

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Дян Ок Гон

Использование реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов для  
синтеза функционально замещенных полициклических аренов

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., проф. Бородкин Г. И.

Новосибирск 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В СИНТЕЗЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....</b>	<b>10</b>
1.1. Арины в качестве диенофилов .....	11
1.1.1. Синтез ПАС с тремя конденсированными кольцами .....	11
1.1.2. Синтез ПАС с четырьмя конденсированными кольцами.....	15
1.1.3. Синтез ПАС с пятью конденсированными кольцами.....	17
1.1.4. Синтез аценов с шестью и более конденсированными кольцами.....	20
1.1.5. Синтез гетероциклических ПАС.....	23
1.1.6 Синтез разветвленных ПАС с большим числом конденсированных колец.....	26
1.2. Хиноны в качестве диенофилов.....	29
1.2.1. Синтез ПАС с четырьмя конденсированными кольцами.....	29
1.2.2. Синтез ПАС с пятью конденсированными кольцами.....	31
1.2.3. Синтез гетероциклических ПАС.....	34
1.2.4. Синтез разветвленных ПАС с большим числом конденсированных колец.....	37
1.3. Циклоприсоединение по двойной связи углерод-углерод .....	39
1.3.1. Синтез ПАС с пятью конденсированными кольцами.....	39
1.3.2. Синтез разветвленных ПАС с большим числом конденсированных колец.....	40
1.4. Циклоприсоединение по тройной связи углерод-углерод.....	49
<b>ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1,1-ДИФТОРНАФТАЛИН-2(1H)-ОНОВ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА С МОДЕЛЬНЫМИ ДИЕНАМИ.....</b>	<b>54</b>
2.1. Синтез 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов.....	54
2.2. Взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она с циклопентадиеном .....	54
2.2.1. Установление структуры циклоаддуктов .....	55
2.2.2. Оптимизация реакционных условий .....	56
2.2.3. Влияние растворителя.....	57
2.3. Варьирование структуры диенофила .....	60
2.4. Варьирование структуры диена .....	60
2.5. Ароматизация аддуктов циклоприсоединения.....	62
<b>ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРЕНОВ ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА 1,1-ДИФТОРНАФТАЛИН-2(1H)-ОНОВ ..</b>	<b>64</b>
3.1. Синтез 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-онов .....	64

3.1.1. Оптимизация условий синтеза 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-онов.....	65
3.2. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ 5,5-ДИФТОРТЕТРАФЕН-6(5H)-ОНА .....	67
3.3. МОДИФИКАЦИЯ 5-ФТОРТЕТРАФЕН-6-ОЛОВ.....	68
<b>ГЛАВА 4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ</b> .....	<b>70</b>
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>73</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>87</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>88</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>97</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ДВУМЕРНЫЕ ЯМР-СПЕКТРЫ.....</b>	<b>99</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2. СПИСОК СТРУКТУР .....</b>	<b>107</b>

## Введение

**Актуальность темы исследования.** 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.[1–4] Разработки в области органических транзисторов ведутся с середины прошлого века, основные исследования посвящены поиску полиароматических соединений, обладающих достаточно высокой подвижностью носителей заряда в монокристаллах или тонких пленках.

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,[5] являются стандартами органической полупроводниковой электроники. В частности, рубрен (5,6,11,12-тетрафенилтетрацен) продемонстрировал рекордную для органических полупроводников подвижность переносчиков заряда  $40 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  в монокристалле и  $18 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  в органическом транзисторе.[6] 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.[7] Введение фторированных заместителей позволяет понизить энергию низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) ПАС, что повышает устойчивость молекул к окислению кислородом воздуха, а также влияет на ориентацию молекул в кристаллах и кристаллических пленках. Влияние атома фтора на свойства органических полупроводников на текущий момент активно изучается,[8] и повышенный интерес к фторированным ПАС отмечается в последних публикациях, посвященных как новым методам их синтеза,[9] так и их практическому применению.[10] 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 [11,12] и Сузуки,[13,14] дегидрогалогенирования с участием палладия,[15,16] окислительной фотоциклизации,[17] а также тримеризации ацетиленов,[18,19].

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,[20] и существует множество работ, описывающих синтетические возможности и способы практического применения этой реакции [21–25] в том числе для синтеза ПАС, чему посвящена глава 1 текущей работы. Циклоприсоединение фторзамещенных соединений также описано в научной литературе, однако недостаток разнообразия фторированных строительных блоков [26] ограничивает синтетический потенциал реакции Дильса-Альдера в синтезе фторированных ПАС.

**Цели и задачи.** 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.

Основными задачами работы являются:

1. Установление реакционной способности замещенных 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакции [4+2]-циклоприсоединения с простыми модельными диенами различных классов, установления 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 работы, теоретическая 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  $\pi$ -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 циклопентадиеном изучено на примере 22 растворителей, установлена 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 тетрафенов. 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 тетрафенов, 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 методы химического эксперимента, методы выделения химических соединений (колоночная хроматография, кристаллизация, сублимация, экстракция), физико-химические методы установления структуры химических соединений: спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  с применением гетероядерных корреляций  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , гомоядерных корреляций  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , 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 применялись 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 циклопентадиеном, 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 циклопентадиеном, 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: XXIII Менделеевская конференция молодых ученых (г. Казань, Россия, 2013); II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и техники» (г. Томск, Россия, 2013); XVI Молодежная школа-конференция по органической химии (г. Пятигорск, Россия, 2013); 51-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, Россия, 2013); VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам

«Менделеев 2013» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2013); XX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, Россия, 2013); Международный молодежный научный форум «Ломоносов» (г. Москва, Россия, 2014); Chemistry Conference for Young Scientists (г. Бланкенберге, Бельгия, 2014); 52-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (г. Новосибирск, Россия, 2014); Уральский научный форум «Современные проблемы органической химии» и XVII Молодежная школа-конференция по органической химии (г. Екатеринбург, Россия, 2014); Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии» (п. Шерегеш, Россия, 2015); 21<sup>st</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry & 6<sup>th</sup> International Symposium on Fluorous Technologies (г. Комо, Италия, 2015); 5<sup>th</sup> International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Materials and Agricultural Sciences (г. Бремен, Германия, 2016); 3-й Российский конгресс по катализу «Роскатализ – 2017» (г. Нижний Новгород, Россия, 2017); 13th European Congress on Catalysis EUROPACAT 2017 (г. Флоренция, Италия, 2017); Всероссийская молодежная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии" (п. Шерегеш, Россия, 2018). На основе полученных результатов опубликованы три статьи в международных журналах. [27–29]

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 122 страницах, содержит 62 схемы, 7 рисунков и 8 таблиц. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), обсуждения результатов (главы 2-4), экспериментальной части, выводов, списка сокращений, списка использованной литературы и приложений. Список цитируемой литературы включает 118 наименований.

**Личный вклад соискателя и благодарности.** 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.

Автор выражает благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования НИОХ и лаборатории физических методов исследования за регистрацию ЯМР- и масс-спектров, сотрудникам Лаборатории микроанализа за проведение элементного анализа и регистрацию температур плавления полученных соединений, сотрудникам Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета за предоставление доступа к вычислительному комплексу, сотрудникам бывшей Лаборатории изучения механизмов органических реакций за содействие в научной работе и обсуждение результатов. Также автор выражает личную благодарность д.х.н. Гатилову Ю.В. за проведение РСА, Фадееву Д.С. за регистрацию двумерных ЯМР-корреляций и расчет констант спин-спинового взаимодействия в <sup>19</sup>F ЯМР спектрах, к.х.н. Генаеву А.М. за рецензирование предварительного варианта

диссертационной работы, а также Заикину П.А. за научные консультации, постоянную поддержку и всестороннюю помощь в получении экспериментальных навыков и анализе полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-33-00944 и 18-33-00529).

## Глава 1. Реакция Дильса-Альдера в синтезе полициклических ароматических соединений

Полициклические ароматические соединения (ПАС) – это группа молекул, состоящих из двух и более конденсированных ароматических колец. На текущий момент ПАС представляют большой интерес в качестве полупроводниковых материалов для органических полевых транзисторов, светоиспускающих диодов и солнечных батарей. После первых работ Шолла и Клара в первой половине XX века многие исследователи начали предпринимать попытки синтеза новых ПАС в связи с большим потенциалом этих соединений. В последние годы было опубликовано множество работ по ПАС, в числе которых присутствуют обзоры по методам синтеза этих соединений.[30–33]

Особое внимание было уделено линейным ПАС – аценам. Низшие гомологи аценов называют олигоаценами. Бензол, нафталин и антрацен выделяют из нефти, угля и каменноугольной смолы, в то время как олигоацены с большим числом бензольных колец доступны лишь посредством многостадийного синтеза.[31] Линейные олигоацены как правило демонстрируют высокие величины подвижности переносчиков заряда,[33,34] однако с увеличением числа бензольных колец становятся более склонными к окислению и фотодимеризации. Известно, что согласно правилу Клара,[35] ПАС углового строения являются более устойчивыми по сравнению со своими линейными аналогами благодаря наличию дополнительных секстетов электронов.[36] В этой связи ПАС углового строения также представляют интерес как полупроводниковые материалы для органической электроники.[37–39]

Фторзамещенные ПАС являются перспективным классом соединений для органической полупроводниковой электроники благодаря уникальным свойствам атома фтора, таким как высокая электроотрицательность, относительно малый размер, а также способность к участию в нековалентных взаимодействиях с другими атомами. В частности, введение атомов фтора позволяет понизить энергии ВЗМО и НСМО сопряженных систем, что приводит к повышению устойчивости ПАС к окислению кислородом воздуха и облегчает инжекцию электронов.[40–43] Высокая полярность связи C-F усиливает межмолекулярное притяжение и способствует  $\pi$ -стэкингу, обеспечивая эффективное перекрывание молекулярных орбиталей и увеличивая подвижность переносчиков заряда.[44–46] Перфторирование ПАС приводит к инверсии распределения заряда в молекуле по сравнению с нефторированным аналогом и позволяет получать амбиполярные органические полупроводники и полупроводники n-типа.[46–48] Несмотря на огромный потенциал фторированных ПАС, их изучение затруднено в связи с отсутствием доступных методов их систематического синтеза. Одним из стратегических подходов к синтезу фторзамещенных ПАС является их сборка из фторированных фрагментов.

