883::AID-ZAAC883%3E3.0.CO;2-A
18. Южакова Г.А., Дровнева Р.П., Вахрин М.И., Лапкин И.И. // ЖОХ. 1978. Т. 48. № 4. С. 811.
19. Лапкин И.И., Южакова Г.А., Дровнева Р.П. // ЖОХ. 1978. Т. 48. № 4. С. 713.
20. Южакова Г.А., Белонович М.И., Рыбаков М.Н., Морозова Т.Л., Лапкин И.И. // ЖОХ. 1982. Т. 52. № 5. С. 1146.
21. Mayer R.J., Hampel N., Ofial A.R. // Chem. Eur. J. 2021. Vol. 27. N 12. P. 4070. doi 10.1002/chem.202003916
22. Wu Z., Nitsch J., Schuster J., Friedrich A., Edkins K., Loebnitz M., Dinkelbach F., Stepanenko V., Würthner F., Marian C.M., Ji L., Marder T.B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. Vol. 59. N 39. P. 17137. doi 10.1002/anie.202007610
23. Тихова В.Д., Фадеева В.П., Никуличева О.Н., Добринская Т.А., Дерябина Ю.М. // Химия уст. разв. 2022. Т. 30. № 6. С. 660. doi 10.15372/KhUR2023508; Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N., Dobrinskaya T.A., Deryabina Yu.M. // Chem. Sust. Develop. 2022. Vol. 30. N 6. 640. doi 10.15372/CSD2022427
24. Li R., Winter R.E.K., Kramer J., Gokel G.W. // Supramol. Chem. 2010. Vol. 22. N 1. P. 73. doi 10.1080/10610270903045318
25. Vandeberg J.T., Moore C.E., Cassaretto F.P. // Org. Magn. Res. 1973. Vol. 5. N 1. P. 57. doi 10.1002/mrc.1270050202
26. Синтезы фторорганических соединений / Под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Г. Якобсона. М.: Химия, 1973. С. 140.

Synthesis of Triarylboranes by Thermolysis of Alkylammonium Tetraarylborates

V. V. Bardin^{a,*} and I. K. Shundrina^a

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

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

Received May 15, 2024; revised June 10, 2024; accepted June 14, 2024

Decomposition of alkylammonium tetraarylborates was studied thermogravimetrically. A method was proposed to synthesize triarylboranes by heating the corresponding trimethylammonium tetraarylborates at 140–190°C.

Keywords: triarylboranes, tetraarylborates, thermolysis, thermogravimetry, NMR spectroscopy