

На правах рукописи



Дян Ок Тон

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА
1,1-ДИФТОРНАФТАЛИН-2(1*H*)-ОНОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНО
ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРЕНОВ

(02.00.03 – Органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бородкин Геннадий Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, старший научный сотрудник

Рулёв Александр Юрьевич

ведущий научный сотрудник

ФГБУН ВПО Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск

кандидат химических наук

Степанов Александр Александрович

научный сотрудник

ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. Н.Н. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Защита состоится «21» сентября 2018 г. в 9³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 при ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.ed.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева 9, ученому секретарю диссертационного совета Д 003.049.01; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «06» июля 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук



Лузина О.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время органическая электроника является одним из самых актуальных направлений в науке о материалах. Одним из главных преимуществ органических материалов является возможность создания устройств на их основе с помощью относительно дешевых растворных методов – струйной печати, рулонных технологий, флексографии и др.

Полициклические ароматические соединения (ПАС) представляют значительный интерес для органической электроники ввиду своих полупроводниковых свойств. Например, линейные полиацены – тетрацен, пентацен и их производные, сопоставимые по эффективности с поликристаллическим кремнием, являются стандартами органической полупроводниковой электроники. Несмотря на высокие показатели эффективности, ПАС обладают рядом недостатков, которые препятствуют широкому внедрению разработок в промышленность. В частности, низкая устойчивость полиаценов по отношению к окислению и фотохимической димеризации приводит к быстрой деградации электронных устройств на их основе, а низкая растворимость полиароматических соединений в большинстве растворителей усложняет процессы создания устройств. Именно эти недостатки являются основной причиной отсутствия на сегодняшний день коммерчески доступных органических транзисторов.

Фторированные ПАС особенно перспективны благодаря уникальным свойствам атома фтора, в частности высокой электроотрицательности, относительно небольшому размеру и способности участвовать в нековалентных взаимодействиях с другими атомами. В этой связи актуальной задачей является разработка новых методов синтеза фторированных ПАС.

Степень разработанности темы. Благодаря большому интересу научного сообщества к ПАС, на сегодняшний день существует несколько подходов к их направленному синтезу. В литературе имеются примеры использования в синтезе ПАС меж- и внутримолекулярных реакций кросс-сочетания Кумады и Сузуки, дегидрогалогенирования с участием палладия, окислительной фотоциклизации, а также тримеризации ацетиленов.

Использование реакции $[4+2]$ -циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера), позволяет осуществлять сборку протяженных полициклических систем из функционально замещенных фрагментов и является одним из наиболее привлекательных синтетических методов. В контексте синтеза фторированных ПАС этот метод открывает возможности введения фторированных заместителей на ранних стадиях синтеза. На сегодняшний день прошло уже 90 лет с начала публикации цикла работ Отто Дильса и Курта Альдера, посвященных реакции $[4+2]$ -циклоприсоединения, и существует множество работ, описывающих синтетические возможности и способы практического применения этой реакции в том числе для синтеза ПАС. Циклоприсоединение фторзамещенных соединений также описано в

научной литературе, однако недостаток разнообразия фторированных строительных блоков ограничивает синтетический потенциал реакции Дильса-Альдера в синтезе фторированных ПАС.

Целью диссертационного исследования является введение 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакцию Дильса-Альдера в качестве диенофилов и разработка методов синтеза фторированных ПАС на их основе. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Установление реакционной способности замещенных 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакции [4+2]-циклоприсоединения с простыми модельными диенами различных классов, выявление влияния заместителей в составе диенофила на протекание реакции, сравнение активности 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов с известными диенофилами.
2. Изучение влияния реакционных условий на протекание реакции (эффекты растворителя, микроволнового излучения, температуры).
3. Разработка методов ароматизации первичных циклоаддуктов в полиароматические производные нафталина, фенантрена.
4. Разработка и оптимизация методов синтеза замещенных тетрафенов по реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов.
5. Оценка перспективности полученных фторзамещенных тетрафенов в качестве органических полупроводников на основании величин энергетического зазора ВЗМО-НСМО.

Научная новизна и практическая значимость. В результате проведенной работы впервые была исследована реакция Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов – бензаннелированных циклогекса-2,4-диенонов, несущих в своем составе двойную связь в *Z*-конфигурации, сопряженную с ароматической π -системой.

Изучена активность 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакции [4+2]-циклоприсоединения с набором диенов различных классов (циклические, ациклические, гетероциклические, ароматические). Полученные экспериментальные данные обоснованы с помощью квантово-химических расчетов энергетических параметров реакции методом DFT. В рамках модели искажение-взаимодействие установлен вклад искажения геометрии диеновой и диенофильной компонент в ходе реакции в энергетический барьер реакции. Установлено влияние структуры диена, диенофила и реакционных условий на протекание реакции. Влияние растворителя на взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она с цикlopентадиеном изучено на примере 22 растворителей, найдена зависимость стереоселективности реакции от эмпирических параметров полярности растворителей. Полученные данные представляют фундаментальную ценность, расширяя круг доступных фторированных диенофилов для реакции Дильса-Альдера.

На основе реакции циклоприсоединения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов разработан метод синтеза фторзамещенных тетрафенонов. Благодаря многопараметровой оптимизации реакционных условий предложенный метод

позволяет получать замещенные 5,5-дифтортетрафен-6(5*H*)-оны за 30 минут с хорошими выходами. В результате исследований предложены два эффективных метода восстановительной ароматизации тетрафенонов, приводящие к образованию фторированных ПАС углового строения. Таким образом впервые был осуществлен синтез набора 5-фтортетрафен-6-ил ацетатов – фторзамещенных ПАС углового строения, перспективных для использования в качестве органических полупроводников.

Сборка протяженных замещенных полициклических систем из предварительно модифицированных строительных блоков является эффективной стратегией органического синтеза, которая позволяет избежать проблемы низкой региоселективности, сопряженной с введением заместителей на поздних стадиях синтеза. Полученные в результате исследований результаты по величинам энергетических зазоров ВЗМО-НСМО полученных фторированных тетрафенов наряду с коммерческой доступностью реагентов и умеренными выходами используемых реакций указывают на перспективность рассматриваемого подхода в дизайне новых органических полупроводниковых материалов.

Методология и методы исследования. В ходе работы применялись различные методы химического эксперимента, методы выделения химических соединений (колоночная хроматография, кристаллизация, сублимация, экстракция), физико-химические методы установления структуры химических соединений: спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F с применением гетероядерных корреляций ^1H - ^{13}C , гомоядерных корреляций ^1H - ^1H , а также спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера, оптическая спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ. Для интерпретации результатов использованы вычислительные методы квантовой химии в рамках теории функционала электронной плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту.