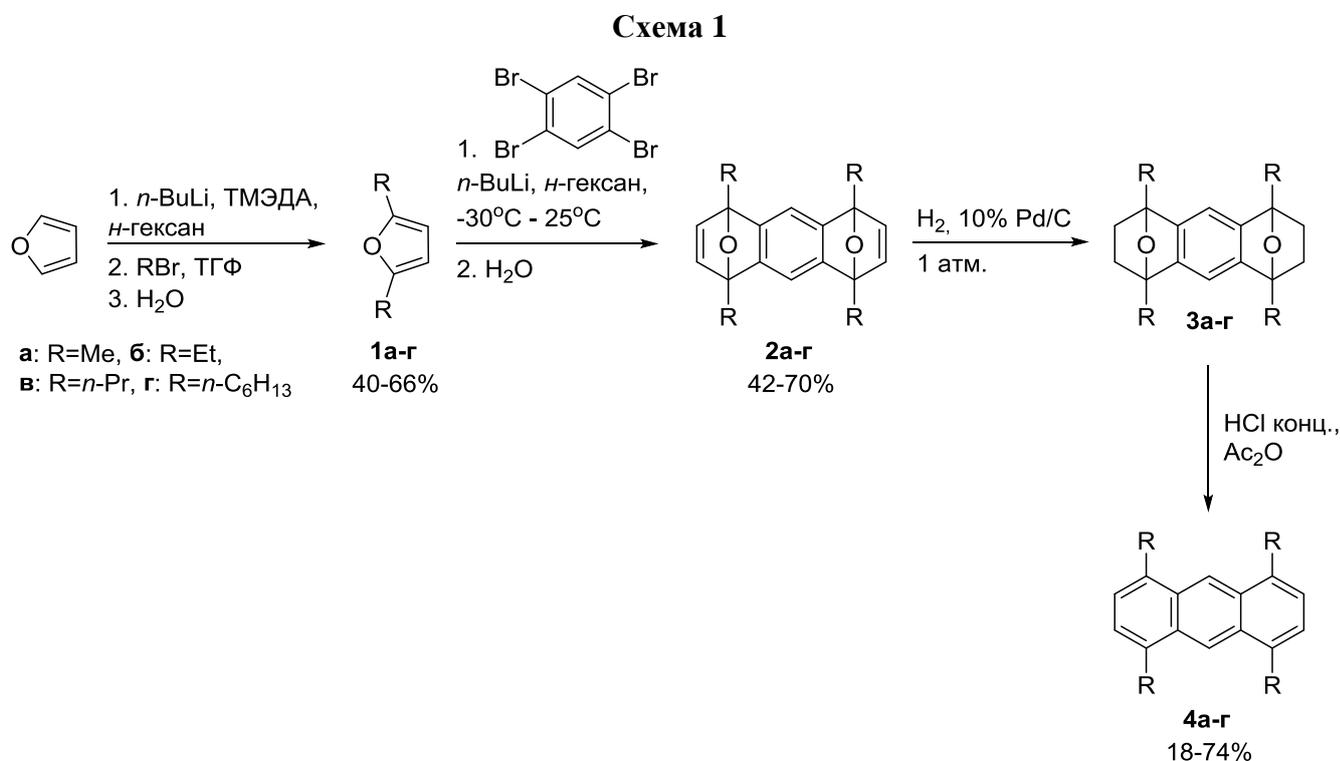
Реакция [4+2]-циклоприсоединения (реакция Дильса-Альдера) является мощным синтетическим методом создания шестичленных циклических систем в одну стадию и представляет несомненный интерес в синтезе ПАС. Данный обзор посвящен использованию различных типов диенофилов в реакции Дильса-Альдера для синтеза ПАС линейного и углового строения с числом конденсированных ароматических колец равным трем и выше, и включает примеры синтеза фторированных ПАС.

### 1.1. Арины в качестве диенофилов

Одним из важных классов диенофилов в реакции Дильса-Альдера являются арины. Впервые участие 1,2-дегидробензола в реакции [4+2]-циклоприсоединения было зафиксировано Виттигом в 1956 году.[49] С тех пор реакция Дильса-Альдера является одним из важнейших превращений аринов и используется как для их детектирования, так и в качестве синтетического инструмента. Арины являются активными диенофилами, из-за чего как правило генерируются *in situ*.

#### 1.1.1. Синтез ПАС с тремя конденсированными кольцами

В 2007 году с помощью реакции Дильса-Альдера между диалкилфуранами **1а-г** и бисарином, образуемым при взаимодействии 1,2,4,5-тетрабромбензола и *n*-бутиллития, был получен набор симметричных тетраалкилзамещенных антраценов **4а-г** (Схема 1).[50]

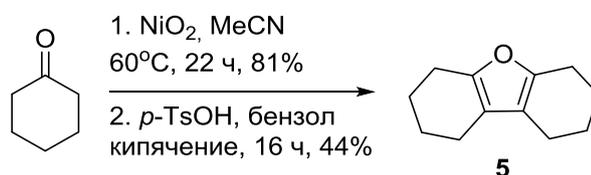


Диалкилфураны **1а-г** были получены прямым литированием фурана в присутствии *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА) с последующим алкилированием соответствующими алкилбромидами. Выходы алкилфуранов составили 40-66%. Затем 1,2,4,5-

тетрабромбензол был обработан 2,5 экв. *n*-бутиллития в присутствии 2,5 экв. фурана **1а-д** с образованием промежуточных диэпоксиантраценов **2а-г** в виде смеси стереомерных *син* и *анти* изомеров в соотношении 1:1 (по данным  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии). Смесь стереомеров без разделения была восстановлена водородом в присутствии катализатора в смеси этанола и *n*-бутанола при атмосферном давлении. Дегидратация полученных **3а-г** в кислой среде привела к образованию 1,4,5,8-тетраалкилантраценов **4а-г**.

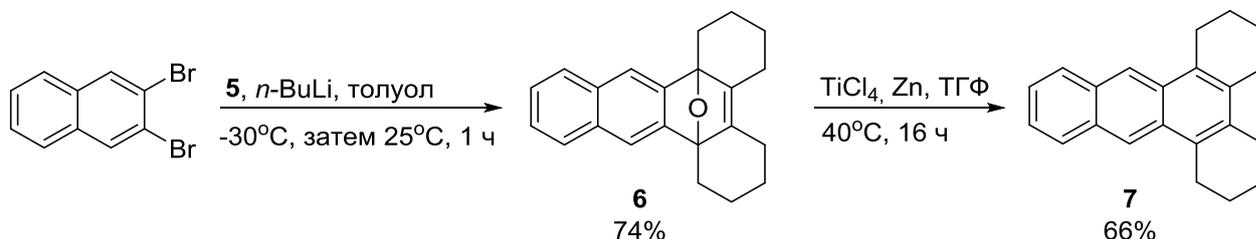
Годом позже эта же группа продемонстрировала применимость описанного синтетического подхода к получению несимметричного дициклогексан-аннелированного антрацена.[51] Фуран **5** был получен из циклогексанона путем его окислительного сочетания под воздействием пероксида никеля(II) с последующим введением образовавшегося 1,4-дикетона в синтез Пааля-Кнорра (Схема 2).

Схема 2



Полученный фуран затем вводили в реакцию с 2,3-дегидронафталином, образующимся из 2,3-дибромнафталина в присутствии избытка *n*-бутиллития (Схема 3). Последовательность гидрирование-дегидратация для соединения **6** оказалось неприменимой ввиду стерической затрудненности двойной связи углерод-углерод, поэтому авторами было проведено одностадийное дезоксигенирование низковалентным титаном. Выход конечного антрацена составил 66%. Авторы также ввели в описанную методику фуран **1в** с образованием 1,4-дипропилантрацена. Выходы стадий циклоприсоединения и ароматизации составили 65% и 68% соответственно.

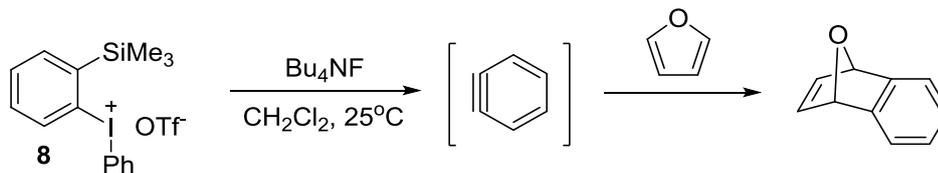
Схема 3



Еще одним подходом к генерации аринов является обработка ароматических *o*-триметилсилилфенилиодониевых солей источником фторид-иона. Удобство данного метода заключается в высокой скорости генерации арина при комнатной температуре, а также отсутствии необходимости применения сильного основания. Например, обработка фенил[2-(триметилсилил)-фенил]иодоний трифлата **8** тетрабутиламмонийфторидом в присутствии

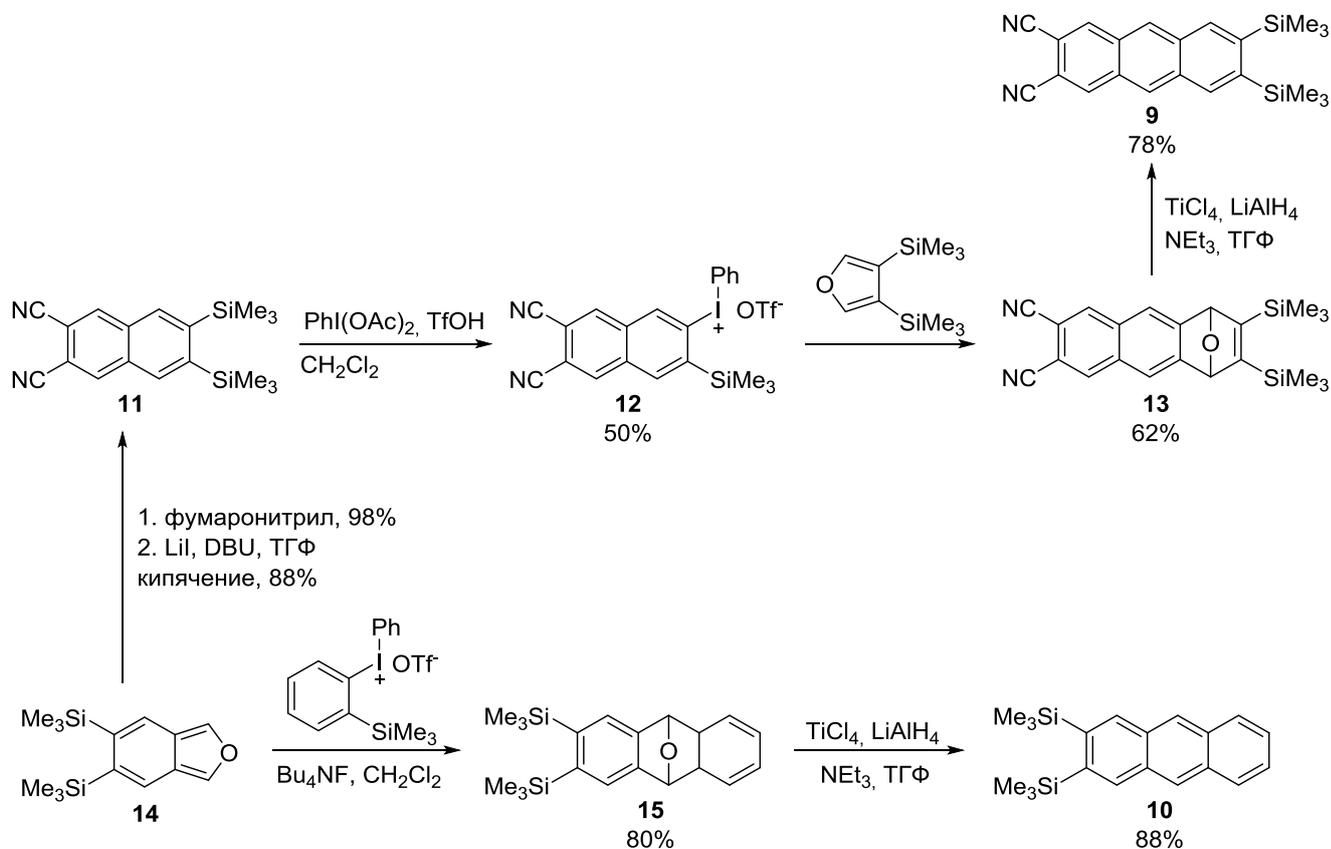
фурана приводит к количественному образованию продукта циклоприсоединения при комнатной температуре всего за 10 минут (Схема 4).[52]

