

Научная статья

УДК 547.1'127 + 547.539.151

DOI: 10.15372/KhUR2025624

EDN: SXHDWR

Замещение фтора в пентафторфенилтрифторборате калия S-нуклеофилами

Н. Ю. АДОНИН¹, В. В. БАРДИН² 

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: adonin@catalysis.ru, bardin@nioch.nsc.ru 

Аннотация

В рамках развития подхода к синтезу полифторированных производных бора “один предшественник – серия целевых продуктов”, ранее апробированного с использованием O-, N- и C-нуклеофилов, действием органилтиолов в присутствии оснований на пентафторфенилтрифторборат калия получена серия 4-алкилтио- и 4-арилтиотетрафторфенилтрифторборатов калия.

Ключевые слова: пентафторфенилтрифторборат калия, нуклеофильное замещение, тиофенол, пропантиол

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН и Новосибирского института органической химии СО РАН (проекты FWUR-2024-0035 и FWUR-2022-0002).

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

Для цитирования: Адонин Н. Ю., Бардин В. В. Замещение фтора в пентафторфенилтрифторборате калия S-нуклеофилами // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 1. С. 1–10. DOI: 10.15372/KhUR2025624. EDN: SXHDWR.

Original article

Substitution of fluorine in potassium pentafluorophenyltrifluoroborate by S-nucleophiles

N. YU. ADONIN¹, V. V. BARDIN² 

¹Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

²Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

E-mail: adonin@catalysis.ru, bardin@nioch.nsc.ru 

Abstract

Developing the approach to the synthesis of polyfluorinated boron derivatives formulated as one precursor, a series of target products, tested previously using O-, N-, and C-nucleophiles, a series of potassium 4-arylthiotetra

fluorophenyltrifluoroborates was obtained through the action of organylthiols in the presence of bases on potassium pentafluorophenyltrifluoroborate.

Keywords: potassium pentafluorophenyltrifluoroborate, nucleophilic substitution, thiophenol, propanethiol

ВВЕДЕНИЕ

Синтез и применение органических соединений бора в органической химии является одним из интенсивно развивающихся направлений [1–5]. Особое место занимают их полифторированные производные. Введение нескольких атомов фтора в ароматический фрагмент арилборанов и арилборатов существенно изменяет их химические свойства по сравнению с углеводородными аналогами, имеющими в своем составе 1–3 атома фтора или обычные заместители. Эти отличия рассмотрены в ряде обзоров [6–8]. Соли арилтрифторборатов $K[Ar_F BF_3]$ обычно получают обработкой соответствующих полифторированных арилбороновых кислот бифторидом калия. В свою очередь, кислоты $Ar_F B(OH)_2$ являются продуктами нуклеофильного присоединения ариллития или арилмагния к триалкоксидборанам и последующего гидролиза [9–11] (схема 1).

Для синтеза пентафторфенилтрифторбората калия ($K[C_6F_5BF_3]$) **1** используют сравнительно дешевые и доступные субстраты C_6F_5H , C_6F_5Cl или C_6F_5Br . Но для получения три- и тетрафторборатов $K[R_2C_6F_3BF_3]$ и $K[RC_6F_4BF_3]$ нужны соответствующие исходные соединения $R_2C_6F_3X$ и RC_6F_4X ($X = H, Br$), которые труднодоступны или получаются из C_6F_5X в несколько стадий. Альтернативой является функционализация $K[C_6F_5BF_3]$ замещением фтора на R, как например, водородом при действии $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, цинка и 2,2'-дипиридила (вру) в полярных апротонных растворителях (ДМФА (N,N-диметилформамид), ДМАА (диметилацетамид), N-метилпирролидон) [12] или действием O-, N- и C-нуклеофилов [13–15] (схема 2). Этот подход позволяет получать разнообразные полифторарилтрифторбораты, исходя из одного предшественника $K[C_6F_5BF_3]$.

В развитие ранее начатых исследований настоящая работа посвящена изучению взаимодействия бората **1** с S-нуклеофилами как пути синтеза семейства серусодержащих полифторарилтрифторборатов. Тиолаты RS^- обладают большей реакционной способностью по сравнению с O- и N-нуклеофилами, а введение одной группы RS ускоряет последующее замещение атомов фтора, что в конечном счете приводит к продуктам политиилирования. Во избежание этого приходится использовать значительный избыток полифторарена [16]. Напротив, группа $[BF_3^-]$ характеризуется сильным σ -электронодонорным ($\sigma_I = -0.32$) и незначительным мезомерным ($\sigma_R = -0.07$) влиянием [17]. Это определяет низкую электрофильность аниона $[C_6F_5BF_3]^-$ и позволяет надеяться на определенную компенсацию активирующего эффекта групп AlkS, ArS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Диметилсульфоксид (ДМСО), ДМФА, ДМАА, диглим (бис(2-метоксиэтил) эфир) и триэтиламин очищали и высушивали согласно [18]. Карбонат калия и фосфат калия прокаливали 2 ч при 450 °С. Соединения $K[C_6F_5BF_3]$ [19], C_6H_5SK [20], 4- BrC_6H_4SH [21], 4- IC_6H_4SH [22], 2- $COOCH_3C_6H_4SH$ [23], 4- $NO_2C_6H_4SH$ [24] синтезировали известными способами. Коммерческие реактивы – тиофенол, $HSCH_2COOH$, $HSCH_2COOEt$ (Acros), NaH (60 % в масле) (Fluka), 3- $CH_3OC_6H_4SH$, тиосалициловую кислоту, 4-*трет*- $C_4H_9C_6H_4SH$, C_3H_7SH и $HOCH_2CH_2SH$ (Sigma Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

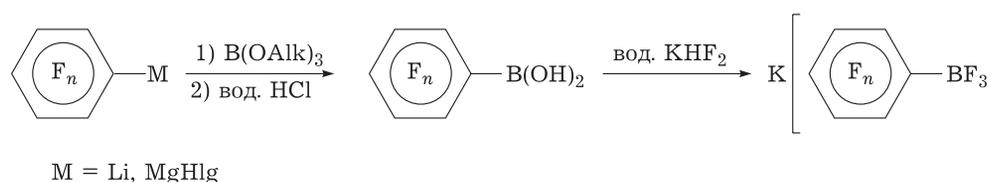


Схема 1. Синтез полифторированных арилтрифторборатов калия.