1. Замещенные 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-оны вступают в реакцию Дильса-Альдера с модельными диенами, проявляя умеренную активность. Продемонстрирована обратимость циклоприсоединения при высоких температурах в реакции с цикlopentadiеном, получены корреляции диастереомерного отношения *эндо/экзо* с эмпирическими параметрами полярности растворителей.

2. Предложен подход к синтезу производных фенантрена и дигидрофенантрена, основанный на ароматизации циклоаддуктов с цикlopentadiеном, 1,3-циклогексадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном путем отщепления фтороводорода.

3. Расчетными методами квантовой химии установлены энергетические параметры взаимодействия 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она с рядом модельных диенов, интерпретированы наблюдаемые экспериментальные результаты. Установлен вклад энергии искажения геометрии диена и диенофила в ходе реакции в величину энергетического барьера циклоприсоединения.

4. Разработан новый метод синтеза фторированных замещенных тетрафенов на основе реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов. Предложены два эффективных метода ароматизации первичных аддуктов циклоприсоединения в ароматические соединения.

5. Показана перспективность полученных фторзамещенных тетрафенов в качестве органических полупроводниковых материалов на основании их устойчивости к окислению кислородом воздуха, растворимости и величин энергетического зазора ВЗМО-НСМО.

Степень достоверности и апробация результатов. При выполнении данной работы были синтезированы 26 ранее не описанных соединений. Структура всех новых соединений установлена по данным спектроскопии ЯМР с использованием гомо- и гетероядерных корреляций и спектроскопии NOE, масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК-спектроскопии и оптической спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра, а также элементного анализа. Для ряда структур получены данные РСА.

Результаты работы представлены в виде докладов на 16 российских и международных конференциях.

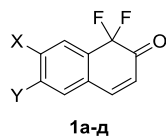
Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 тезисов докладов и три статьи в международных журналах, рецензируемых и индексируемых в признанных международных системах цитирования.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 122 страницах, содержит 62 схемы, 7 рисунков и 8 таблиц. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений, списка использованной литературы и приложений. Список цитируемой литературы включает 118 наименований.

Личный вклад соискателя. Соискателем выполнена основная экспериментальная работа, обработка и анализ спектральных данных, а также структурная идентификация продуктов. Помимо экспериментальной работы автором проведены квантово-химические расчеты методом DFT и анализ оригинальной литературы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-33-00944 и 18-33-00529).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор посвящен использованию реакции Дильса-Альдера в синтезе ПАС, в том числе фторированных, и охватывает литературные данные, опубликованные в период с 2000 по 2016 гг.



a: X=Y=H
b: X=H, Y=Br
v: X=Br, Y=H
г: X=H, Y=CN
д: X=H, Y=SO₂NH₂

Объектами исследования являются новые диенофилы для реакции Дильса-Альдера: 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-оны **1a-d** – бензаннелированных

циклогекса-2,4-диенонов, несущих в своем составе двойную связь в *Z*-конфигурации, сопряженную с ароматической π -системой.

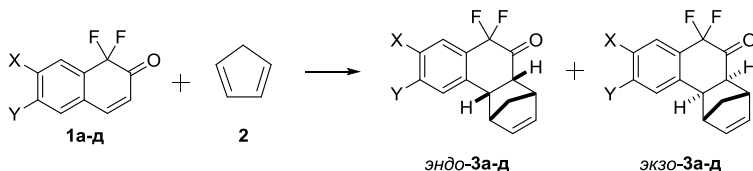
1. Изучение реакционной способности 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакции Дильса-Альдера с модельными диенами

Задачей первого этапа работы стало установление общей реакционной способности предлагаемого типа диенофилов в реакции [4+2]-циклоприсоединения. Для этого 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-он **1a** был введен в реакцию с простыми модельными диенами различных классов: цикlopentadiен, циклогекса-1,3-диен, фуран, антрацен, 2,3-диметилбута-1,3-диен.

1.1 Взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она с цикlopentadiеном

При взаимодействии **1a** с 5-кратным избытком цикlopentadiена **2** в течение 1 часа при 110°C конверсия исходного кетона составила 10% с образованием смеси диастереомерных аддуктов *эндо*- и *экзо*-**3a** (Схема 1), соотношение *эндо*/*экзо* (*N/X*) равно 4,5 (Таблица 1, строка 1). Циклоаддукты были охарактеризованы с применением методов мультаядерной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC). Стереохимическая конфигурация продуктов была определена методом NOESY.

Схема 1



Микроволновое излучение широко используется в органическом синтезе в течение последних двадцати лет. В частности, оно применяется для быстрого нагрева и поддержания равномерного распределения температуры в реакционной смеси. Увеличение температуры до 150°C с использованием микроволнового излучения привело к ожидаемому повышению конверсии **1a** и снижению соотношения *N/X*, однако дальнейшее повышение температуры до 180°C, привело к существенному снижению конверсии **1a** (Таблица 1, строка 5), что можно объяснить наличием равновесия циклоприсоединение-циклораспад, известного для реакции Дильса-Альдера. Данное утверждение было подтверждено выдерживанием смеси аддуктов **3a** при 180°C в течение получаса. Соотношение исходного кетона **1a** к аддуктам **3a**, полученное из спектра ^{19}F ЯМР смеси, совпадает с таковым для строки 6 (Таблица 1).

Проведение реакции в толуоле и в отсутствие растворителя осложняется образованием димера цикlopentadiена, что препятствовало полной конверсии исходного кетона **1a**. Использование дихлорметана в качестве растворителя приводит к повышению конверсии **1a** с незначительной степенью димеризации **2**. В этом случае полной конверсии **1a** с высоким соотношением *N/X* удалось достичь при 40°C за 10 суток (Таблица 1, строка 10).

Таблица 1. Оптимизация реакционных условий для взаимодействия **1a** с **2**.

№	Условия реакции	Конверсия 1a , %	Соотн. N/X
1	Толуол, 110°C, 1 ч.	10	4,5
2	Толуол, МВ, 110°C, 1 ч.	21	4,5
3	Толуол, МВ, 150°C, 0,5 ч.	63	3,4
4	Толуол, МВ, 150°C, 1 ч.	73	3,4
5	Толуол, МВ, 180°C, 1 ч.	18	1,8
6	Без растворителя, 25°C, 96 ч.	45	6,5
7	Без растворителя, МВ, 150°C, 1 ч.	70	3,3
8	CH ₂ Cl ₂ , 40°C, 24 ч.	41	6,4
9	CH ₂ Cl ₂ , 40°C, 96 ч.	74	6,4
10	CH ₂ Cl ₂ , 40°C, 240 ч.	97	6,4
11	Вода, 25°C, 96 ч. [†]	56	3,4
12	4,86 М LiCl водн., 25°C, 96 ч. [†]	86	3,8
13	Вода, 1 экв. β-CD, 25°C, 96 ч. [†]	20	3,2*

[†]Реакции в водных растворах проводились при пониженной концентрации 0,03М. Для других растворителей концентрация равна 0,3М.