Схема 4



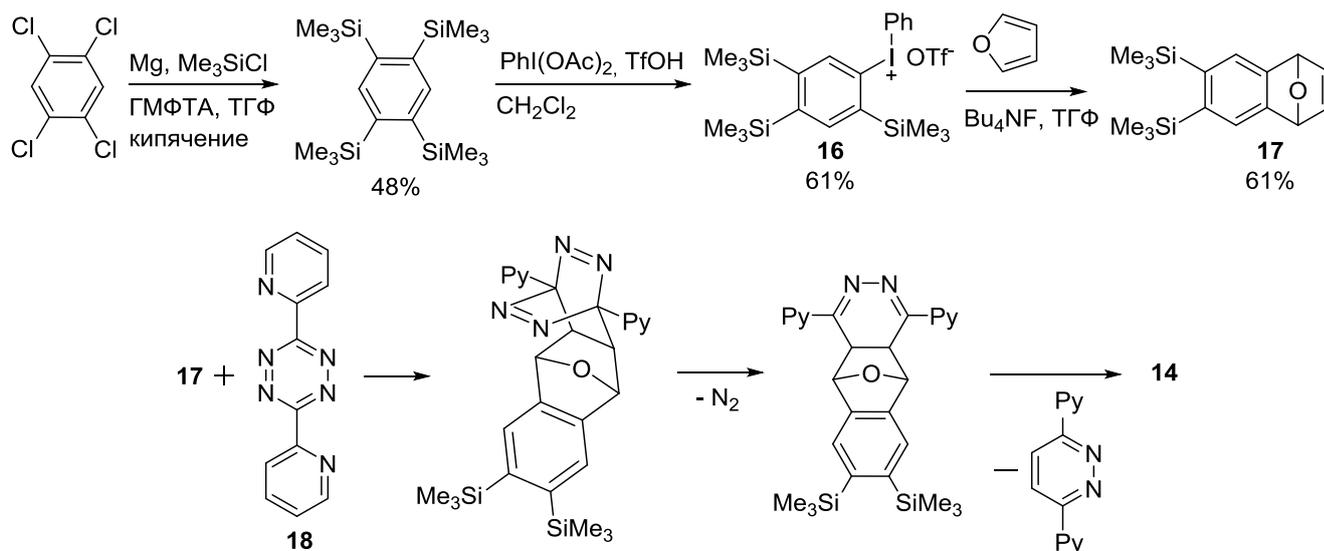
Данный подход был использован для синтеза 2,3-дициано-7,8-бис(триметилсилил)антрацена **9** и 2,3-бис(триметилсилил)антрацена **10** (Схема 5).[53]

Схема 5



Арины были сгенерированы из иодониевых солей **8** и **12** при помощи тетрабутиламмоний фторида и присоединены к соответствующим фуранам с образованием эпоксиантраценов **13** и **15**. Их дальнейшая ароматизация низковалентным титаном приводит к образованию антраценов **9** и **10** с хорошими выходами. Интересным с точки зрения применения реакции Дильса-Альдера является тот факт, что изобензофуран **14**, являющийся исходным соединением в обеих цепочках превращений, также может быть получен с помощью описанной синтетической схемы (Схема 6). 1,2,4,5-Тетракис(триметилсилил)бензол, полученный из соответствующего тетрахлорбензола, был превращен в иодониевую соль **16**, взаимодействие которой с  $Bu_4NF$  в присутствии фурана приводит к образованию эпоксинафталина **17**.

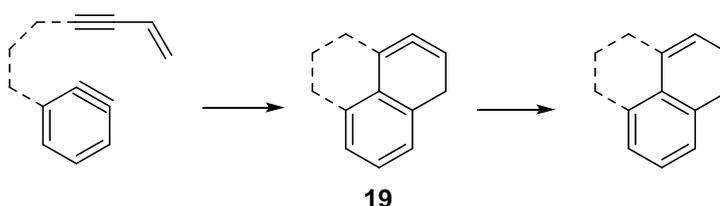
## Схема 6



Двойная связь углерод-углерод соединения **17** вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с тетразином **18**. Полученный продукт при комнатной температуре разлагается с выделением азота и последующим циклораспадом, в результате чего образуется изобензофуран **14**.

ПАС могут получаться не только в ходе межмолекулярной реакции Дильса-Альдера. При наличии в одной молекуле фрагмента – прекурсора арина и диеновой компоненты возможно внутримолекулярное циклоприсоединение с образованием полициклических ароматических систем. Утверждается, что сопряженные енины могут взаимодействовать с замещенными аринами с образованием изоароматических циклических алленов типа **19** (Схема 7).[54] Далее полученные аллены могут претерпевать перегруппировку со сдвигом протона или с образованием промежуточного радикала, приводящую к ароматической системе.

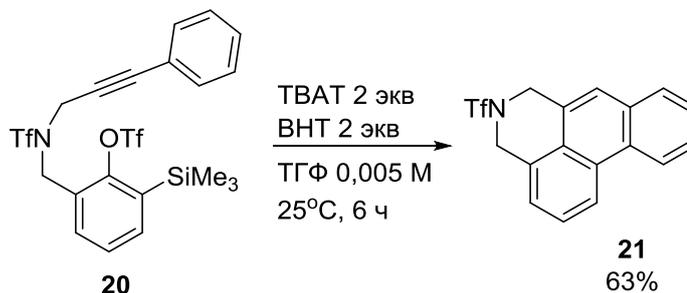
## Схема 7



Авторами работы [54] был синтезирован ряд ариновых прекурсоров, в том числе соединение **20** (Схема 8). При воздействии источника фторид-иона образуется арин, взаимодействующий с диеновой компонентой с образованием производного фенантрена **21**. В реакцию вводятся 2 экв. тетрабутиламмоний трифенилдифторсилката ТВАТ ( $n\text{-Bu}_4\text{NSiPh}_3\text{F}_2$ ) – коммерчески доступного негигроскопичного источника фторид-иона и 1,5 экв. 2,6-ди-*tert*-бутил-*n*-крезола (ВНТ). Ввиду внутримолекулярного характера реакции, оптимальная концентрация реагентов весьма низка (0,005 М раствор в ТГФ), при увеличении концентрации

наблюдается уменьшение выхода целевого соединения из-за протекания побочных межмолекулярных реакций.

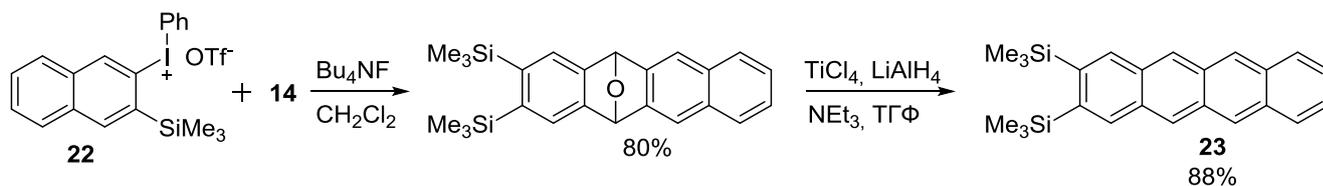
Схема 8



### 1.1.2. Синтез ПАС с четырьмя конденсированными кольцами

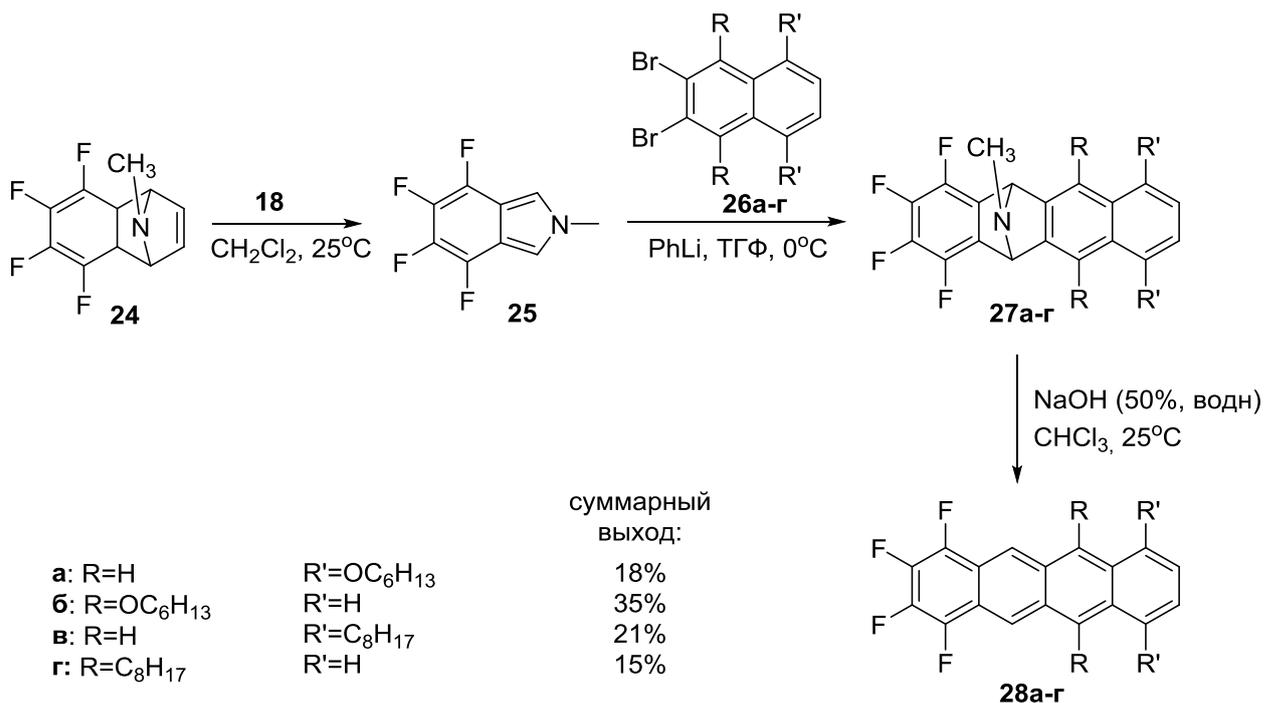
Бис(триметилсилил)замещенный изобензофуран **14**, упоминавшийся ранее в работе [53], также может быть использован в синтезе производных тетрацена. Обработка замещенного иодоний трифлата **22** приводит к образованию 2,3-дегидронафталина, взаимодействующего с изобензофураном **14**. Ароматизация с помощью низковалентного титана позволяет получить 2,3-бис(триметилсилил)тетрацен **23** (Схема 9).

Схема 9



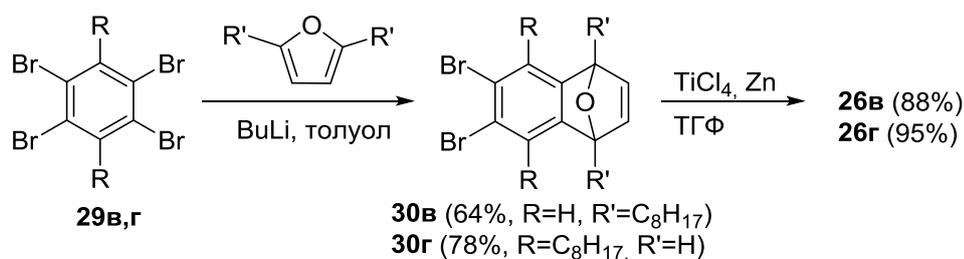
Изоиндолы также могут использоваться в реакции Дильса-Альдера в качестве диенов. Изоиндол **25** был получен из **24** с помощью циклоприсоединения с тетразином **18** с последующим выделением азота и циклораспадом, аналогично превращениям, описанным выше (Схема 6). Далее **25** без выделения был введен в реакцию с замещенными 2,3-дегидронафталинами **26a-г** с образованием промежуточных соединений **27a-г**. Дальнейшее дезаминирование проводилось обработкой раствора **27a-г** в хлороформе водным раствором гидроксида натрия в присутствии катализатора межфазного переноса – бензилтриэтиламмоний хлорида. Предполагается, что данная реакция протекает с образованием *in situ* дихлоркарбена, который образует промежуточные илиды аммония при взаимодействии с **27a-г**. Отщепление метилизоцианид дихлорида приводит в конечном итоге к образованию тетраценов **28a-г** (Схема 10).[55]

## Схема 10



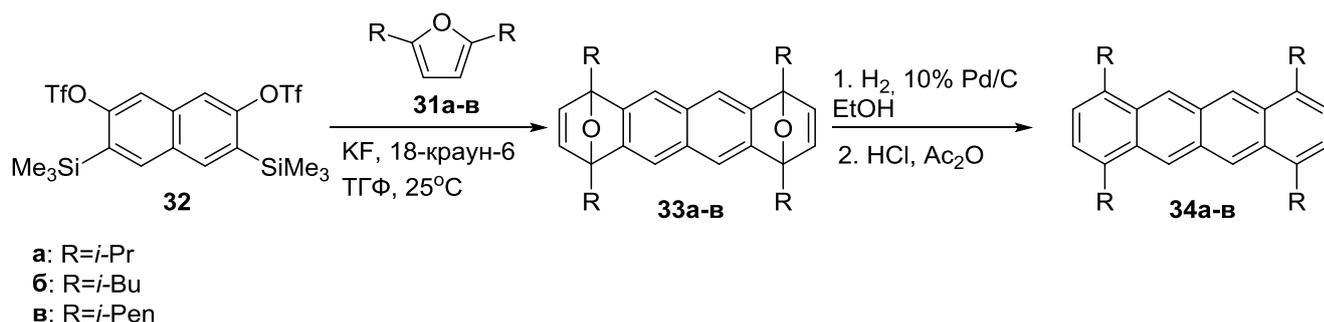
Дибромгексилоксианафталены **26а,б** были синтезированы восстановлением нафтохинонов до нафтогидрохинонов с последующим алкилированием в щелочной среде. Диоктилзамещенные дибромнафталены были синтезированы в две стадии с помощью реакции Дильса-Альдера между фуранами и замещенными тетрабромбензолами **29в,г** с последующей ароматизацией циклоаддуктов **30в,г** низковалентным титаном (Схема 11).