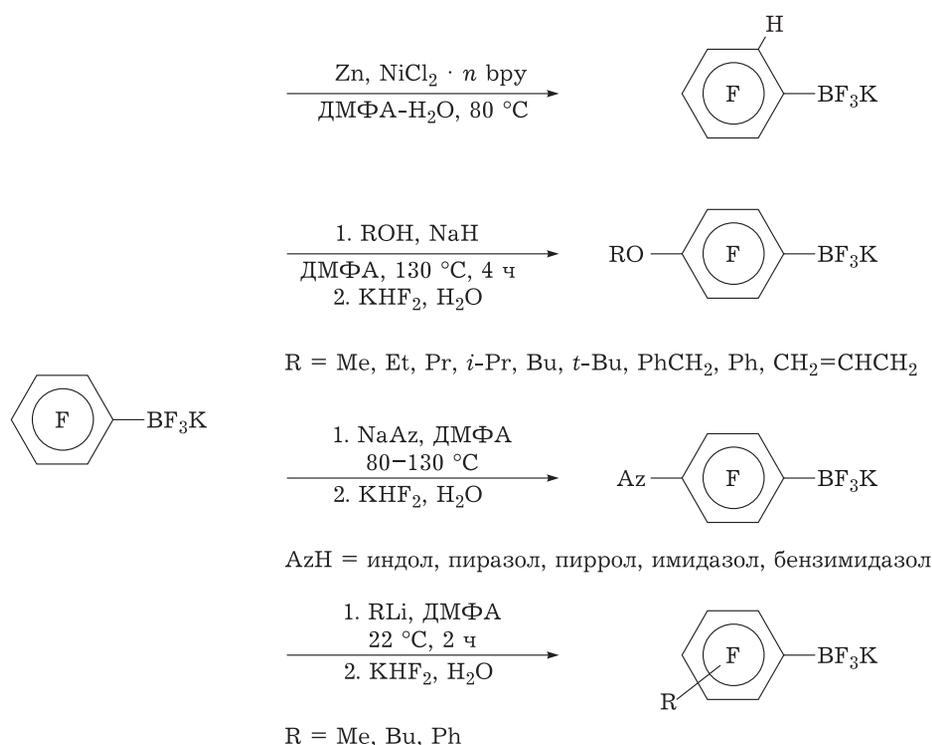


Схема 2. Замещение атома фтора в пентафторфенилтрифторборате калия.

Все реакции бората **1** проводили в атмосфере аргона, для чего реактор вакуумировали, затем выпускали аргон.

Диарилдисульфиды (XC_6H_4S)₂ ($X = 2\text{-COOH}$ [25], 2-COOCH_3 [25], 4-NO_2 [26]) в продуктах реакции идентифицировали по спектрам ЯМР ^1H .

Методы исследования

Спектры ЯМР регистрировали с помощью приборов Bruker Avance 300 (^1H , 300.13 МГц; ^{19}F , 282.40 МГц) и Avance 400 (^1H , 400.13 МГц; ^{11}B , 128.37 МГц; ^{19}F , 376.49 МГц). Химические сдвиги приведены относительно ТМС (тетраметилсилан) (^1H), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B) и CFCl_3 (^{19}F). Измерения ЯМР проводили во вкладышах, изготовленных из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (внутренний диаметр 3.50 мм, внешний диаметр 4.10 мм, длина 190 мм) (разработано Н.-Ж. Frohn, Университет Дуйсбург-Эссен, Германия) и вставленных в стандартные ампулы ЯМР (наружный диаметр 5.00 мм), содержащие D_2O (0.1 мл). Содержание фтора определяли с использованием спектрофотометра Varian Cary-50 (США) по методике, описанной в работе [27]. Точные значения масс-молекулярных ионов определяли на масс-спектрометре высокого разрешения Thermo Scientific DFS (США).

Методики исследования

Реакция $K[C_6F_5BF_3]$ с тиофенолом и NEt_3 . В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником, загрузили $K[C_6F_5BF_3]$ (660 мг, 2.4 ммоль) и ДМСО (3 мл). Реактор заполнили аргоном, затем прибавили раствор $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (283 мг, 2.5 ммоль) в 1 мл ДМСО и NEt_3 (266 мг, 2.6 ммоль). Перемешивали при 22 °С 17 ч. По данным ЯМР ^{19}F , раствор содержал $K[C_6F_5BF_3]$ и следы $K[4\text{-C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$. То же получили после перемешивания раствора при 70 °С в течение 8 ч.

Реакции $K[C_6F_5BF_3]$ с тиофенолятом калия. а). В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником загрузили $K[C_6F_5BF_3]$ (294 мг, 1.07 ммоль), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SK}$ (220 мг, 1.48 ммоль) и ДМФА (4 мл). Реактор заполнили аргоном и поместили в предварительно нагретую баню (130 °С). Суспензию перемешивали 4 ч, охладили, взяли пробу маточника, который содержал $K[4\text{-C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$ и $K[3,4\text{-(C}_6\text{H}_5\text{S)}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{BF}_3]$ (10 : 2, мольн.) (ЯМР ^{19}F). Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли ДМФА (3 × 5 мл), объединенный раствор упарили досуха при уменьшенном давлении, продукт промыли водой, 1 % HCl , водой, бензолом и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Получили **2** и **3** (10 : 1, мольн.) (350 мг).

б). Аналогично провели реакцию $K[C_6F_5BF_3]$ (558 мг, 2.03 ммоль) с C_6H_5SK (707 мг, 4.77 ммоль) в ДМФА (8 мл). Получили вязкое белое вещество (0.86 г), состоящее из **2**, **3** и, предположительно, $K[3,4,5-(C_6H_5S)_3C_6F_2BF_3]$, $K[3,4,6-(C_6H_5S)_3C_6F_2BF_3]$ (10 : 8 : 1 : 3, мольн.) (ЯМР ^{19}F).

Реакции $K[C_6F_5BF_3]$ с тиофенолятом натрия. а). В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником и заполненную аргоном, загрузили тиофенол (150 мг, 1.36 ммоль), диглим (4 мл) и прибавили NaN (60 мг, 1.50 ммоль). Перемешали 10 мин, прибавили $K[C_6F_5BF_3]$ (274 мг, 1.00 ммоль) и поместили реактор в баню (130 °С). Суспензию перемешивали 4 ч, охладили, взяли пробу маточника, который содержал $M[4-C_6H_5SC_6F_4BF_3]$ и $M[3,4-(C_6H_5S)_2C_6F_3BF_3]$ (10 : 1, мольн.) (ЯМР ^{19}F). Через 12 ч (130 °С) состав маточника не изменился. Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли диглимом (3 × 5 мл), объединенный раствор упарили досуха при уменьшенном давлении, остаток промыли раствором K_2CO_3 , водой, бензолом и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Получили борат **2** (250 мг, 0.69 ммоль, 69 %).

б). Аналогично провели реакцию $K[C_6F_5BF_3]$ (500 мг, 1.82 ммоль) с тиофенолом (180 мг, 1.63 ммоль) и NaN (128 мг, 3.20 ммоль) в диглиме (4 мл) при 130 °С (8 ч). Проба маточника содержала $M[C_6F_5BF_3]$, $M[4-C_6H_5SC_6F_4BF_3]$ и $M[3,4-(C_6H_5S)_2C_6F_3BF_3]$ (10 : 86 : 4, мольн.) (ЯМР ^{19}F).