*Для *экзо-3a* *ee*=26%.

В литературе известно, что использование воды в качестве растворителя в органических реакциях зачастую приводит к увеличению их скоростей. Проведение реакции Дильса-Альдера в воде при комнатной температуре привело к повышению конверсии **1a** в сравнении с экспериментом, проведенным без растворителя, однако диастереоселективность в этом случае заметно уменьшилась. Добавление хлорида лития привело к значительному увеличению конверсии, что соотносится с данными Бреслоу о взаимодействии метилвинилкетона с циклопентадиеном. Однако при проведении реакции в присутствии β-циклодекстрина (β-CD) конверсия **1a** значительно уменьшилась, что не соответствует литературным данным. Предположительно данный эффект связан с малым размером полости β-циклодекстрина, недостаточным для оптимального размещения реагентов. Также было обнаружено, что аддукт *экзо-3a* получался с энантиомерным избытком 26%, при этом *эндо-3a* присутствовал в виде рацемата. Энантиоселективность реакции в присутствии β-циклодекстрина была изучена методом ГХ-МС с хиральным сорбентом. Метод был откалиброван на рацемической смеси циклоаддуктов известного состава.

1.2 Изучение влияния растворителя

Для объяснения влияния реакционной среды нами была исследована зависимость конверсии исходного кетона и диастереоселективности реакции **1a** с **2** от используемого растворителя на примере представителей различных классов растворителей: углеводороды, галогенсодержащие соединения, апротонные дипольные растворители, протонные растворители и ионные жидкости. Значения конверсии и диастереоселективности, а также параметры полярности растворителей указаны далее (Таблица 2). Полярные растворители увеличивают селективность циклоприсоединения, а протонные растворители (например, спирты) повышают конверсию по сравнению с апротонными.

Для взаимодействия **1a** с **2** была обнаружена хорошая корреляция логарифма соотношения N/X и эмпирического параметра полярности растворителей E_T^N ($R=0,923$, Рисунок 1). Параметр E_T^N характеризует влияние растворителя на энергию переноса заряда для модельного N -феноксипиридиниевого бетаинового красителя и определяется спектроскопически. Корреляция между логарифмом соотношения N/X и параметром E_T^N можно объяснить наличием переноса заряда между кетоном **1a** и **2** в переходном состоянии (ПС) и разной степени влияния растворителя на *экзо*- и *эндо*-ПС. Аналогичная корреляция была выявлена при использовании параметра растворителей Ω . Вода и ионные жидкости были исключены из корреляций так как реакционная смесь в этих случаях представляла собой гетерогенную дисперсию и циклоприсоединение протекало фактически в органической фазе в избытке диена. Наблюдаемое значение N/X для воды и ионных жидкостей практически совпадает с таковым для случая проведения реакции без растворителя и сильно отличается от значений N/X для разбавленных водных растворов (Таблица 1, строки 7, 13).

Таблица 2. Влияние растворителя на взаимодействие **1a** с **2** при 25°C, 96 ч.

№	Растворитель	Конверсия 1a , %	Соотн. N/X	$\lg(N/X)$	Ω	E_T^N
1	1,2-диметоксизтан	36	6,9	0,839	0,543	0,231
2	диэтиловый эфир	41	6,4	0,806	0,466	0,117
3	ТГФ	52	5,7	0,756	-	0,207
4	толуол	56	5,7	0,756	-	0,099
5	1,2-дихлорэтан	58	6,5	0,813	0,600	0,327
6	дихлорметан	59	6,4	0,806	0,555	0,309
7	1,4-диоксан	60	5,9	0,771	-	0,164
8	бензол	61	5,9	0,771	0,497	0,111
9	хлороформ	62	5,7	0,756	-	0,259
10	ацетон	66	6,6	0,820	0,619	0,355
11	пропиленкарбонат	78	7,3	0,863	-	0,491
12	пиридин	79	6,9	0,839	0,595	0,302
13	ацетонитрил	80	7,0	0,845	0,692	0,460
14	ДМФА	84	7,0	0,845	0,620	0,404
15	2-метил-пропан-2-ол	84	7,2	0,857	-	0,389
16	пропан-2-ол	87	7,9	0,898	-	0,546
17	этанол	87	9,0	0,954	0,718	0,654
18	метанол	89	9,7	0,987	0,845	0,762
19	вода	75	6,7	0,826	0,869	1,000
20	bmimBF ₄	33	5,7	0,756	-	0,673
21	bmimOTf	82	6,1	0,785	-	0,667
22	emimNTf ₂	88	6,1	0,785	-	0,676

Спирты являются оптимальными растворителями для достижения высокой конверсии и диастереоселективности. Наилучшей диастереоселективности и высокой конверсии удалось достичь при проведении реакции в метаноле (Таблица 2, строка 18), и этот растворитель был использован в дальнейшем для препаративного синтеза циклоаддуктов. Выход *эндо*-**3a** в этих условиях составил 45%.

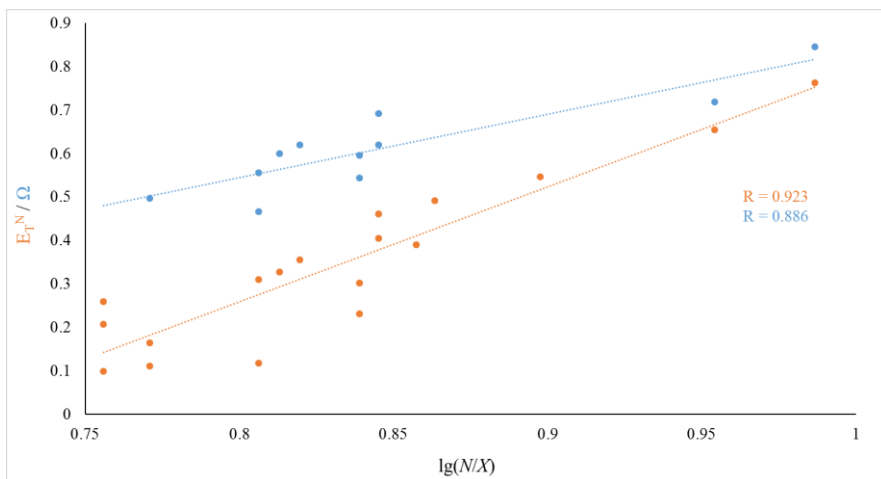


Рисунок 1. Корреляция $\lg(N/X)$ с параметрами полярности растворителей E_T^N (оранж.) и Ω (син.).