## Схема 11



Набор симметричных изоалкилзамещенных тетраценов **34а-в** был получен путем введения в реакцию Дильса-Альдера диалкилфуранов **31а-в** и прекурсора 2,6-нафтодиина **32** (Схема 12).[56] Выход промежуточного соединения **33а** составляет 36%, а выход конечного тетрацена **34а** – 45%.

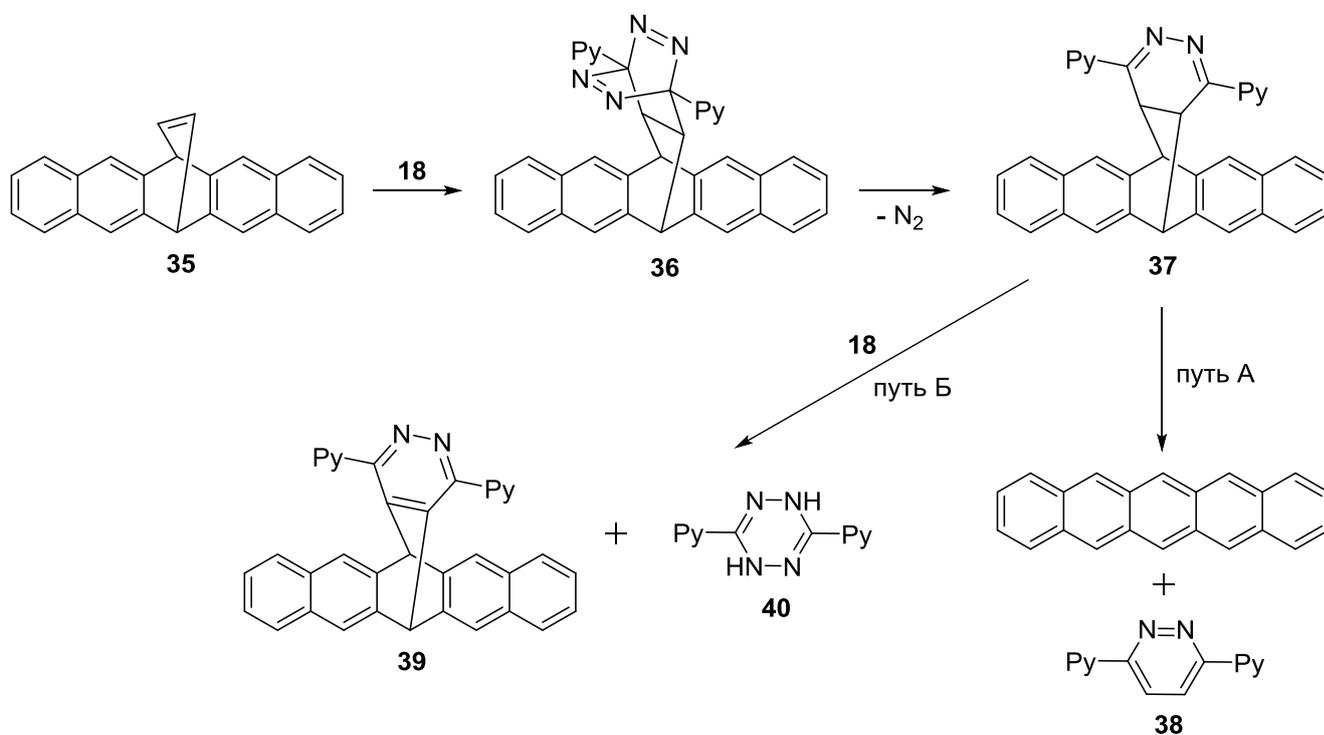
## Схема 12



## 1.1.3. Синтез ПАС с пятью конденсированными кольцами

Синтетическая последовательность реакций Дильса-Альдера и ретро-реакций Дильса-Альдера с участием тетразина **18** была использована в синтезе пентацена из его этенового производного **35**. Кипячение смеси **35** и **18** в диамилловом эфире ( $t_{\text{кип}} = 186^\circ\text{C}$ ) в течение двух часов привело к образованию пентацена с выходом 28%. Такой низкий выход объясняется авторами наличием побочной реакции дегидрирования с участием непрореагировавшего тетразина с образованием пиридазина **39** и дигидротетразина **40** (Схема 13).[57] Для демонстрации дегидрирования **37** в побочный продукт **39** авторами была проведена реакция в течение двух часов с двукратным избытком тетразина **18**. Это привело к образованию продуктов **39** и **40** с 48% выходом.

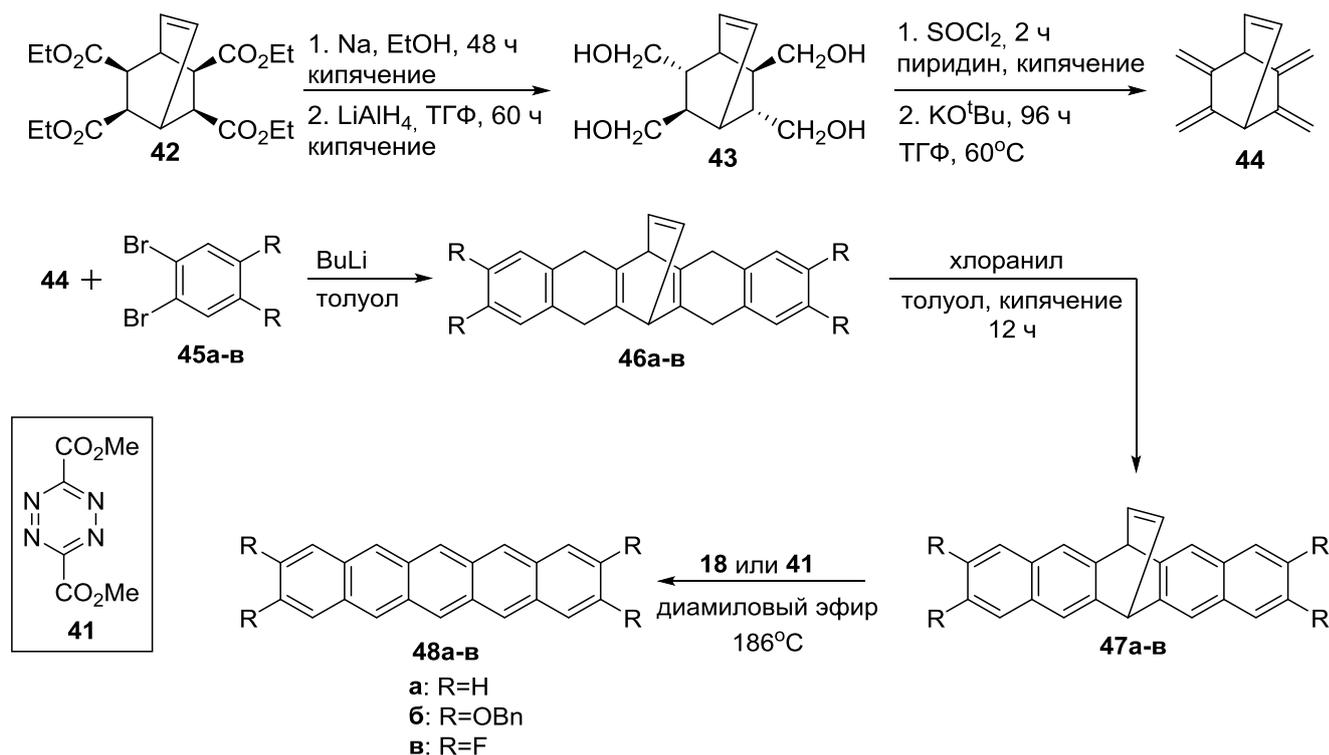
## Схема 13



Авторы показали, что побочный продукт **39** не вступает в ретро-реакцию Дильса-Альдера ни в растворе, ни в твердой фазе, и приняли решение использовать более реакционноспособный

тетразин чтобы уменьшить его концентрацию в ходе реакции. Диметил-1,2,4,5-тетразин-3,6-дикарбоксилат **41** является на три порядка более реакционноспособным в реакциях циклоприсоединения по сравнению с **18**. Его использование позволило авторам увеличить выход пентацена до 48% с уменьшением времени реакции до двух минут. Также по реакции 2,3,5,6-тетракис(метилен)бицикло[2.2.2]окт-7-ена **44** с замещенными дибромбензолами авторами были синтезированы прекурсоры донорнозамещенного тетрабензилокси- и акцепторнозамещенного тетрафторпентаценов **47б,в** с выходами по двум стадиям 14% и 49% соответственно (Схема 14).

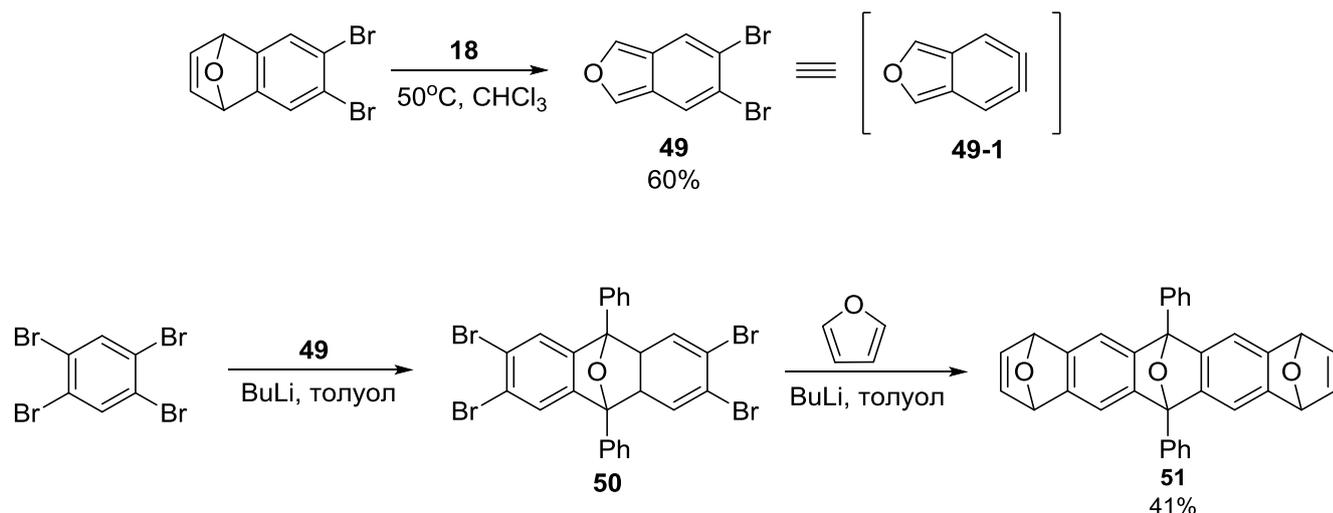
Схема 14



Образование **48б** из **47б** протекает с большими выходами, в сравнении с незамещенным прекурсором **47а**, при взаимодействии как с **18**, так и с **41**. С более активным тетразином **41** пентацен **48б** образуется с выходом 62%. Тетрафторпентацен **48в** образуется при взаимодействии **47в** с **41** с выходом 13%.