Реакция $K[C_6F_5BF_3]$ с тиофенолом и K_3PO_4 . В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником, загрузили $K[C_6F_5BF_3]$ (535 мг, 1.95 ммоль) и ДМАА (6 мл). Реактор заполнили аргоном, прибавили раствор C_6H_5SH (255 мг, 1.63 ммоль) в 1 мл ДМАА и K_3PO_4 (756 мг, 3.56 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 130 °С, охладили, профильтровали, осадок промыли ДМАА (2 × 5 мл). Объединенный раствор упарили на роторном испарителе, остаток промыли CH_2Cl_2 (2 × 10 мл) и сушили в вакууме. Получили продукт (520 мг), содержащий **2** и **3** (1 : 8, мольн.) (ЯМР ^{19}F). Перемешали 450 мг продукта с $MeOH$ (2 мл), центрифугировали, осадок повторно обработали $MeOH$ (2 мл). После центрифугирования осадок сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Получили борат **2** (412 мг, 1.13 ммоль, 58 %).

Общая методика получения соединений $K[4-RSC_6F_4BF_3]$

$K[4-C_6H_5SC_6F_4BF_3]$ (2). В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным хо-

лодильником, загрузили $K[C_6F_5BF_3]$ (390 мг, 1.42 ммоль), K_2CO_3 (260 мг, 1.88 ммоль) и ДМФА (3 мл). Реактор заполнили аргоном, добавили раствор C_6H_5SH (180 мг, 1.63 ммоль) в 1 мл ДМФА и поместили в предварительно нагретую баню (130 °С). Реакционную смесь перемешивали 4 ч, охладили, профильтровали, осадок промыли ДМФА (3 × 5 мл). Объединенный раствор упарили на роторном испарителе, остаток промыли диэтиловым эфиром (2 × 10 мл) и сушили в вакууме. Выход 442 мг (1.12 ммоль, 79 %). Спектр ЯМР 1H (ДМФА), δ , м. д.: 7.36 д (2H, $^3J_{HH} = 7.3$ Гц), 7.28 м (3H). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА), δ , м. д.: -132.5 м (2F-2,6), -133.5 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 40.8$ Гц, BF_3), -136.5 м (2F-3,5). Спектр ЯМР ^{11}B (ДМФА), δ , м. д.: 1.94 кв ($^1J_{BF} = 41.5$ Гц). Спектр ЯМР 1H (ацетон), δ , м. д.: 7.32 м (2H), 7.24 м (3H). Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон), δ , м. д.: -132.1 м (2F-2,6), -133.5 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 42.9$ Гц, BF_3), -136.1 м (2F-3,5). Найдено, %: С 39.12; Н 1.58; В 2.50; F 36.25; S 8.30. $C_{12}H_5BF_7KS$. M_r 364.13. Вычислено, %: С 39.58; Н 1.38; В 2.97; F 36.52; S 8.80.

$K[4-(3-CH_3OC_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ (4). Из $K[C_6F_5BF_3]$ (416 мг, 1.51 ммоль), $3-CH_3OC_6H_4SH$ (234 мг, 1.67 ммоль) и K_2CO_3 (253 мг, 1.83 ммоль). Выход 571 мг (1.45 ммоль, 96 %). Спектр ЯМР 1H (ДМФА), δ , м. д.: 7.29 дд (1H, $^3J_{H-5,H-4} = 8.3$ Гц, $^3J_{H-5,H-6} = 8.3$ Гц, H-5), 6.85 дд (1H, $^3J_{H-6,H-5} = 8.3$ Гц, $^4J_{H-6,H-4} = 2.5$ Гц, H-6), 6.82 т (1H, $^4J_{H-2,H-4,6} = 2.1$ Гц, H-2), 6.77 д (1H, $^3J_{H-4,H-5} = 7.7$ Гц, H-4), 3.79 с (3H, $OSCH_3$). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА), δ , м. д.: -132.4 м (2F-2,6), -133.3 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 40.8$ Гц, BF_3), -136.5 м (2F-3,5). Спектр ЯМР ^{11}B (ДМФА), δ , м. д.: 2.09 кв ($^1J_{BF} = 43$ Гц). Найдено, %: С 39.71; Н 2.00; В 2.27; F 33.05; S 7.45. $C_{13}H_7BF_7KOS$. M_r 394.15. Вычислено, %: С 39.61; Н 1.79; В 2.74; F 33.74; S 8.13.

$K[4-(4-трет-C_4H_9C_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ (5). Из $K[C_6F_5BF_3]$ (363 мг, 1.30 ммоль), $4-трет-C_4H_9C_6H_4SH$ (238 мг, 1.43 ммоль) и K_2CO_3 (207 мг, 1.50 ммоль). Выход 530 мг (1.26 ммоль, 97 %). Спектр ЯМР 1H (ДМФА), δ , м. д.: 7.42 д (2H, $^3J_{HH} = 8.5$ Гц), 7.23 д (2H, $^3J_{HH} = 8.5$ Гц), 1.26 с ($3CH_3$). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА), δ , м. д.: -132.4 м (2F-2,6), -133.3 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 40.8$ Гц, BF_3), -136.7 м (2F-3,5). Спектр ЯМР ^{11}B (ДМФА), δ , м. д.: 2.00 кв ($^1J_{BF} = 42$ Гц). Найдено, %: С 46.23; Н 4.09; В 2.11; F 32.38; S 7.08. $C_{16}H_{13}BF_7KS$. M_r 420.24. Вычислено, %: С 45.73; Н 3.12; В 2.57; F 31.65; S 7.63.

$K[4-(4-BrC_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ (6). Из $K[C_6F_5BF_3]$ (288 мг, 1.05 ммоль), $4-BrC_6H_4SH$ (227 мг, 1.20 ммоль) и K_2CO_3 (171 мг, 1.23 ммоль). Выход

428 мг (0.96 ммоль, 92 %). Спектр ЯМР 1H (ДМФА), δ , м. д.: 7.58 д (2H, $^3J_{HH} = 8.5$ Гц), 7.25 д (2H, $^3J_{HH} = 8.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА), δ , м. д.: -132.1 м (2F-2,6), -133.3 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 42$ Гц, BF_3), -136.6 м (2F-3,5). Спектр ЯМР ^{11}B (ДМФА), δ , м. д.: 2.08 кв ($^1J_{BF} = 42$ Гц). Найдено, %: С 31.84; Н 0.90; В 2.09; Br 18.25; F 29.87; S 7.29. $C_{12}H_4VBrF_7KS$. M_r 443.02. Вычислено, %: С 32.53; Н 0.91; В 2.44; Br 18.04; F 30.02; S 7.24.

K[4-(4-IC $_6$ H $_4$ S)C $_6$ F $_4$ BF $_3$] (7). Из $K[C_6F_5BF_3]$ (274 мг, 1.00 ммоль), 4-IC $_6$ H $_4$ SH (342 мг, 1.44 ммоль) и K_2CO_3 (224 мг, 1.62 ммоль) получили 400 мг смеси $K[C_6F_5BF_3]$ и $K[4-(4-IC_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ (1.6 : 10, мольн.). Аналитически чистый борат **7** (220 мг) получили перекристаллизацией из этанола. Спектр ЯМР 1H (ДМФА), δ , м. д.: 7.75 д (2H, $^3J_{HH} = 8.2$ Гц), 7.10 д (2H, $^3J_{HH} = 8.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА), δ , м. д.: -132.52 м (2F-2,6), -133.4 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 42$ Гц, BF_3), -136.3 м (2F-3,5). Спектр ЯМР ^{11}B (ДМФА), δ , м. д.: 2.00 кв ($^1J_{BF} = 42.5$ Гц). Найдено, %: С 28.45; Н 1.04; В 2.02; F 27.26; S 6.36. $C_{12}H_4BF_7IKS$. M_r 490.03. Вычислено, %: С 29.41; Н 0.82; В 2.21; F 27.14; S 6.54.