1.3 Варьирование структуры диенофила

Для расширения круга диенофилов в реакцию Дильса-Альдера с циклопентадиеном были введены замещенные нафталиноны **16-д**. Введение атомов брома открывает возможности дальнейшей модификации циклоаддуктов путем замещения и кросс-сочетания, а наличие акцепторных групп $-\text{CN}$ и $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ может оказать влияние на растворимость и энергию граничных орбиталей циклоаддуктов. Замещенные кетоны проявляют немногим большую активность в метаноле по сравнению с незамещенным аналогом (Таблица 3). Полная конверсия диенофилов была достигнута в оптимизированных условиях в метаноле, что позволило получить чистые циклоаддукты *эндо-36-д* с выходами 32-80%. Диастереоселективность циклоприсоединения сравнима со случаем **1а** за исключением реакции **16** с **2**, где наблюдалось высокое соотношение N/X .

Таблица 3. Взаимодействие нафталинонов **16-д** с **2** в метаноле при 25°C, 96 ч.

№	Диенофил	Конверсия диенофила, %	N/X	Выход <i>эндо</i> -аддукта, %
1	16	98	20,4	46
2	1в	96	8,4	32
3	1г	96	7,5	80
4	1д	94	9,5	55

1.4 Варьирование структуры диена

Замена циклопентадиена **2** на 1,3-циклогексадиен **4** в реакции с **1а** (Схема 2) привела к существенному снижению конверсии и увеличению диастереоселективности ($N/X \sim 25-60$, Таблица 4), что соотносится с литературными данными о низкой активности 1,3-циклогексадиена в реакции Дильса-Альдера в сравнении с циклопентадиеном. Структура продукта *эндо-5а* была установлена методами двумерной ЯМР спектроскопии по аналогии с аддуктами циклопентадиена.

Ввиду высокой диастереоселективности диастереомер *экзо*-**5a** был образован лишь в следовых количествах. Для ускорения циклоприсоединения **1a** к **4** нами был использован нагрев при помощи микроволнового излучения, причем при высоких температурах синтез циклоаддуктов **5a** сопровождался образованием ароматизованного продукта **6a**, предположительно в результате таутомеризации нафталинового фрагмента в нафтольный с последующим термическим элиминированием молекулы HF.

Схема 2

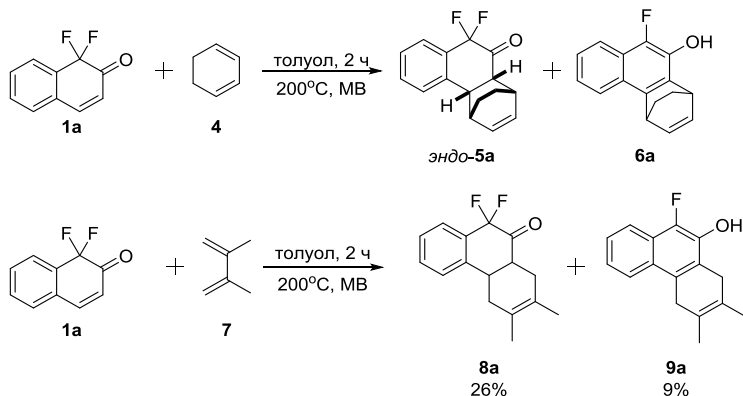


Таблица 4. Реакция циклоприсоединения кетона **1a** с различными диенами под воздействием микроволнового излучения.

№	Диен	Условия реакции	Конверсия 1a , % ^a	Соотн. N/X
1	4	Толуол, 150°C, 1 ч.	21 (8)	35
2	4	Толуол, 180°C, 1 ч.	39 (25)	32
3	4	Толуол, 200°C, 4 ч.	89 (50)	30
4	4	Толуол, 220°C, 1 ч.	84 (55)	28
5	4	Толуол, 220°C, 2 ч.	98 (58)	60
6	4	Толуол, 240°C, 0,33 ч.	82 (41)	25
7	7	Толуол, 150°C, 0,5 ч.	4 (4)	-
8	7	Толуол, 200°C, 2 ч.	92 (83)	-
9	фуран	Без растворителя, 25°C, 48 ч. ^б	0	-
10	фуран	Толуол, 150°C, 11 ч.	0	-
11	антрацен	Толуол, 200°C, 4 ч.	следы	-

^aКонверсия в циклоаддукт указана в скобках. ^бБез микроволнового излучения.

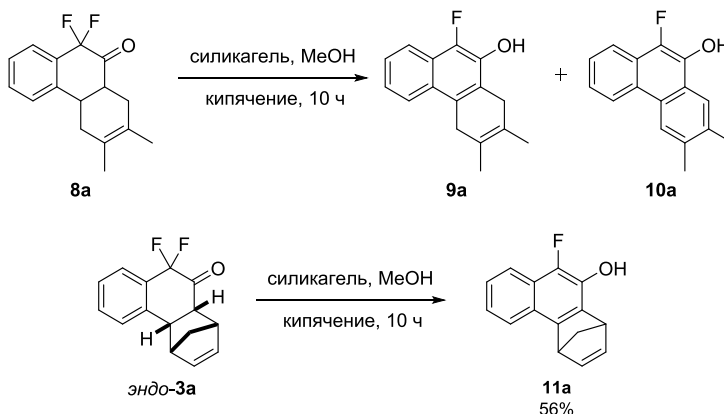
Реакция кетона **1a** с 2,3-диметилбута-1,3-диеном **7** была проведена в толуоле при 200°C (Таблица 4) с образованием только одного продукта циклоприсоединения **8a** ввиду симметрии диена и его ароматизованного производного **9a**. Попытка разделения продуктов **8a** и **9a** методом колоночной хроматографии на силикагеле привела к превращению **8a** в **9a**. Первичный циклоаддукт **8a** был выделен кристаллизацией из гексана с выходом 26%.

Взаимодействие кетона **1a** с фураном не привело к образованию циклоаддуктов ни при комнатной, ни при повышенной температурах. В случае антрацена выдерживание реакционной смеси при 200°C в течение 4 часов привело к образованию следовых количеств циклоаддукта согласно данным ^{19}F ЯМР спектроскопии.

1.5 Ароматизация аддуктов циклоприсоединения

Частичная ароматизация, наблюдаемая ранее в случае первичных аддуктов циклоприсоединения, является интересным процессом в контексте синтеза замещенных производных нафталина или фенантрена. Так как ароматизация протекала в ходе колоночной хроматографии на силикагеле, нами были предприняты попытки проведения препаративной ароматизации аддуктов циклоприсоединения с использованием силикагеля для поглощения HF. Кипячение раствора **8a** в метаноле в присутствии силикагеля привело к полной конверсии циклоаддукта в нафтол **9a** с последующим дегидрированием в фенантрол **10a** (Схема 3).