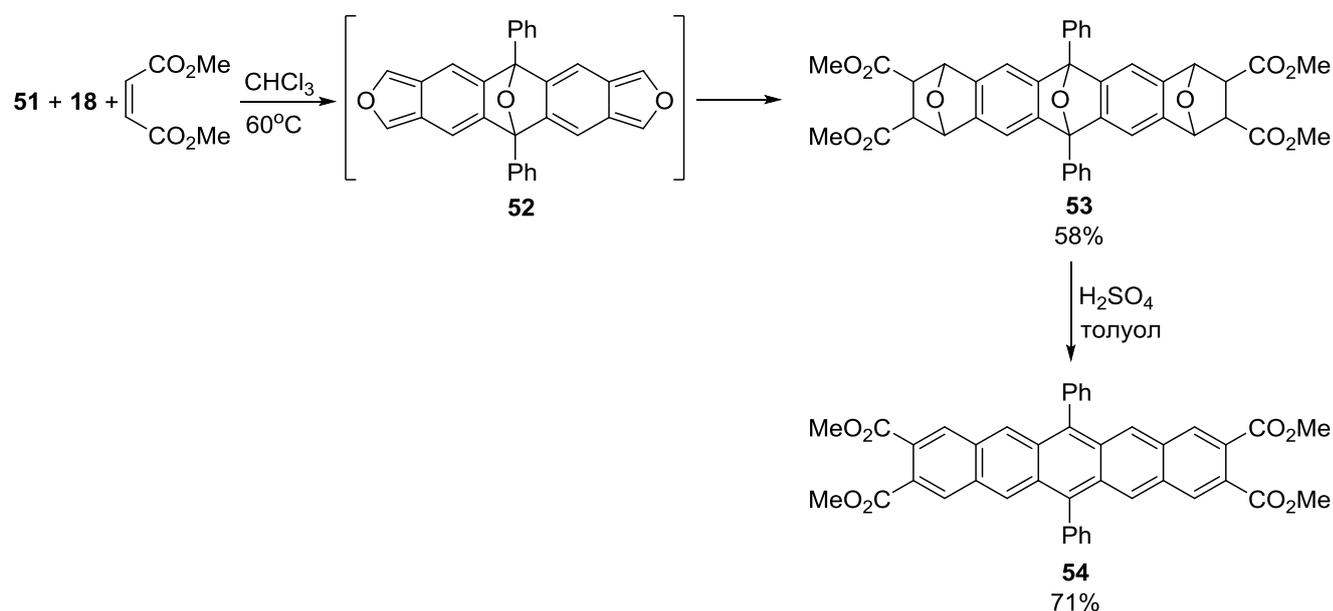
Недавно был предложен интересный подход к синтезу замещенных пентаценов по реакции Дильса-Альдера. Он заключается в создании молекулы, имеющей как донорный, так и акцепторный фрагменты для быстрого введения конденсированных колец вокруг центрального кольца молекулы. Руководствуясь этим подходом, авторы работы [58] синтезировали 5,6-дибром-1,3-дифенилизобензофуран **49** – формальный эквивалент дидегидроизобензофурана **49-1** по реакции эпоксиафталина с тетразином **18**. При взаимодействии изобензофурана **49** с 1,2,4,5-тетрабромбензолом и последующем добавлении фурана реакция циклоприсоединения проходит трижды в режиме one-pot с образованием смеси диастереомерных аддуктов **51** с суммарным выходом 41% (Схема 15).

## Схема 15



Дальнейшее введение смеси циклоаддуктов **51** во взаимодействие с тетразином **18** и диметилмалеатом в хлороформе при  $60^\circ\text{C}$  приводит к образованию бис-изобензофурана **52** и протеканию двойной реакции Дильса-Альдера с его участием. В результате образуется бис-циклоаддукт **53**, обработка которого серной кислотой в толуоле приводит к получению симметричного производного пентацена **54** (Схема 16).

## Схема 16

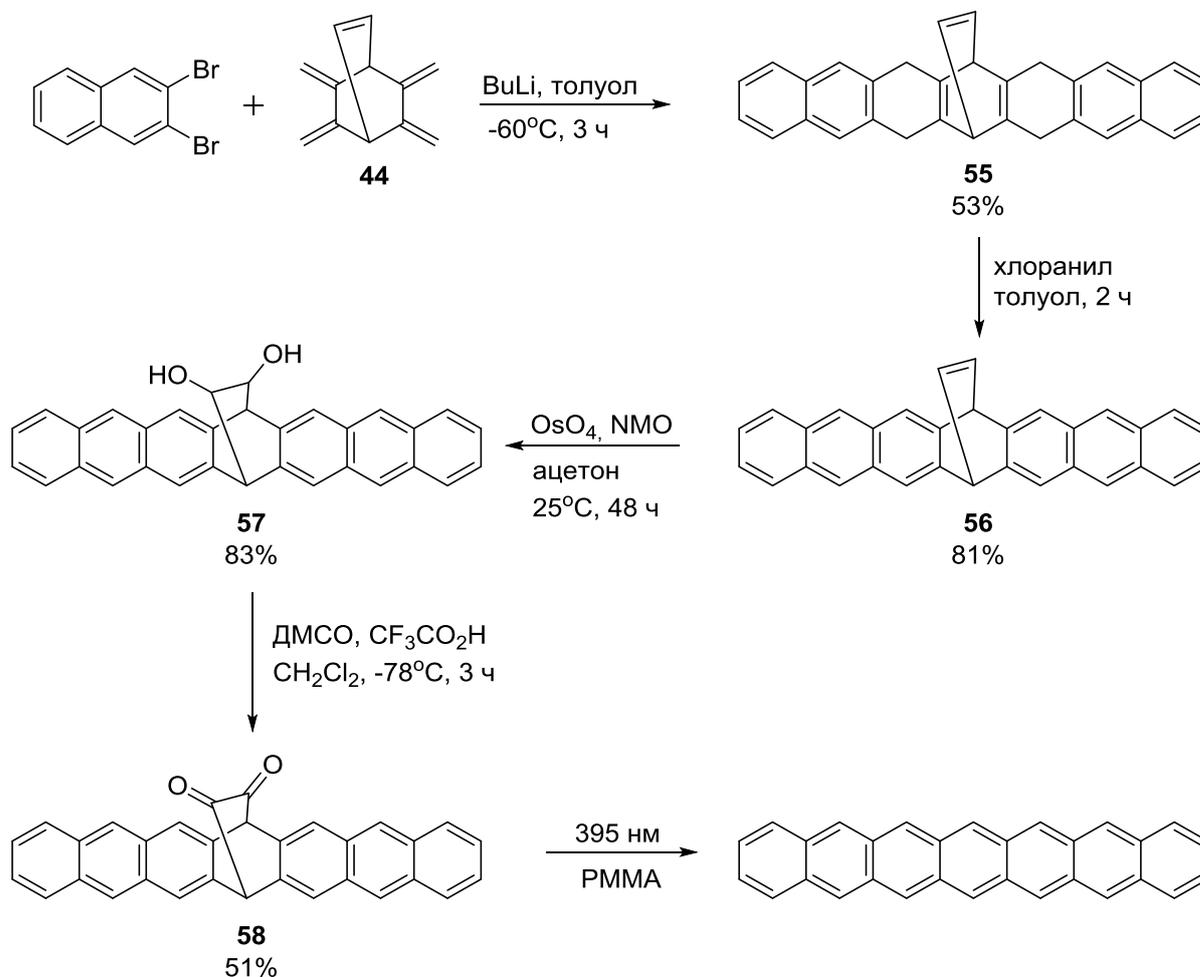


Стоит отметить, что потенциал данного метода не ограничивается исключительно симметричными пентаценами: например, введение в реакцию с изобензофураном **49** 1,2-дибром-4,5-дифторбензола позволяет получить асимметричный фторированный аналог циклоаддукта **51**. Таким образом возможен синтез несимметричных триэпоксипентаценов, ароматизация которых может привести к несимметричным ПАС.

### 1.1.4. Синтез аценов с шестью и более конденсированными кольцами

Одним из способов получения ПАС является фотодекарбонилирование по методу Стратинга-Цваненберга. Эта реакция позволяет получать ПАС из их прекурсоров –  $\alpha$ -дикетонов, которые в свою очередь могут быть получены по реакции Дильса-Альдера. Этот подход был использован для синтеза гептацена (Схема 17).[59]

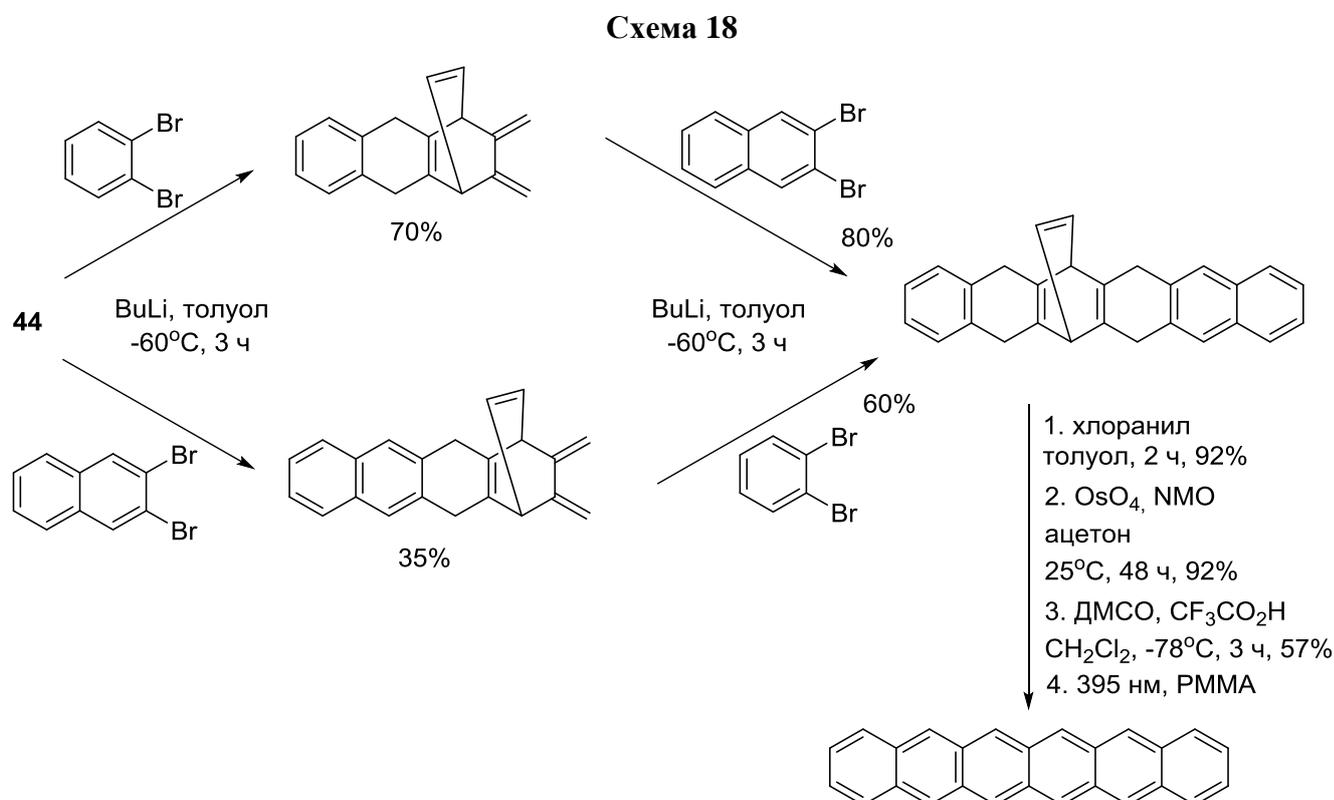
**Схема 17**



2,3-Дегидронафталин, генерируемый из соответствующего дибромнафталина, дважды присоединяется к 2,3,5,6-тетраakis(метилен)бицикло[2.2.2]окт-7-ену **44** с образованием этенового производного гептацена **55**. Последующее окисление хлоранилом и каталитическим количеством оксида осмия(VIII) в присутствии 4-метилморфолин-N-оксида (NMO) приводит к образованию диола **57**. Окислением по модифицированной методике Сверна был получен прекурсор гептацена **58**, облучение которого УФ-излучением с длиной волны  $395 \pm 25$  нм (источник излучения – УФ-LED) позволяет получить гептацен. Так как гептацен является неустойчивым к димеризации и присоединению кислорода, фотодекарбонилирование было проведено в полиметилметакрилатной матрице. При закреплении на матрице гептацен был устойчив до 4