K[4-C $_3$ H $_7$ SC $_6$ F $_4$ BF $_3$] (17). Из $K[C_6F_5BF_3]$ (275 мг, 1.00 ммоль), C_3H_7SH (88 мг, 1.15 ммоль) и K_2CO_3 (166 мг, 1.20 ммоль). Выход 306 мг (0.92 ммоль, 92 %). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 2.69 т (2H, $^3J_{H-1,H-2} = 7.1$ Гц, CH_2S), 1.36 ткв (2H, $^3J_{H-2,H-1} = 7.1$ Гц, $^4J_{H-2,H-3} = 7.2$ Гц, CH_2), 0.81 т (3H, $^3J_{H-3,H-2} = 7.2$ Гц, CH_3). Спектр ЯМР ^{19}F (ДМФА), δ , м. д.: -133.3 м (2F-2,6), -133.1 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 40.8$ Гц, BF_3), -137.5 м (2F-3,5). Спектр ЯМР ^{11}B (ДМФА), δ , м. д.: 2.10 кв ($^1J_{BF} = 41$ Гц). Найдено, %: С 32.20; Н 2.80; В 2.99; F 39.65; S 9.50. $C_9H_7BF_7KS$. M_r 330.11. Вычислено, %: С 32.75; Н 2.14; В 3.27; F 40.29; S 9.71.

K[4-НОС $_2$ H $_4$ SC $_6$ F $_4$ BF $_3$] (19). Из $K[C_6F_5BF_3]$ (790 мг, 2.90 ммоль), $НОС_2H_4SH$ (272 мг, 3.48 ммоль) и K_2CO_3 (572 мг, 4.17 ммоль). Выход 888 мг (2.67 ммоль, 92 %). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д.: 3.78 с (1H, OH), 3.62 т (2H, $^3J_{H-2,H-1} = 6.6$ Гц, CH_2O), 2.98 т (2H, $^3J_{H-1,H-2} = 6.6$ Гц, CH_2S). Спектр ЯМР ^{19}F (ацетон- d_6), δ , м. д.: -133.3 м (2F-2,6), -133.9 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, $^1J_{FB} = 42$ Гц, BF_3), -137.2 м (2F-3,5). Спектр ЯМР ^{11}B (ацетон- d_6), δ , м. д.: 1.76 кв ($^1J_{BF} = 42.5$ Гц). Найдено, %: С 29.22; Н 1.90; В 2.76; F 39.23; S 10.35. $C_8H_3BF_7KOS$. M_r 332.08. Вычислено, %: С 28.93; Н 1.52; В 3.26; F 40.05; S 9.65.

Реакция $K[C_6F_5BF_3]$ с 2-CH $_3$ OCOC $_6$ H $_4$ SH и NaH. В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником и заполненную аргоном, загрузили 2-CH $_3$ OCOC $_6$ H $_4$ SH

(327 мг, 1.94 ммоль), диглим (5 мл) и NaH (110 мг) (66 мг, 2.75 ммоль 100 % NaH). Перемешали 5 мин, прибавили $K[C_6F_5BF_3]$ (380 мг, 1.39 ммоль) и реактор погрузили в предварительно нагретую баню (130 °С). Суспензию перемешивали 4 ч, охладили и упарили на роторном испарителе. Остаток промыли $CHCl_3$ (2 \times 10 мл), 20 % K_2CO_3 , водой, сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Получили борат **1** (378 мг) (ЯМР ^{11}B , ^{19}F).

Реакция $K[C_6F_5BF_3]$ с 2-CH $_3$ OCOC $_6$ H $_4$ SH и K_2CO_3 . В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником, загрузили $K[C_6F_5BF_3]$ (278 мг, 1.00 ммоль), 2-CH $_3$ OCOC $_6$ H $_4$ SH (219 мг, 1.30 ммоль), ДМФА (5 мл) и K_2CO_3 (200 мг, 1.44 ммоль). Реактор заполнили аргоном и поместили в баню (130 °С). Перемешивали 9 ч и охладили. Проба маточника показала наличие $K[C_6F_5BF_3]$ и $K[4-(2-CH_3OCOC_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ (100 : 15, мольн.) (ЯМР ^{19}F). Суспензию перенесли в колбу, реактор промыли ДМФА (2 \times 5 мл) и объединенный раствор упарили на роторном испарителе. Остаток промыли $CHCl_3$ (2 \times 10 мл), 1 % HCl, водой, сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Получили твердый белый продукт (280 мг).

Реакция $K[C_6F_5BF_3]$ с 4-нитротиофенолом и K_2CO_3 . В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником, загрузили $K[C_6F_5BF_3]$ (344 мг, 1.2 ммоль), 4-NO $_2$ C $_6$ H $_4$ SH (312 мг, 2.0 ммоль) и ДМАА (5 мл). Реактор заполнили аргоном и прибавили K_2CO_3 (360 мг, 2.6 ммоль). Перемешивали при 130 °С в течение 6 ч, охладили, осадок отфильтровали, промыли ДМАА (2 \times 10 мл). Темно-красный фильтрат разбавили водой (50–60 мл), прибавили 5 % HCl, получили желтую суспензию. Осадок отфильтровали, промыли этанолом (3 \times 4 мл) и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Получили твердый светло-коричневый продукт (300 мг), содержащий $K[4-(4-NO_2C_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ и (4-NO $_2$ C $_6$ H $_4$ S) $_2$ (2 : 3, мольн.) (ЯМР 1H , ^{19}F). Этот продукт нагрели в запаянной ампуле 8 ч при 120–125 °С с MeOH (4 мл). Охладили, осадок отфильтровали, промыли CH_2Cl_2 (2 \times 2 мл) и экстракт объединили с фильтратом. После упаривания при пониженном давлении остаток экстрагировали CH_2Cl_2 (4 мл), экстракт упарили и получили 70 мг желтого порошка.

(2,3,5,6-C $_6$ F $_4$ H)(4'-NO $_2$ C $_6$ H $_4$)S (15). Спектр ЯМР 1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 8.09 д (2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Гц), 7.42 д (2H, $^3J_{HH} = 8.8$ Гц), 7.42 м (1H, C $_6$ F $_4$ H). Спектр ЯМР ^{19}F (CH_2Cl_2), δ , м. д.: -132.6 ддд (2F, $^3J_{FF} = 22.1$ Гц, $^4J_{FH} = 8.1$ Гц, $^5J_{FF} = 13.1$ Гц, F-3,5), -137.2 дddd (2F, $^3J_{FF} = 22.5$ Гц, $^3J_{FH} = 9.9$ Гц,

$^4J_{\text{FF}} = 3.0$ Гц, $^5J_{\text{FF}} = 12.0$ Гц, F-2,6). Вычислено по m/z : 302.9972. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_4\text{NO}_2\text{S}$. Найдено m/z : 302.9976 [M^+].