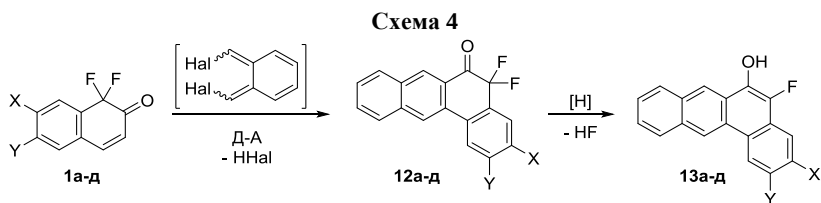
Схема 3



Аддукт **эндо-3a** также был введен в описанные реакционные условия. Это привело к полной конверсии исходного аддукта и образованию ароматизованного продукта **11a**. Таким образом, в ходе изучения взаимодействия нафталинонов **1a-д** с модельными диенами был получен ряд производных фенантрена **3a-д**, **5a**, **6a**, **8-11a** разной степени ароматизации.

2. Синтез функционально замещенных полициклических аренов по реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов

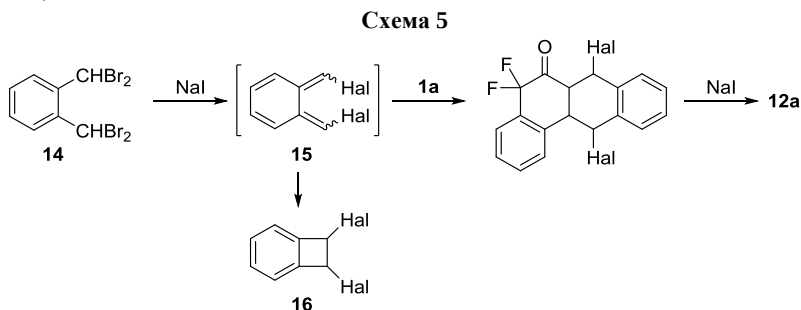
Предлагаемый подход к синтезу полициклических ароматических соединений заключается в сборке тетрафенового остова по реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов **1a-д** (Схема 4). Восстановление присутствующего в составе первичного циклоаддукта фрагмента $\text{CF}_2\text{-C=O}$ с последующим отщеплением молекулы HF способно привести к образованию полностью ароматического замещенного тетрафена.



2.1 Синтез 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-онов

Незамещенный 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-он **12a** был синтезирован по реакции нафталинона **1a** с *o*-бис(дибромметил)бензолом **14** в присутствии иодида натрия. При взаимодействии образующегося *in situ* промежуточного *o*-хинодиметана **15** с диенофилом образуется соответствующий дигалогентетрагидротетрафенон, который в дальнейшем подвергается элиминированию двух молекул HHal (Схема 5).

Исходная методика – выдерживание реакционной смеси при 80°C в ДМФА в течение трех суток – привела к 27% конверсии исходного кетона **1a** в **12a** (Таблица 5, строка 1).



Отслеживание конверсии **1a** с помощью ^{19}F ЯМР-спектроскопии реакционной смеси показало, что реакция циклоприсоединения протекает за 30 минут, при этом конверсия нафталинона **1a** достигает 25%, и дальнейшее выдерживание смеси не приводит к повышению конверсии. Данный факт можно объяснить одновременным протеканием двух процессов: циклизации дигалоген-*o*-хинодиметана **15** с образованием дигалогенбензоциклобутена **16** и циклоприсоединением **15** к нафталинону **1a**.

При повышении температуры до 120°C конверсия **1a** существенно снижается (Таблица 5, строка 2), что скорее всего связано с более высокой скоростью циклизации диена **15** в **16** по сравнению со скоростью циклоприсоединения. При 160°C (строка 3) наблюдается побочный процесс ароматизации нафталинона **1a** в 1-фторнафт-2-ол. Ввиду этих фактов нами было решено остановиться на исходной температуре 80°C.

Таблица 5. Оптимизация условий синтеза 5,5-дифтортетрафен-6(5*H*)-она **12a** при 80°C.

№	Концентрация 1a , М	14 , экв.	NaI, экв.	Время, ч	Конверсия 1a в 12a , % ^a	Конверсия 1a в 1-фторнафт-2-ол, % ^a
1	0,075	2	12	72	27	0
2 ^b	0,075	2	12	1	5	1
3 ^a	0,075	2	12	4	6	61
4	0,075	2	20	0,5	25	0
5	0,075	2	20	2	26	0
6	0,075	4 ^г	24 ^г	2	70	0
7	0,075	6 ^д	30 ^д	1,5	73	0
8	0,075	10 ^е	54 ^е	2,5	89	0
9	0,075	8 ^г	48 ^г	2	94	0
10	0,075	6^а	60^а	1,5	96	2
11	0,150	2	20	0,5	72	5
12	0,225	2	20	0,5	80	10
13	0,225	2	15	0,5	73	14
14	0,225	2	15	2	73	19
15	0,300	1,2	10	0,5	59	15

^aКонверсия определена методом ¹⁹F ЯМР спектроскопии. ^bПри температуре 120°C. ^гПри температуре 160°C. ^дРеагенты прибавлялись за 4 равные порции через равные промежутки времени. ^еРеагенты прибавлялись за 3 равные порции через равные промежутки времени. ^жРеагенты прибавлялись за 5 равных порций через равные промежутки времени.

Практически полной конверсии **1a** в **12a** удалось достичь при прибавлении 6 экв. **15** и 60 экв. NaI тремя равными порциями с получасовым интервалом (строка 10), при этом анализ спектров ¹⁹F ЯМР реакционной смеси показал наличие лишь следовых количеств 1-фторнафт-2-ола. Препаративный выход тетрафенона **12a** после обработки реакционной смеси составил 65%. Введение замещенных нафталинонов **16-д** в реакцию при описанных условиях привело к образованию **126-д** с выходами 50-67%. Установление структуры **12a** было проведено с использованием мультядерной ЯМР-спектроскопии (COSY, NOESY, HSQC, HMBC). Тетрафенон **12a** также был охарактеризован методом PCA.

Повышение концентрации исходных реагентов позволило достичь высокой конверсии **1a** в **12a** без использования больших избытков **14** и NaI ввиду мономолекулярного характера циклизации **15** и бимолекулярного характера циклоприсоединения (Таблица 5, строка 11). К сожалению, дальнейшее повышение концентрации кетона **1a** приводит к увеличению скорости его ароматизации в 1-фторнафт-2-ол (строки 12-15). Наивысшего значения конверсии **1a** в **12a** удалось достичь при концентрации **1a** 0,225 М (строка 12, конверсия 80%). Заметим, что время реакции при этом сокращается с 1,5 ч до 30 минут по сравнению с условиями, использованными ранее.