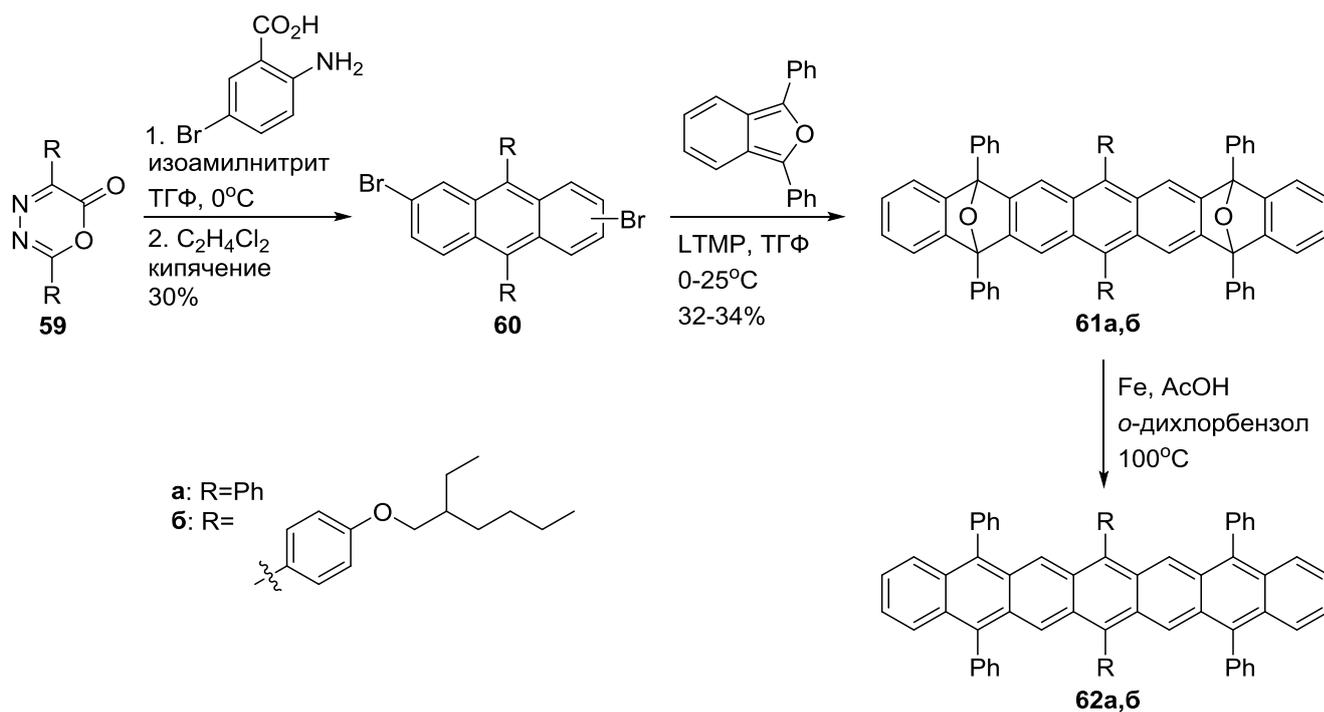
часов, однако в растворе или в присутствии кислорода наблюдается образование аддуктов присоединения кислорода.

Годом позже этой же группой аналогичным образом был синтезирован гексацен (Схема 18).[60]



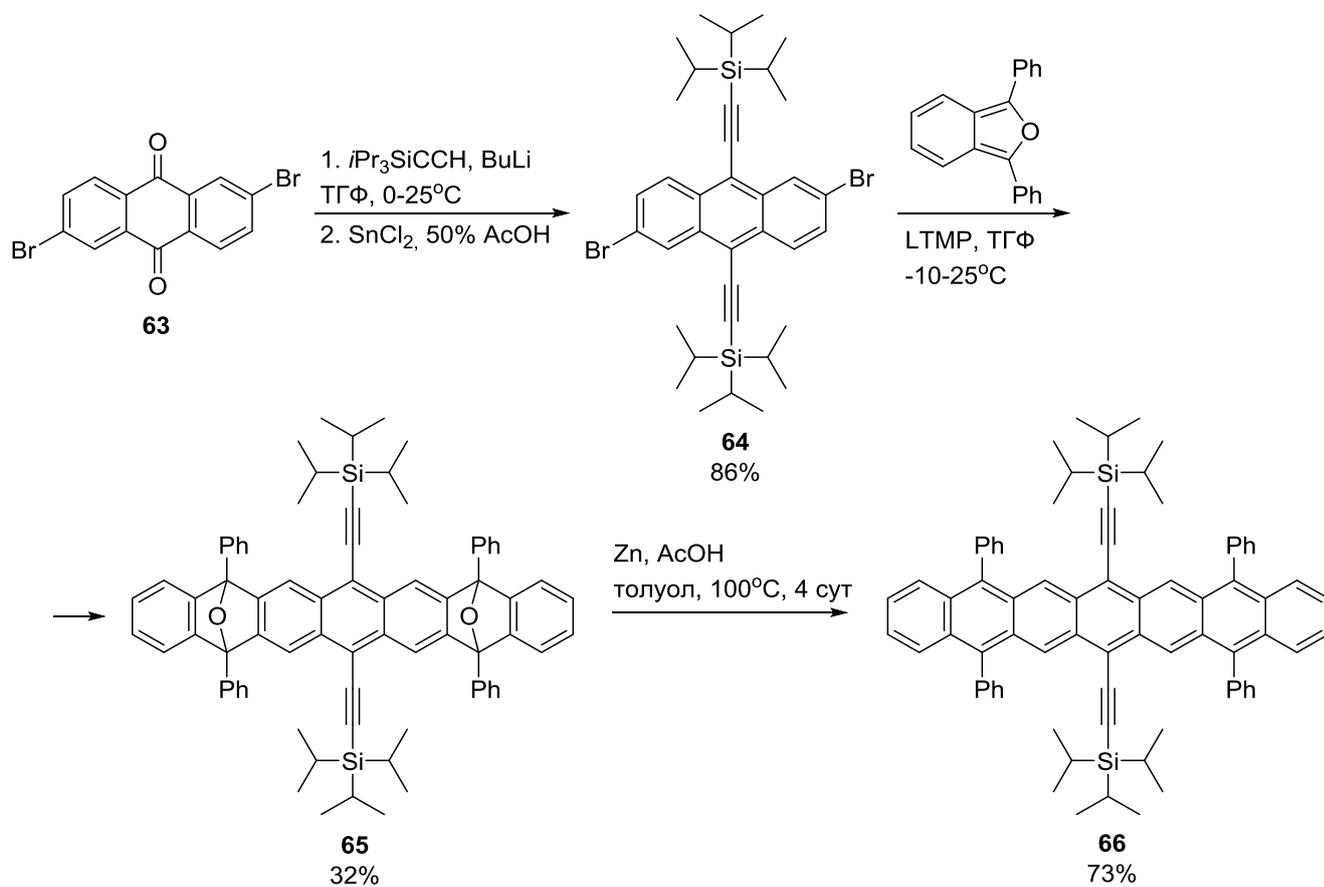
Ряд арилзамещенных гептаценов был синтезирован с помощью реакции Дильса-Альдера с дегидроантраценами (Схема 19).[61] В качестве диена был выбран электронно-дефицитный 2,5-диарил-6-оксо-1,3,4-оксадиазин-6-он **59**, образующий при взаимодействии с дегидробензолом производное антрацена **60**. Обработка **60** 2,2,6,6-тетраметилпиперидидом лития (LTMP) в присутствии 1,3-дифенилизобензофурана приводит к образованию оксидов **61**, восстановление которых позволяет получить функционализированные гептацены **62а,б**. Введение алкоксильных цепей в состав гептацена увеличивает его растворимость в *o*-дихлорбензоле по сравнению с фенилзамещенным гептаценом **62а**, однако оба гептацена **62а,б** неустойчивы к окислению кислородом воздуха.

## Схема 19



Для увеличения стабильности гептацена авторы ввели в его состав пространственно объемную триизопропилсилилэтильную группу (Схема 20).