Реакция $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ с тиосалициловой кислотой и K_2CO_3 . Реакцию $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (714 мг, 2.6 ммоль), 2-НОСОС $_6\text{H}_4\text{SH}$ (596 мг, 3.8 ммоль) и K_2CO_3 (653 мг, 4.7 ммоль) в ДМФА (14 мл) проводили аналогично (130 °С, 8 ч). Получили белый порошок (430 мг), состоящий из **1**, **10** и (2-НОСОС $_6\text{H}_4\text{S}$) $_2$.

Продукт нагрели с MeOH (4 мл) в запаянной ампуле при 110 °С (2 ч) и 120 °С (4 ч). Обработали аналогично **13** и получили замещенный дифенилсульфид **14** (50 мг).

(2,3,5,6- $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$)(2'-НОСОС $_6\text{H}_4\text{S}$) (14**).** Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 9.77 с (1H, COOH), 8.00 м (1H, H-3), 7.18 м (2H, H-4 или H-5 и $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$), 7.11 м (1H, H-5 или H-4), 6.59 д (1H, H-6). Спектр ЯМР ^{19}F (CH_2Cl_2), δ , м. д.: -133.0 м (2F, F-3,5), -137.9 м (2F, F-2,6). Вычислено, m/z : 302.0019. $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_4\text{O}_2\text{S}$. Найдено, m/z : 302.0015 [M^+].

Реакция $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ с этилмеркаптоацетатом и K_2CO_3 . В двухгорлую колбу емк. 20 мл, снабженную якорем и обратным холодильником, загрузили $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (385 мг, 1.40 ммоль), $\text{HSCH}_2\text{COOEt}$ (186 мг, 1.55 ммоль), K_2CO_3 (243 мг, 1.75 ммоль) и ДМФА (4 мл). Реактор заполнили аргоном, поместили в предварительно нагретую баню (130 °С). Реакционную смесь перемешивали 4 ч, охладили, профильтровали, осадок промыли ДМФА (2 × 8 мл). Объединенный раствор упарили на роторном испарителе, остаток промыли диэтиловым эфиром (3 × 10 мл) и высушили в вакууме. Получили твердый желто-оранжевый продукт (410 мг), содержащий $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ и, предположительно, бораты $\text{K}[4\text{-EtOCOCH}_2(\text{SCH}_2)_n\text{C}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$ (1 : 2, мольн.) (ЯМР ^1H , ^{19}F).

Реакция $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ с меркаптоуксусной кислотой и K_2CO_3 . Реакцию $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ (428 мг, 1.56 ммоль), HSCH_2COOH (174 мг, 1.89 ммоль) и K_2CO_3 (759 мг, 5.50 ммоль) в ДМФА (5 мл) проводили аналогично. Получили твердый белый продукт (511 мг), содержащий $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ и, предположительно, бораты $\text{K}[4\text{-НОСОCH}_2(\text{SCH}_2)_n\text{C}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$ (1 : 1, мольн.) (ЯМР ^1H , ^{19}F).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ не реагирует с тиофенолом в присутствии NEt_3 в ДМСО (22 °С, 17 ч и 70 °С, 8 ч), но полностью расходуется за 4 ч при взаи-

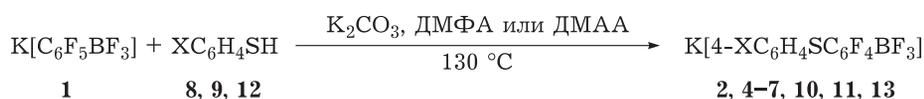
модействии с тиофенолятом калия в ДМФА (130 °С, 4 ч). В небольшом избытке нуклеофила (1.4 эквивалента) продуктами являются 4-фенилтио-2,3,5,6-тетрафторфенилтрифторборат калия **2** и $\text{K}[3,4\text{-(C}_6\text{H}_5\text{S)}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{BF}_3]$ **3** в соотношении 10 : 2 (мольн.). Под действием 2.3 эквивалента $\text{C}_6\text{H}_5\text{SK}$ получили смесь **2**, **3** и, предположительно, $\text{K}[3,4,5\text{-(C}_6\text{H}_5\text{S)}_3\text{C}_6\text{F}_2\text{BF}_3]$ и $\text{K}[3,4,6\text{-(C}_6\text{H}_5\text{S)}_3\text{C}_6\text{F}_2\text{BF}_3]$.

Хотя этот эксперимент оказался успешным, более практичным является генерирование S-нуклеофилов *in situ* из тиолов и сильных оснований. Действительно, в ходе реакции бората **1** с тиофенолятом натрия (из $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ и NaH) в диглиме (130 °С, 4 ч) получены соли $\text{M}[4\text{-C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$ и $\text{M}[3,4\text{-(C}_6\text{H}_5\text{S)}_2\text{C}_6\text{F}_3\text{BF}_3]$ в соотношении 10 : 1 (мольн.) ($\text{M} = \text{K, Na}$). Изомеров $\text{M}[2\text{-C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$ и $\text{M}[3\text{-C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$ не обнаружено (ЯМР ^{19}F). После обработки реакционной смеси раствором карбоната калия выделили борат **2**, содержащий следы бората **3**. Последний продукт получался даже в недостатке нуклеофила, подтверждая сильный активирующий эффект группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$.

Стремясь избежать образования трудноотделимых продуктов полифенилтиолирования, мы провели реакцию бората **1** с недостатком тиофенола в присутствии фосфата калия (130 °С, 4 ч) в ДМАА. В результате получили смесь боратов **1** и **2** (1 : 8, мольн.), из которой целевой продукт **2** выделили с выходом ~60 % обработкой метанолом, в котором борат **1** растворим лучше (38 мг/мл), чем борат **2**. Использование в качестве основания K_2CO_3 в ДМФА позволило получить борат **2** при практически эквимольном соотношении бората **1** и тиофенола. При 130 °С борат **1** за 4 ч полностью превратился в **2**, который выделили с выходом 79 %.

Приняв эти условия за базовые, мы ввели в реакцию с боратом **1** арилтиофенолы, содержащие электронодонорные и электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре.

При взаимодействии бората **1** с 3-метокси-тиофенолом и 4-*трет*-бутилтиофенолом в присутствии K_2CO_3 с высокими выходами получили 4-(3-метоксифенилтио)тетрафторфенилтрифторборат калия **4** и 4-(4-*трет*-бутилфенилтио)тетрафторфенилтрифторборат калия **5** соответственно. Под действием менее нуклеофильных арилтиолатов, генерированных из 4-бромтиофенола или 4-йодтиофенола и K_2CO_3 , также происходит замещение фтора в *пара*-положение к атому бора бората **1** и образуются 4-(4-бромфенилтио)тетрафторфенилтри-



X = H (**2**) (79 %), 3-OMe (**4**) (96 %), 4-(CH₃)₃C (**5**) (97 %), 4-Br (**6**) (92 %), 4-I (**7**) (60 %), 2-COOH (**9, 10**), 2-COOCH₃ (**8, 11**), 4-NO₂ (**12, 13**)

Схема 3. Замещение атома фтора в пентафторфенилтрифторборате калия арентиолатами.