2.2 Восстановительная ароматизация 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-она

Ароматизация тетрафенона **12a** была проведена двумя методами: восстановлением дитионита натрия в двухфазной системе растворителей и с помощью формамидин сульфоновой кислоты (ФАСК) в ДМФА (Схема 6). Подбор условий ароматизации **12a** в **13a** отражен ниже (Таблица 6).

Схема 6

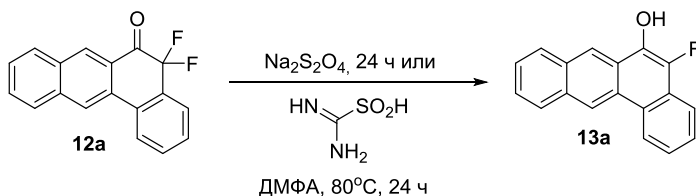


Таблица 6. Ароматизация 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-она **12a**.

№	Восстановитель	Условия реакции	Конверсия 12a в 13a , % ^a
1	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	PhMe – <i>i</i> -PrOH – H ₂ O, 25°C, 24 ч.	100
2	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	PhMe – <i>i</i> -PrOH, 25°C, 24 ч.	0
3	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	PhMe – H ₂ O, 25°C, 24 ч.	0
4	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	PhMe – H ₂ O, 25°C, Bu ₄ N ⁺ Br ⁻ 0,2 экв. 24 ч.	29
5	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	PhMe – H ₂ O, 25°C, дибензо-18-краун-6 0,2 экв. 24 ч.	21
6	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	PhH – <i>i</i> -PrOH – H ₂ O, 25°C, 24 ч.	65
7	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	PhMe – MeCN – H ₂ O, 25°C, 24 ч.	62
8	Na ₂ S ₂ O ₄ , 5 экв.	PhMe – MeCN – H ₂ O, 25°C, 48 ч.	100
9	Na ₂ S ₂ O ₄ , 2,5 экв.	CHCl ₃ – MeCN – H ₂ O, 25°C, 24 ч.	19
10	ФАСК, 2 экв.	ДМФА, 25°C, 18 ч.	5
11	ФАСК, 2 экв.	ДМФА, 80°C, 24 ч.	100

^aКонверсия определена методом ¹⁹F ЯМР спектроскопии, δ_{13a} = -152,8 м.д. от CFCl₃.

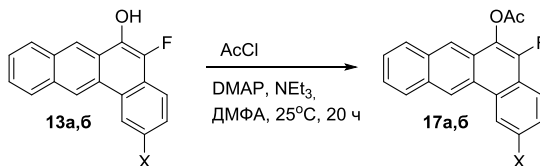
Использование дитионита натрия в системах вода–толуол и толуол–2-пропанол не привело к образованию **13a**, что должно быть связано с отсутствием переноса дитионит-аниона в органическую фазу в системе вода–толуол и низкой растворимостью Na₂S₂O₄ в системе 2-пропанол–толуол. Добавление катализаторов межфазного переноса (строки 4,5) привело к невысокой конверсии **12a**, а полной конверсии в целевой продукт удалось достичь в системах вода–2-пропанол–толуол и вода–ацетонитрил–толуол (строки 1,8).

Восстановление **12a** с помощью формамидин сульфоновой кислоты (ФАСК) в ДМФА при 80°C приводит к результатам, аналогичным для восстановления дитионитом натрия в системе вода–2-пропанол–толуол (строка 11). 5,5-Дифтортетрафен-6-ол **13a** является крайне неустойчивым соединением и разлагается за минуты в присутствии кислорода, что существенным образом затрудняет выделение и характеризацию продукта. Несмотря на это, полная конверсия **12a** в целевой продукт **13a** позволяет использовать раствор продукта в толуоле или ДМФА без выделения и очистки промежуточного **13a**.

2.3 Модификация 5-фтортетрафен-6-олов

Для получения устойчивого фторзамещенного тетрафена нами было проведено ацилирование тетрафенола **13a** в растворе, полученном путем восстановления **12a** с помощью ФАСК, в режиме one-pot. Реакция протекала при 25°C в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP) и NEt_3 с образованием 5-фтортетрафен-6-ил ацетата **17a** с выходом 57% (Схема 7).

Схема 7



	Выход	ВЗМО-НСМО _{опт}
17a (X=H):	57%	3,1 эВ
17b (X=Br):	35%	3,0 эВ

Аналогичным методом из тетрафенона **12b** был получен 2-бромзамещенный тетрафенил ацетат **17b** с выходом 35%. Соединения **17a,b** являются устойчивыми кристаллическими веществами. Тетрафен **17a** хорошо растворим как в неполярных, так и в высокополярных растворителях, например, в хлороформе и ацетонитриле. Величины энергетических зазоров ВЗМО-НСМО были определены из оптических спектров поглощения в УФ и видимой областях спектра и рассчитаны на основании наибольшей длины волны поглощения λ_{max} . Полученные значения 3,1 эВ для **17a** и 3,0 эВ для **17b** указывают на перспективность этого класса соединений в качестве полупроводниковых материалов для органической электроники (для сравнения, энергетический зазор для тетрацена составляет 3,0 эВ).

3. Квантово-химические расчеты энергетических параметров реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она

С целью интерпретации наблюдаемых экспериментальных результатов нами были проведены квантово-химические расчеты энергетических параметров циклоприсоединения нафталинона **1a** с модельными диенами: цикlopentadiеном **2**, 1,3-циклогексадиеном **4**, 2,3-диметил-1,3-бутадиеном **7**, фураном и антраценом. В литературе было показано, что метод DFT в сочетании с B3LYP/6-31G(d) для оптимизации структур и M06-2X/6-31+G(d)/SMD для расчета энергии с хорошей точностью воспроизводит экспериментальные данные для реакции Дильса-Альдера широкого круга диенов и диенофилов. Этим методом нами были получены свободные энергии Гиббса реагентов, продуктов и переходных состояний, из которых были рассчитаны значения свободной энергии Гиббса активации ($\Delta G^\ddagger$) и свободной энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G$) (Таблица 7).

Таблица 7. Рассчитанные энергетические параметры для реакции **1a** с различными диенами.

№	Диен	$\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	Соотн. N/X^a
1	2 (N^b)	-110	108	3,6 (5,7) ^b , 6,7 (9,7) ^c
2	2 (X)	-111	111	
3	4 (N)	-148	123	10,7 (28) ^d
4	4 (X)	-144	133	
5	7	-191	110	-
6	фуран (N)	33	126	-
7	фуран (X)	31	126	
8	антрацен	-99	132	-

^aЭкспериментальные значения указаны в скобках. ^b N и X обозначают *эндо*- и *экзо*-соответственно. ^bТолуол, 25°C. ^cМетанол, 25°C. ^dТолуол, 220°C.