## Схема 20

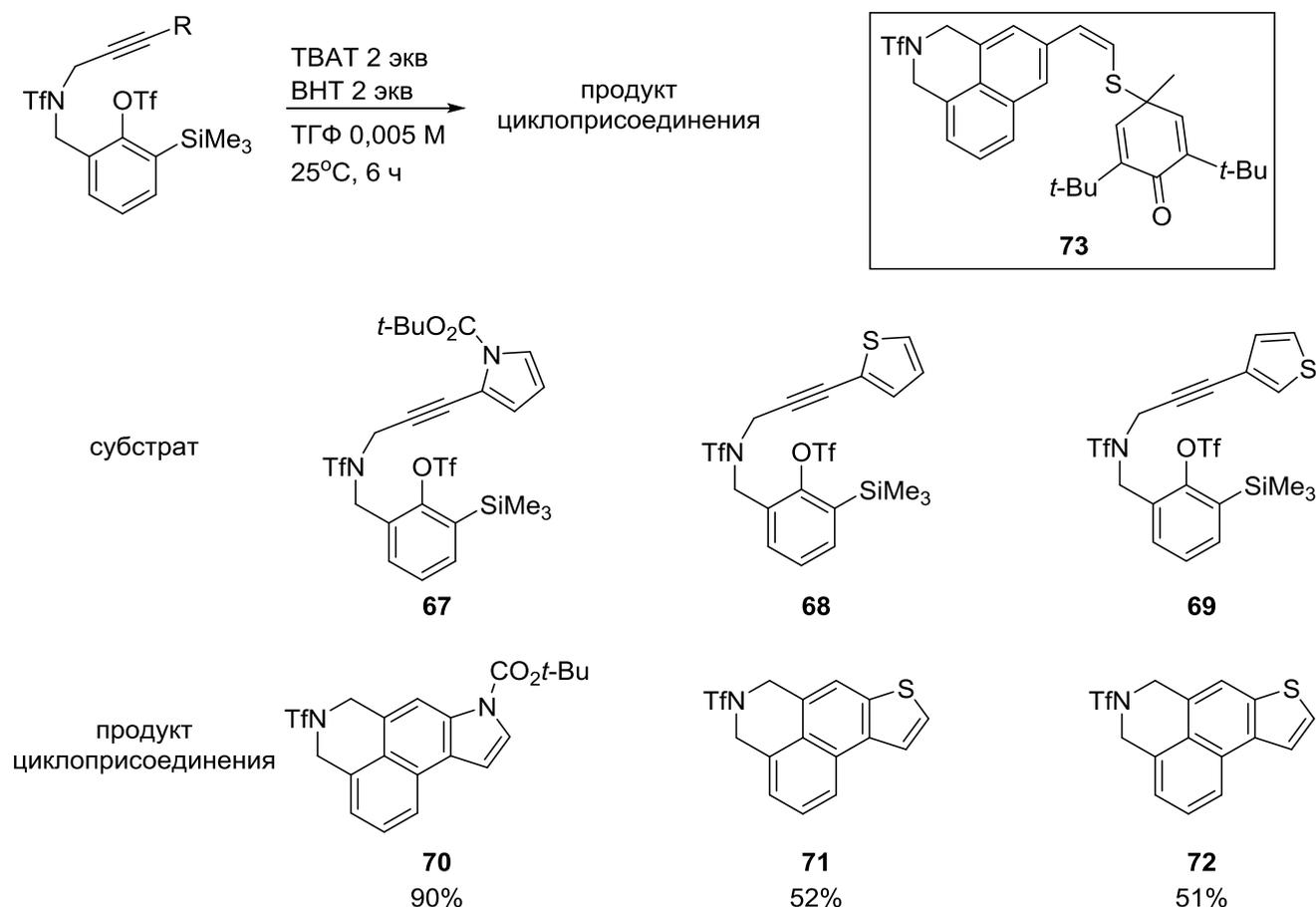


Для этого был синтезирован триизопропилсилилэтинилзамещенный ариновый прекурсор **64**, далее введенный во взаимодействие с 1,3-дифенилизобензофураном. Для восстановления **65** вместо железа была использована цинковая пыль. Кристаллы гептацена **66** оказались более стабильными по сравнению с **62а,б**, и не подвергались изменениям при хранении под минеральным маслом на воздухе при воздействии света дольше 21 суток. Авторы связывают увеличение стабильности соединения **66** как со стерическими, так и с электронными эффектами триизопропилсилилэтинильного заместителя.

#### 1.1.5. Синтез гетероциклических ПАС

Внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера, описанная ранее [54] в текущей работе, была применена для синтеза гетероциклических ПАС **70-72** (Схема 21).

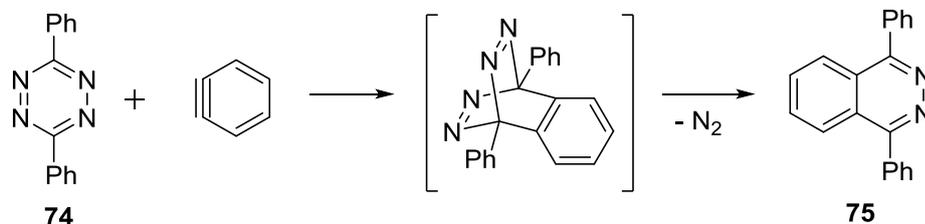
Схема 21



При попытке ввести **69** в реакцию циклоприсоединения авторами была получена смесь целевого продукта **72** и побочного продукта **73** в соотношении 2:1 и с общим выходом 45%. В случае **69** реакцию проводили в отсутствие ВНТ, при этом желаемый циклоаддукт **71** селективно образовался с выходом 51%. Авторы считают, что образование **73** протекает за счет взаимодействия феноксильного радикала с тиильным радикалом, образующимся за счет гомолиза связи С-S в промежуточном радикале, возникающем при изомеризации циклического аллена.

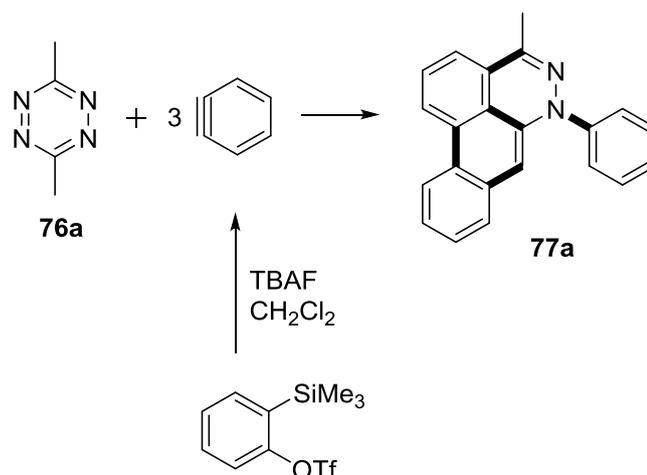
Замещенные тетразины, как мы уже видели на примере **18**, могут вступать в реакцию Дильса-Альдера в качестве диеновой компоненты с последующим отщеплением молекулы азота от первичного циклоаддукта. Однако, в случае взаимодействия фенилзамещенного тетразина **74** с дегидробензолами образующийся фталазин **75** является конечным продуктом и не претерпевает дальнейшего циклоприсоединения второго эквивалента дегидробензола (Схема 22).[62]

Схема 22



Недавно в работе [63] была показана возможность проведения тройного присоединения дегидробензолов к тетразину **76** с образованием дибензоциннолинов при комнатной температуре в течение пяти минут (Схема 23). Образующиеся в ходе реакции связи выделены жирным.

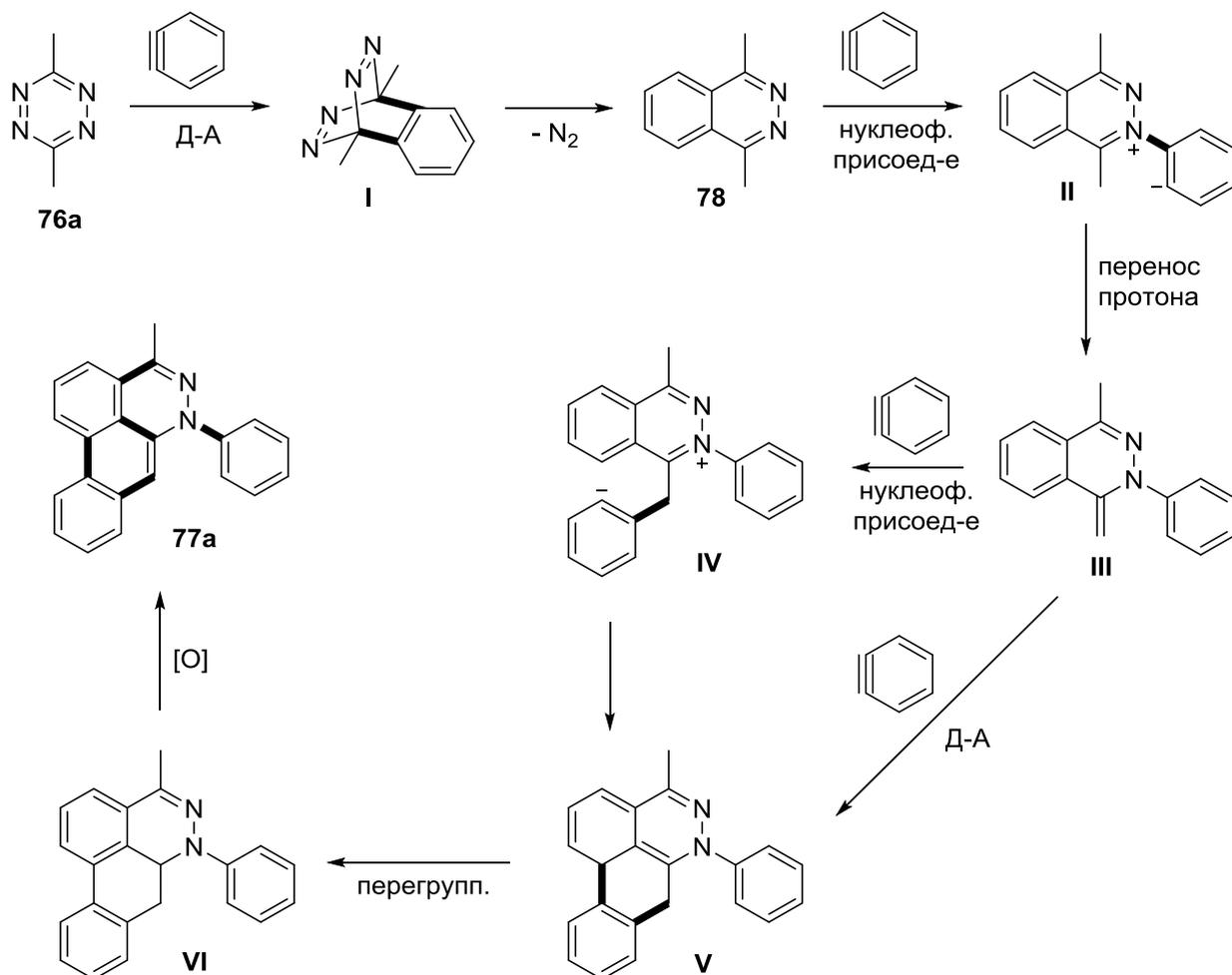
Схема 23



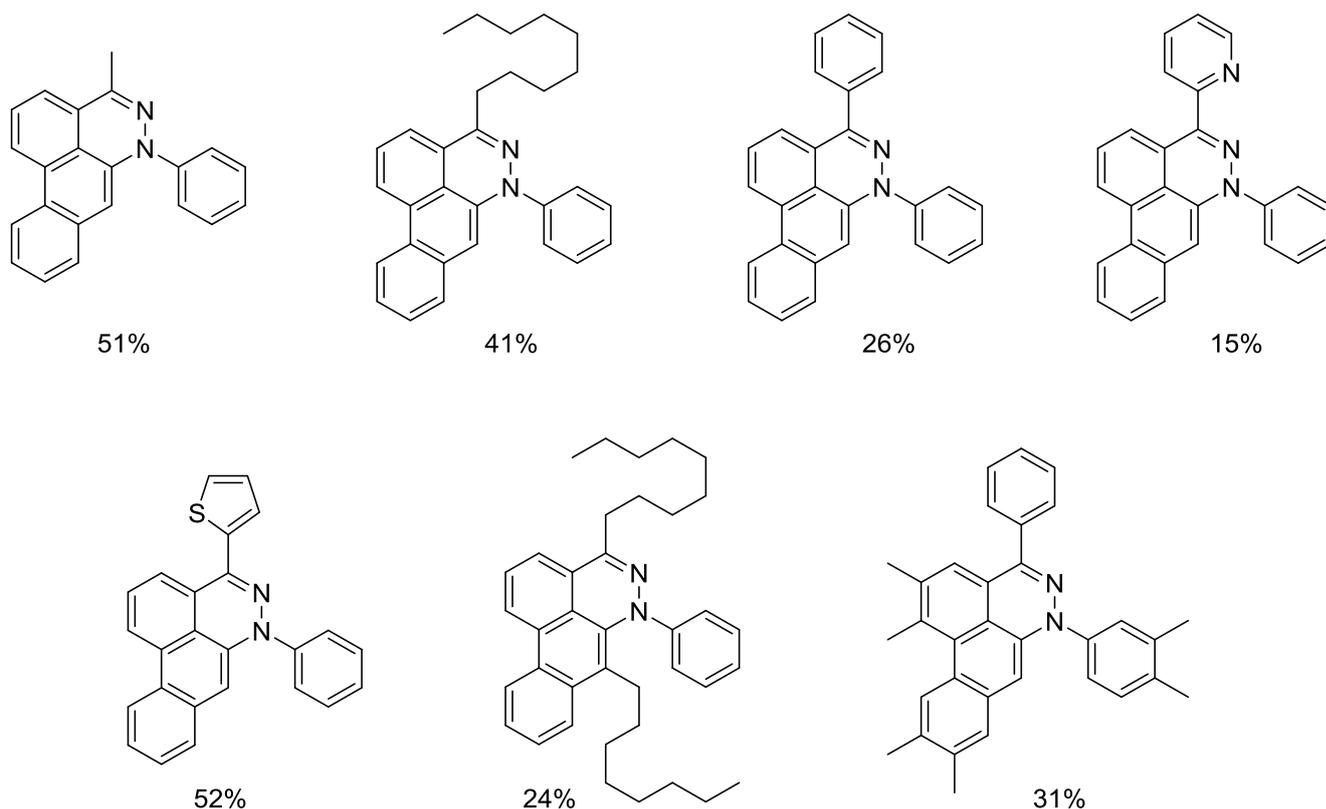
Предполагаемый механизм превращения, состоящий из 6 элементарных стадий, представлен ниже (Схема 24). Присоединение арина к тетразину **76a** приводит к образованию бициклического интермедиата **I**, превращающегося с выделением азота в промежуточный фталазин **78**. Далее происходит нуклеофильное присоединение фталазина **78** к дегидробензолу с образованием интермедиата **II**, сопровождаемое переносом протона с образованием *s-цис* диенового интермедиата **III**. Третий эквивалент арина может присоединиться к диену **III** двумя способами: путем [4+2] циклоприсоединения с образованием интермедиата **V** либо несогласованным путем нуклеофильной атаки енаминового интермедиата **III** с образованием иминиевого интермедиата **IV**. Дальнейшее внутримолекулярное циклоприсоединение позволяет получить интермедиат **V**. Окисление **V** также может протекать двумя путями, один из которых – прямое 1,4-окисление с образованием **77a**. Альтернативный путь – перегруппировка в **VI** с

восстановлением ароматичности одного из колец под воздействием основания (например, фторид-иона или гидроксид-иона). Затем **VI** окисляется с помощью ариана. Также авторам удалось выделить промежуточный фталазин **78** при проведении реакции с избытком тетразина. Введение **78** в реакцию с арином приводит к образованию продукта **77a**. Всего в реакции образуются 4 связи C-C и одна связь C-N.