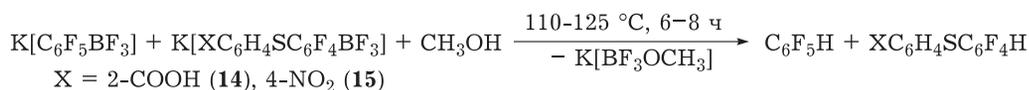


Схема 4. Гидроборирование боратов **1**, **14** и **15**.

фторборат калия **6** и 4-(4-иодфенилтио)тетрафторфенилтрифторборат калия **7** (схема 3).

Арилтиолы, содержащие сильные электроноакцепторные заместители, реагируют с **1** значительно медленнее. В отличие от тиофенолята натрия, 2-метоксикарбонилтиофенол **8** не взаимодействует с боратом **1** в присутствии NaH в диглиме при 130 °С в течение 4 ч. В то же время борат **1** вступает в реакции с S-нуклеофилами, генерированными из 2-НОСОС₆H₄SH **9** или 2-СН₃ОСОС₆H₄SH **8** и К₂СО₃ в ДМФА при 130 °С, но продукты замещения атома фтора получаются с низкими выходами (см. схему 3). Так, в спектре ЯМР ¹⁹F раствора продукта, полученного из **1** и **9**, помимо сигналов $K[C_6F_5BF_3]$ при -132.7 кв (3F, ВF₃), -134.6 м (2F, F-2,6), -161.8 т (1F, F-4), -165.5 м (2F, F-3,5) м. д. присутствуют сигналы $K[4-(2-НОСОС_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ **10** при -131.4 м (2F, F-2,6), -133.0 кв (3F, ВF₃), -136.5 м (2F, F-3,5) м. д. (соотношение **1** : **10** = 10 : 5, мольн.) (в ДМАА). В спектре ЯМР ¹H основными являются сигналы (2-СООНС₆H₄S)₂, расположенные при 13.1 шир. с (2H, СООН), 8.10 д (2H, H-6), 7.71 д (2H, H-3), 7.59 т (2H, H-4 или 5), 7.37 т (2H, H-5 или 4) м. д. Кроме них присутствуют сигналы при 8.04 д (1H), 7.52 т (1H), 7.29 т (1H) и 6.79 д (1H) м. д., отнесенные к $K[4-(2-НОСОС_6H_4S)C_6F_4BF_3]$. В спектрах ЯМР раствора продукта, полученного из **1** и **8**, наблюдается аналогичная картина. Спектр ЯМР ¹⁹F содержит сигналы $K[C_6F_5BF_3]$ и, предположительно, сигналы $K[4-(2-СН_3ОСОС_6H_4S)C_6F_4BF_3]$ **11** при -133 (5F, 2F-2,6 и ВF₃), -136.7 м (2F-3,5) м. д. (соотношение **1** : **11** = 10 : 2, мольн.) (в ДМСО-d₆). В спектре ЯМР ¹H основными являются сигналы (2-СН₃ОСОС₆H₄S)₂, расположенные при 8.09 д (2H, H-6), 7.72 т (2H, H-4 или 5), 7.53 т (2H, H-5 или 4), 7.38 д (2H, H-3), 2.70 с (6H,

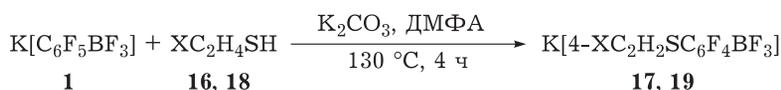
СООСН₃) м. д. Кроме них присутствуют сигналы при 8.16 д (1H), 7.70 т (1H), 7.50 т (1H) и 6.81 д (1H) м. д., отнесенные, предположительно, к $K[4-(2-СН_3ОСОС_6H_4S)C_6F_4BF_3]$.

В тех же условиях борат **1** под действием 4-нитротииофенола **12** и К₂СО₃ в ДМАА дал 4-(4-нитрофенилтио)тетрафторфенилтрифторборат калия **13**, строение которого следует из спектров ЯМР ¹⁹F (квartet 1:1:1:1 при -133.4 м. д. (ВF₃) и мультиплеты равной интенсивности при -131.1 (2F, F-3,5) и -136.6 (2F, F-2,6) м. д.) и ЯМР ¹H (дублеты равной интенсивности при 8.25 и 7.49 м. д., ³J_{H,H} = 8.2 Гц) (в ДМАА). Продукт, полученный после обработки реакционной смеси, содержал также 4,4'-динитродифенилдисульфид.

Строение боратов **10** и **13** подтверждено гидроборированием в соответствующие 2,3,5,6-тетрафторфенил(арил)сульфиды **14** и **15** по процедуре, предложенной в работе [28] (схема 4). Соединение **14** также получено встречным синтезом из С₆F₅Н и тиосалициловой кислоты.

Низкая скорость образования соединений $K[XC_6H_4SC_6F_4BF_3]$ (X = 2-СООН, 2-СООМе, 4-NO₂) приводит к расходу нуклеофилов в побочных процессах (в основном к превращению в дисульфиды XC₆H₄SSC₆H₄X). Вместе с этим количество бората **1** в выделенных продуктах невелико по сравнению со взятым в реакцию. Повидимому, он также расходуется в побочных процессах при 130 °С, вероятно, вследствие гидроборирования в пентафторбензол (С₆F₅Н, т. кип. 83–85 °С). По совокупности этих обстоятельств оптимизацию условий для препаративного получения продуктов **10, 11, 13** далее не проводили.

Условия арилтиолирования бората **1** оказались оптимальными для его алкантиолирова-



X = CH₃ (**16, 17**) (92 %), HO (**18, 19**) (92 %)

Схема 5. Замещение атома фтора в пентафторфенилтрифторборате калия алкантиолатами.

ния. Реакция бората **1** с пропантиолом **16** и K₂CO₃ в ДМФА дала 4-пропилтиотетрафторфенилтрифторборат калия **17**. А с 2-меркаптоэтаноном **18** получили 4-(2-гидроксиэтилтио)тетрафторфенилтрифторборат калия **19** (схема 5).