Анализ полученных значений свободной энергии активации и свободной энергии реакции позволяют интерпретировать наблюдаемые активности использованных диенов. $\Delta G^\ddagger$ для реакции **1a** с **4** и **7** принимают более высокие значения по сравнению с цикlopentadiеном **2**, что соответствует меньшей активности этих диенов в реакции циклоприсоединения. Взаимодействие с **2** характеризуется относительно низкими значениями $\Delta G^\ddagger$ и $\Delta_r G$ среди представленных диенов, что может объяснить наблюдаемую обратимость циклоприсоединения. В случае антрацена высокая $\Delta G^\ddagger$ сравнима с $\Delta G^\ddagger$ для реакции с **4**, что указывает на возможность протекания реакции при температурах, оптимальных для реакции с **4**. В то же время $\Delta_r G$ для антрацена выше в сравнении с **2**, из-за чего образующиеся антраценовые циклоаддукты должны подвергаться разложению при температурах, необходимых для достижения приемлемой скорости реакции по аналогии с аддуктами **3a**. Взаимодействие **1a** с фураном характеризуется высокой $\Delta G^\ddagger$ (сравнимой с **4**) и положительным значением $\Delta_r G$, что приводит к отсутствию даже следовых количеств циклоаддуктов в реакционной смеси.

Расчет величины энергетического барьера для реакции **1a** с **2** позволяет сравнить активность кетона **1a** с активностью распространенных диенофилов. Так, $\Delta G^\ddagger$ образования *эндо*-**3a** (108 кДж/моль) близка к значениям, рассчитанным для реакции **2** с диметилмалеатом (105 кДж/моль) и акрилонитрилом (100 кДж/моль).

Полученные значения $\Delta G^\ddagger$ и $\Delta_r G$ позволяют рассчитать соотношения N/X для реакции **1a** с **2** и **4** и сравнить их с экспериментальными данными (Таблица 7). В целом для обоих диенов наблюдается качественное согласие расчетных и экспериментальных значений N/X , при этом расчетный метод несколько занижает соотношение N/X . Учет растворителя для реакции **1a** с **2** с помощью модели SMD приводит к качественной корреляции расчетных данных с экспериментальными (Рисунок 2). Выбранный метод занижает соотношение диастереомеров в случае низших спиртов (этанола и метанола), что скорее всего связано с недостаточной способностью модели учитывать водородные связи.

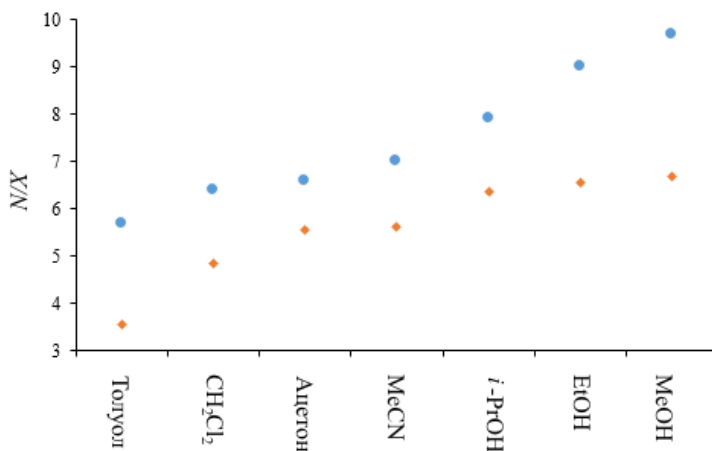


Рисунок 2. Сравнение экспериментальных (син.) и расчетных (оранж.) значений N/X для реакции **1a** с **2**.

Для установления факторов, влияющих на энергию активации ($\Delta E^\ddagger$) реакции **1a** с различными диенами, нами был проведен анализ с помощью метода DFT по модели искажения-взаимодействия (distortion-interaction model), предложенной Саротти для анализа реакции Дильса-Альдера полярных соединений. Энергии искажения и взаимодействия были рассчитаны с применением потенциала M06-2X с базисом 6-31+G(d) и сольватационной моделью SMD (толуол) для структур, оптимизированных в рамках B3LYP/6-31G(d). Рассчитанные параметры приведены далее (Таблица 8). Для всех задействованных диенов основной вклад в величину энергетического барьера реакции вносит искажение молекулы диена. Энергия искажения кетона практически не изменяется в случае простых диенов **2**, **4** и **7**, однако в случае антрацена и фурана энергия искажения существенно увеличивается, что приводит к низкой активности этих диенов в реакции с **1a**.

Таблица 8. Анализ циклоприсоединения **1a** к различным диенам с использованием модели искажения-взаимодействия.

№	Диен	$\Delta E^\ddagger$, кДж/моль*	Энергия искажения, кДж/моль		Энергия взаимодействия, кДж/моль
			диенофил	диен	
1	2 (N)	43	53	83	93
2	2 (X)	45	56	83	94
3	4 (N)	59	51	104	95
4	4 (X)	65	60	106	100
5	7	46	51	80	86
6	фуран (N)	62	75	108	121
7	фуран (X)	60	70	107	117
8	антрацен	71	66	110	104

*Энергии активации реакции приведены без термодинамических поправок.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложено использовать замещенные 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-оны как диенофилы в реакции Дильса-Альдера. На примере реакции с модельными диенами изучено влияние условий эксперимента на конверсию и стереоселективность реакции. Установлено, что повышение полярности растворителя приводит к увеличению как конверсии диенофила, так и диастереомерного соотношения аддуктов циклоприсоединения. На примере 18 растворителей продемонстрировано наличие линейной корреляции логарифма соотношения *эндо*-/*экзо*- аддуктов с эмпирическими параметрами полярности растворителя Ω и E_T^N .

2. Показана возможность получения производных фенантрена путем ароматизации первичных аддуктов циклоприсоединения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов к цикlopентадиену, 1,3-циклогексадиену и 2,3-диметил-1,3-бутадиену. Обнаружено, что первичные аддукты циклоприсоединения склонны к термической ароматизации путем элиминирования молекулы HF.