При взаимодействии **1** с HSCH₂COOEt в присутствии K₂CO₃ также замещается фтор в *para*-положении к бору. Но кроме непрореагировавшего бората **1** и ожидаемого бората K[4-EtOCOCH₂SC₆F₄BF₃] получают еще несколько соединений с фрагментами -CH₂SC₆F₄BF₃K. В спектре ЯМР ¹⁹F продукта содержались сигналы бората **1** и четыре группы сигналов в областях (-132)-(-133), (-136)-(-138) м. д. в соотношении 10 : 3 : 6 : 6 : 3 и совокупность сигналов групп BF₃K (квартеты 1 : 1 : 1 : 1 при -133.5 м. д.) соответствующей интенсивности. Сигналов соединений, отвечающих дизаменению атомов фтора в **1**, не наблюдали. В спектре ЯМР ¹H содержались четыре синглета при 3.74, 3.61, 3.50 и 3.39 м. д. в соотношении 10 : 5 : 20 : 5, относящиеся к фрагментам SCH₂CO, и налагающиеся сигналы трех этоксильных групп при 4.0 (три квартета) и 1.3 (три триплета) м. д. Похожий результат получили в реакции бората **1** с HSCH₂COOH в тех же условиях. По данным ЯМР ¹⁹F, продукт содержал борат **1** и три соединения (10 : 7 : 2 : 2, мольн.), которым отнесены сигналы при (-133.4)-(-134.9) м. д. (F-2,6), (-137.1)-(-138.1) м. д. (F-3,5) соответствующей интенсивности и налагающиеся сигналы четырех групп BF₃K при -133 м. д. В спектре ЯМР ¹H содержались синглеты при 3.4-2.7 м. д. Близкие спектральные характеристики образующихся соединений позволяют предположить участие в реакции нуклеофилов, которые получают из продуктов самоконденсации HSCH₂COOR' [29], а эти серусодержащие заместители имеют строение -S(CH₂S)_nCH₂COOR' (R' = H, Et).

Строение полученных боратов K[4-ArSC₆F₄BF₃] и K[4-AlkSC₆F₄BF₃] установлено по данным элементного анализа и спектров ЯМР ¹H, ¹¹B и ¹⁹F. Спектры ЯМР ¹¹B содержат сигнал группы [BF₃⁻] при 1.7-2.1 м. д. (квартет, ¹J_{BF} = 40-42 Гц),

а в спектрах ЯМР ¹⁹F сигнал этой группы проявляется в виде квартета 1 : 1 : 1 : 1 при -133 м. д. Сигналы атомов фтора тетрафторфенильного фрагмента представляют собой мультиплеты AA'BB', расположенные при (-132)-(-134) (F-2,6) и (-136)-(-137) (F-3,5) м. д. Минорный продукт **3** не выделяли из смеси с боратом **2** и приписали ему строение K[3,4-(C₆H₅S)₂C₆F₃BF₃] на основании спектра ЯМР ¹⁹F, в котором помимо сигналов **2** содержатся сигналы при -93.1 дквд (1F, ⁴J_{F-2,F-6} = 12.2 Гц, ⁴J_{F-2,BF} = 12.2 Гц, ⁵J_{F-2,F-5} = 14.7 Гц, F-2), -123.2 дквд (1F, ⁴J_{F-6,F-2} = 12.2 Гц, ⁴J_{F-6,BF} = 12.2 Гц, ³J_{F-6,F-5} = 24.3 Гц, F-6), -131.1 дд (1F, ³J_{F-5,F-6} = 25.9 Гц, ⁵J_{F-5,F-2} = 15.1 Гц, F-5), -133.6 кв 1 : 1 : 1 : 1 (3F, ¹J_{FB} = 42 Гц, BF₃) м. д., что близко к значениям химических сдвигов, рассчитанным по инкрементам: -102 (F-2), -122 (F-6) и -128 (F-5) м. д. Строение продуктов полизамещения K[(C₆H₅S)₃C₆F₂BF₃] основано на наличии в спектре ЯМР ¹⁹F реакционной смеси сигналов при -84.4 кв (2F, ⁴J_{F-2,6,BF} = 12.4 Гц, F-2,6) м. д. (борат K[3,4,5-(C₆H₅S)₃C₆F₂BF₃]) и -92.75 д (1F, ⁴J_{F-5,F-2} = 17.4 Гц, F-5), -93.94 дкв (3F, ⁴J_{F-2,F-5} = 18.5 Гц, ⁴J_{F-2,BF} = 18.5 Гц, F-2) м. д. (борат K[3,4,6-(C₆H₅S)₃C₆F₂BF₃]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что в данных условиях замещение фтора в K[C₆F₅BF₃] происходит исключительно в *para*-положение к атому бора и, несмотря на общую тенденцию стимулировать замещение второго атома фтора при введении заместителя ArS или AlkS в полифторированное соединение, здесь этого удается практически избежать. Причиной тому является противоположно направленный деактивирующий эффект группы [BF₃⁻]. Таким образом, эта реакция служит удобным методом получения разнообразных боратов K[4-RSC₆F₄BF₃], исходя из доступного бората K[C₆F₅BF₃]. Дальнейшее взаимодействие K[4-RSC₆F₄BF₃] с S-нуклеофилами дает K[3,4-(RS)₂C₆F₃BF₃], но сопровождается образованием заметного количества продуктов полизамещения. То есть совместный