3. Методом DFT/M06-2X/6-31+G(d) показано, что обратимость циклоприсоединения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она к цикlopентадиену связана с относительно низкой величиной свободной энергии активации $\Delta G^\ddagger$ и относительно высокой свободной энергией реакции $\Delta_r G$ по сравнению с 1,3-циклогексадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. Согласно данным расчетов взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она с фураном термодинамически не выгодно, а в случае с антраценом относительно малая величина $\Delta_r G$ приводит к распаду образующихся циклоаддуктов в условиях реакции. В рамках модели искажение-взаимодействие установлено, что основной вклад в энергетический барьер вносит искажение геометрии диена в ходе реакции. Выявлено, что энергия искажения геометрии 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она слабо меняется в реакции с простыми алкадиенами и существенно возрастает в случае фурана и антрацена.

4. Разработан новый метод синтеза фторированных замещенных тетрафенов на основе реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов с дигалогензамещенным *о*-хинодиметаном. Предложены два эффективных метода ароматизации первичных аддуктов циклоприсоединения в ароматические соединения, обеспечивающих полную конверсию исходного аддукта. Обнаружено, что *О*-ацилирование 5-фтортетрафен-6-олов приводит к повышению устойчивости образующихся продуктов к окислению кислородом. Низкие величины энергетических зазоров ВЗМО-НСМО (3,0 - 3,1 эВ) полученных 5-фтортетрафен-6-ил ацетатов, оцененные методом УФ-спектроскопии, позволяют рассматривать замещенные тетрафены в качестве потенциальных полупроводниковых материалов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Zaikin, P.A., Dyan, O.T., Evtushok, D.V., Usoltsev, A.N., Borodkin, G.I., Karpova, E.V., Shubin, V.G. Solvent-free fluorination of electron-rich aromatic compounds with F-TEDA-BF₄: toward “dry” processes // Eur. J. Org. Chem. - 2017. - V. 2017. - № 17. - P. 2469–2474.
2. Zaikin, P.A., Dyan, O.T., Fadeev, D.S., Gatilov, Y.V., Borodkin, G.I. 1,1-Difluoronaphthalene-2(1H)-ones in Diels-Alder reaction // J. Fluor. Chem. - 2017. - V. 199. - P. 20–29.
3. Dyan, O.T., Zaikin, P.A., Fadeev, D.S., Gatilov, Y.V., Borodkin, G.I. 1,1-Difluoronaphthalen-2(1H)-ones as building blocks for fluorinated tetraphenes // J. Fluor. Chem. - 2018. - V. 210. - № 2010. - P. 88–93.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В ТЕЗИСАХ СЛЕДУЮЩИХ ДОКЛАДОВ:

1. Дян О.Т., Заикин П.А. Изучение взаимодействия 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она с циклическими диенами. Материалы XXIII Менделеевской конференции молодых ученых. Казань – 21-26 апреля 2013 г.
2. Дян О.Т., Заикин П.А., Нефедов А.А., Фадеев Д.С. 1,1-Дифторнафталин-2(1H)-он в реакции Дильса-Альдера. Материалы II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». Томск – 27-29 марта 2013 г.
3. Дян О.Т., Заикин П.А., Бородкин Г.И., Шубин В.Г. 1,1-Дифторнафталин-2(1H)-он в реакции Дильса-Альдера. Материалы XVI Молодежной школы-конференции по органической химии. Пятигорск – 14-16 сентября 2013 г.
4. Дян О.Т. 1,1-Дифторнафталин-2(1H)-он в реакции Дильса-Альдера. Материалы 51-й Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК-2013). Новосибирск – 12-18 апреля 2013 г.
5. Дян О.Т., Заикин П.А., Бородкин Г.И., Шубин В.Г. Изучение взаимодействия 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она с циклическими диенами. Материалы VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2013». Санкт-Петербург – 2-5 апреля 2013 г.
6. Дян О.Т., Заикин П.А., Нефедов А.А., Фадеев Д.С. 1,1-Дифторнафталин-2(1H)-он в реакции Дильса-Альдера. Материалы XX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва – 8-12 апреля 2013 г.
7. Дян О.Т., Заикин П.А., Бородкин Г.И., Шубин В.Г. Квантово-химические исследования реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она. Материалы

Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2014». Москва, 7-11 апреля 2014 г.

8. Dyan O.T., Zaikin P.A., Borodkin G.I., Shubin V.G. 1,1-Difluoronaphthalene-2(1*H*)-one in the Diels-Alder reaction. Book of Abstract of Chemistry Conference for Young Scientists ChemCYS 2014. Blankenberge, Belgium – 27-28 February 2014.

9. Дян О.Т. Квантово-химические исследования реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она. Материалы 52-й Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» МНСК – 2014. Новосибирск – 11-18 апреля 2014 г.

10. Дян О.Т., Заикин П.А., Бородин Г.И., Шубин В.Г. 1,1-Дифторнафталин-2(1*H*)-оны в реакции Дильса-Альдера. Материалы Уральского научного форума «Современные проблемы органической химии» и XVII Молодежной школы-конференции по органической химии. Екатеринбург – 8-12 июня 2014 г.

11. Дян О.Т., Заикин П.А., Бородин Г.И., Шубин В.Г. 1,1-Дифторнафталин-2(1*H*)-оны в синтезе производных тетрафена. Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии». Шерегеш – 20-26 марта 2015 г.

12. Dyan O.T., Zaikin P.A., Borodkin G.I., Shubin V.G. 1,1-Difluoronaphthalene-2(1*H*)-ones in synthesis of tetraphene derivatives. Book of Abstract of the 21st International Symposium on Fluorine Chemistry & 6th International Symposium on Fluorous Technologies. Como, Italy – 23-28 August 2015.

13. Dyan O.T., Zaikin P.A., Borodkin G.I., Fadeev D.S. The Diels-Alder reaction of 1,1-difluoronaphthalene-2(1*H*)-ones. Book of Abstract of the 5th International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Materials and Agricultural Sciences. Bremen, Germany – 3-7 June 2016.

14. Dyan O.T., Zaikin P.A., Borodkin G.I., Usoltcev A.N. Electrophilic Fluorination: A Try to “Dry”. Book of Abstract of the 5th International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Materials and Agricultural Sciences. Bremen, Germany – 3-7 June 2016.

15. Дян О.Т., Заикин П.А., Кулагина М.А. Каталитическое гидродефторирование полициклических α,α -дифторкетонов. Материалы 3-го Российского конгресса по катализу «Роскатализ – 2017». Нижний Новгород – 22-26 мая 2017 г.

16. Dyan O.T., Zaikin P.A., Kulagina M.A. Catalytic hydrodefluorination of polycyclic α,α -difluoroketones. Book of Abstract of the 13th European Congress on Catalysis EUROPACAT 2017. Florence, Italy – 27-31 august 2017.

17. Дян О.Т., Заикин П.А., Фадеев Д.С., Бородин Г.И. 1,1-Дифторнафталин-2(1*H*)-оны в синтезе замещенных тетрафенов. Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии». Шерегеш – 9-16 марта 2018 г.

Для заметок