электронный эффект двух заместителей RS выше такового трифторборатной группы, и получение боратов $K[3,4-(RS)_2C_6F_3BF_3]$ этим путем потребует трудоемкой процедуры их выделения из смеси с $K[4-RSC_6F_4BF_3]$. В то же время из-за низкой электрофильности соли $K[C_6F_5BF_3]$ область практического применения реакции для синтеза $K[4-RSC_6F_4BF_3]$ ограничена S-нуклеофилами, для которых значения параметров нуклеофильности (N) не ниже 22. В качестве примеров укажем известные величины N (в ДМСО) некоторых анионов, которые были использованы в этой работе или структурно близки им: $4-CH_3OC_6H_4S^-$ (N = 24.97), $4-CH_3C_6H_4S^-$ (N = 24.35), $C_6H_5S^-$ (N = 23.36), $4-BrC_6H_4S^-$ (N = 22.80), $^-OC(=O)CH_2S^-$ (N = 22.62), $4-NO_2C_6H_4S^-$ (N = 18.92) [30, 31].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Melen R. L. Applications of pentafluorophenyl boron reagents in the synthesis of heterocyclic and aromatic compounds // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, No. 10. P. 1161–1174.
- Molander G. A., Ellis N. Organotrifluoroborates: protected boronic acids that expand the versatility of the Suzuki coupling reaction // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40, No. 4. P. 275–286.
- Stefani H. A., Cella R., Vieira A. S. Recent advances in organotrifluoroborates chemistry // Tetrahedron. 2007. Vol. 63, No. 18. P. 3623–3658.
- Darses S., Genet J.-P. Potassium organotrifluoroborates: new perspectives in organic synthesis // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, No. 1. P. 288–325.
- António J. P. M., Russo R., Carvalho C. P., Cal P. M. S. D., Gois P. M. P. Boronic acids as building blocks for the construction of therapeutically useful bioconjugates // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48, No. 13. P. 3513–3536.
- Адонин Н. Ю., Бардин В. В. Полифторированные органические соединения бора // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 9. С. 832–860.
- Bardin V. V., Frohn H.-J. (Polyfluoroorgano)haloboranes and (polyfluoroorgano)fluoroborate salts: preparation, NMR spectra and reactivity // Main Group Met. Chem. 2002. Vol. 25, No. 10. P. 589–613.
- Политанская Л. В., Селиванова Г. А., Пантелеева Е. В., Третьяков Е. В., Платонов В. Е., Никульшин П. В., Виноградов А. С., Зонов Я. В., Карпов В. М., Меженкова Т. В., Васильев А. В., Колдобский А. Б., Шилова О. С., Морозова С. М., Бургарт Я. В., Щегольков Е. В., Салоутин В. И., Соколов В. Б., Аксиненко А. Ю., Ненайденко В. Г., Москалик М. Ю., Астахова В. В., Шаинян Б. А., Таболин А. А., Иоффе С. Л., Музалевский В. М., Баленкова Е. С., Шастин А. В., Тютюнов А. А., Войко В. Э., Игумнов С. М., Дильман А. Д., Адонин Н. Ю., Бардин В. В., Масоуд С. М., Воробьева Д. В., Осипов С. Н., Носова Э. В., Липунова Г. Н., Чарушин В. Н., Прима Д. О., Макаров А. Г., Зибарев А. В., Трофимов Б. А., Собенина Л. Н., Беляева К. В., Сосновских В. Я., Обьденнов Д. Л., Усачев С. А. Перспективные точки роста и вызовы фторорганической химии // Успехи химии. 2019. Т. 88, № 5. С. 425–569.
- Efficient Preparations of Fluorine Compounds / H. W. Roesky (Ed.). Hoboken: Wiley Sons, 2013. 480 p.
- Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials / D. G. Hall (Ed.). 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 701 p.
- Synthesis and Application of Organoboron Compounds / E. Fernández, A. Whiting (Eds.). Heidelberg: Springer, 2015. 331 p.
- Adonin N. Yu., Prikhod'ko S. A., Bardin V. V., Parmon V. N. The first example of the *ortho*-directing effect of the weakly coordinating substituent $[-BF_3]^-$ in the catalytic hydrodefluorination of the pentafluorophenyltrifluoroborate anion // Mendeleev Commun. 2009. Vol. 19, No. 5. P. 260–262.
- Shabalin A. Yu., Adonin N. Yu., Bardin V. V., Prikhod'ko S. A., Timofeeva M. N., Bykova M. V., Parmon V. N. Synthesis of $K[4-ROC_6F_4BF_3]$ from potassium pentafluorophenyltrifluoroborate and O-nucleophiles // J. Fluorine Chem. 2013. Vol. 149. P. 82–87.
- Shabalin A. Yu., Adonin N. Yu., Bardin V. V., Taran O. P., Ayusheev A. B., Parmon V. N. Synthesis of potassium 4-(1-azol-1-yl)-2,3,5,6-tetrafluorophenyltrifluoroborates from $K[C_6F_5BF_3]$ and alkali metal azol-1-ides. The dramatic distinction in nucleophilicity of alkali metal azol-1-ides and dialkylamides // J. Fluorine Chem. 2013. Vol. 156. P. 290–297.
- Shabalin A. Yu., Adonin N. Yu., Bardin V. V. Substitution of fluorine in $M[C_6F_5BF_3]$ with organolithium compounds: distinctions between O- and N-nucleophiles // Beilstein J. Org. Chem. 2017. Vol. 13. P. 703–713.
- Kobrina L. S. Nucleophilic substitution in polyfluoroaromatic compounds // Fluorine Chemistry Reviews / P. Tarrant (Ed.). Vol. 7. New York: Marcel Dekker, 1974. P. 1–114.
- Frohn H.-J., Franke H., Fritzen P., Bardin V. V. (Fluoroorgano)fluoroboranes and -fluoroborates I: synthesis and spectroscopic characterization of potassium fluoroaryltrifluoroborates and fluoroaryldifluoroboranes // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 598, No. 1. P. 127–135.
- Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of Laboratory Chemicals. 6th ed. Oxford: Elsevier, 2009. 743 p.
- Adonin N. Yu., Babushkin D. E., Parmon V. N., Bardin V. V., Kostin G. A., Mashukov V. I., Frohn H.-J. The effect of N-heterocyclic carbene ligands in the palladium-catalyzed cross-coupling reaction of $K[C_6F_5BF_3]$ with aryl iodides and aryl bromides // Tetrahedron. 2008. Vol. 64, No. 25. P. 5920–5924.
- Cristol S. J., Jarvis B. B. Bridged polycyclic compounds. XLIV. Stereochemistry of cyclopropane ring formation from substituted dibenzobicyclo[3.2.1]octadienes // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, No. 2. P. 401–406.
- Bellale E. V., Chandhari M. K., Akamanchi K. G. A simple, fast and chemoselective method for the preparation of arylthiols // Synthesis. 2009. No. 19. P. 3211–3213.
- Heine N. B., Studer A. Poly(paraphenylene sulfide) and poly(metaphenylene sulfide) via light-initiated $S_{RN}1$ -type polymerization of halogenated thiophenols // Macromol. Rapid Commun. 2016. Vol. 37, No. 18. P. 1494–1498.
- Katz L., Karger L. S., Schroeder W., Cohen M. S. Hydrazine derivatives. I. Benzalthio- and bisbenzaldithio-salicylhydrazide // J. Org. Chem. 1953. Vol. 18, No. 10. P. 1380–1402.
- Overman L. E., Smoot J., Overman J. D. The reduction of aryl disulfides with triphenylphosphine and water // Synthesis. 1974. No. 1. P. 59–60.
- Murahashi S.-I., Zhang D., Iida H., Miyawaki T., Uenaka M., Murano K., Meguro K. Flavin-catalyzed aerobic oxidation of sulfides and thiols with formic acid/triethylamine // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, No. 71. P. 10295–10298.
- Cui B., Kosobokov M., Matsuzaki K., Tokunaga E., Shibata N. IF_5 affects the final stage of the Cl–F exchange fluorination in the synthesis of pentafluoro- λ^6 -sulfanyl-

- pyridines, pyrimidines and benzenes with electron-withdrawing substituents // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53, No. 44. P. 5997–6000.
27. Тихова В. Д., Фадеева В. П., Никуличева О. Н., Добринская Т. А., Дерябина Ю. М. Определение фтора в составе органических функциональных материалов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2022. Т. 30, № 6. С. 660–673.
28. Adonin N. Yu., Shabalin A. Yu., Bardin V. V. Hydrodeboration of potassium polyfluoroaryl(fluoro)borates with alcohols // *J. Fluorine Chem.* 2014. Vol. 168. P. 111–120.
29. Schöberl A., Wiehler G. Über die Dehydratisierung von Thioglykolsäure, deren Kondensationspolymere und über Dithioglykolid // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1955. Vol. 595, Nr. 2. S. 101–130. (In Germ.).
30. Phan T. B., Breugst M., Mayr H. Towards a general scale of nucleophilicity? // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45, No. 23. P. 3869–3874.
31. Jüstel P. M., Pignot C. D., Ofial A. R. Nucleophilic reactivities of thiophenolates // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86, No. 8. P. 5965–5972.

Поступила в редакцию 06.02.2024

Одобрена после рецензирования 01.04.2024

Принята к публикации 20.05.2024