Схема 24



Данный метод позволяет быстро и удобно синтезировать широкий спектр дибензоциннолинов с выходами от 10% до 52% (весьма удовлетворительными для шестистадийного процесса с образованием пяти новых связей). Несколько примеров конечных продуктов, доступных с помощью данного метода, приведены ниже (Рисунок 1).

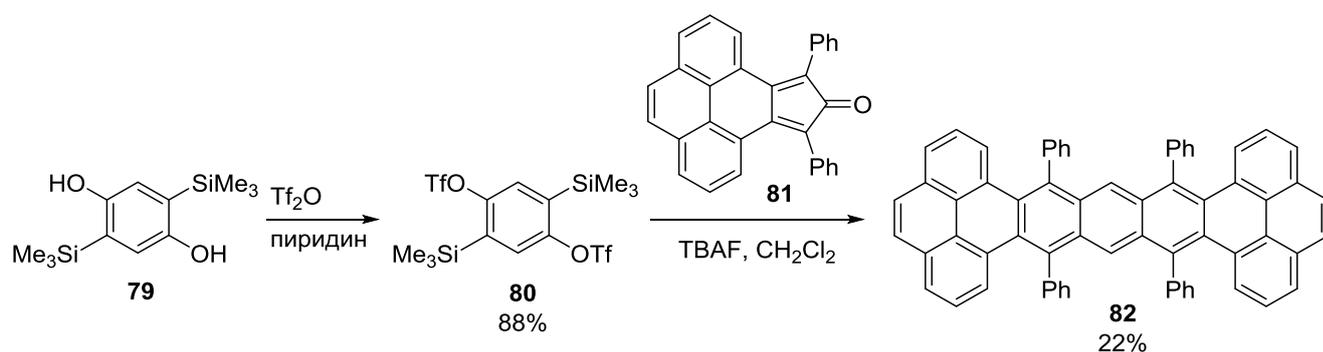


**Рисунок 1.** Набор замещенных дибензоциннолинов.

#### 1.1.6 Синтез разветвленных ПАС с большим числом конденсированных колец

В качестве диенов в реакции Дильса-Альдера могут выступать различные цикlopентадиеноны. Нагревание первичных аддуктов циклоприсоединения приводит к их ароматизации с отщеплением молекулы CO. Пирано-циклопентадиенон **81** был использован в синтезе твистацена с 11 конденсированными кольцами (Схема 25).[64]

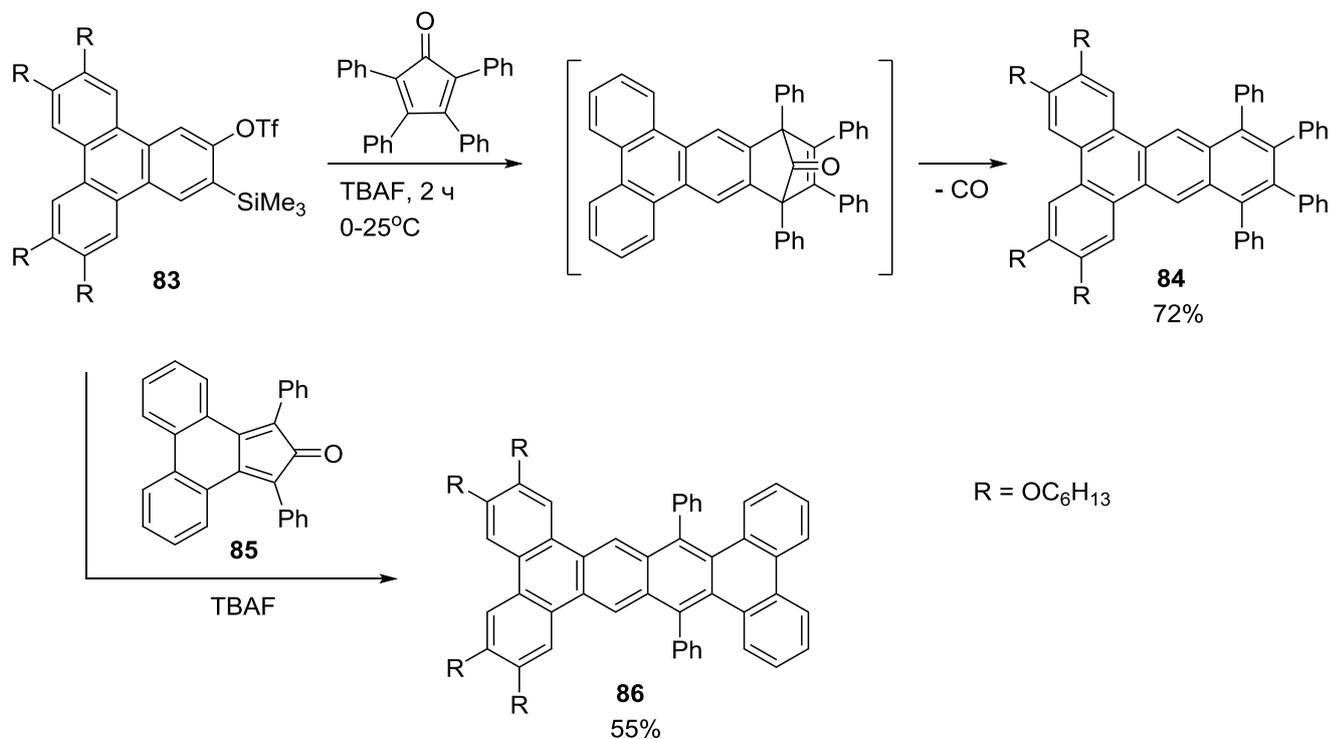
#### Схема 25



Прекурсор бисбензина **80** был синтезирован из гидрохинона **79** с выходом 88%. Обработка **80** TBAF в присутствии 2 экв. цикlopентадиенона **81** с последующим кипячением в течение 24 часов позволило получить твистацен **82** в виде оранжевого порошка с выходом 22%. Полученный полиароматический твистацен является термически устойчивым вплоть до 400°C.

Более сложные арины также были использованы для синтеза ПАС. Например, замещенный трифенилен **83** был введен в реакцию с тетрафенилциклопентадиеноном с образованием бензотрифенилена **84** (Схема 26).[65]

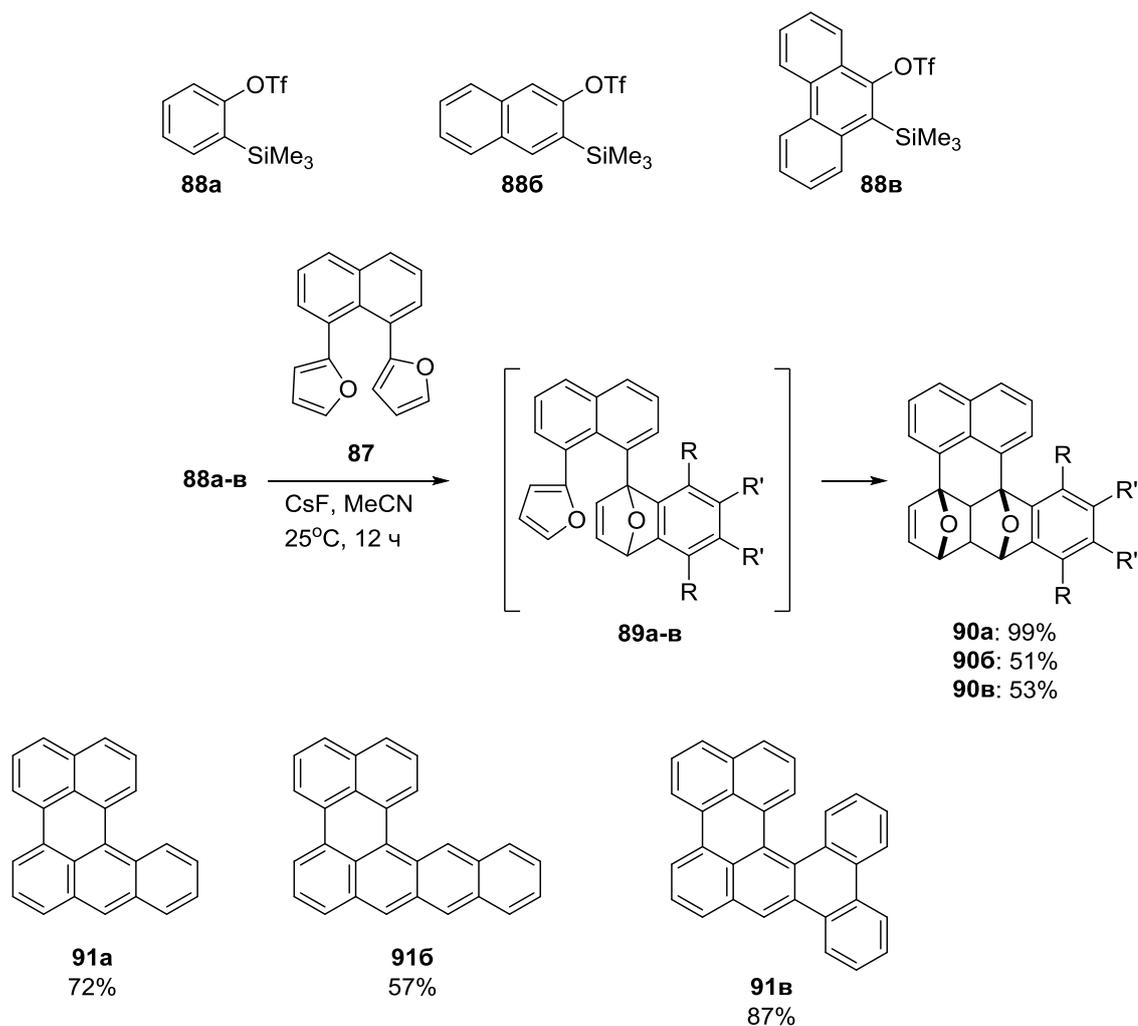
Схема 26



Тетрабензотетрацен **86** был получен по аналогии с бензотрифениленом **84** с несколько меньшим выходом. Стоит отметить, что арин, генерируемый из трифенилена **83**, может быть использован для синтеза ПАС не только путем участия в реакции Дильса-Альдера, но и с помощью [2+2+2]-циклотримеризации на палладиевых катализаторах. Этот путь также был реализован в работе [65].

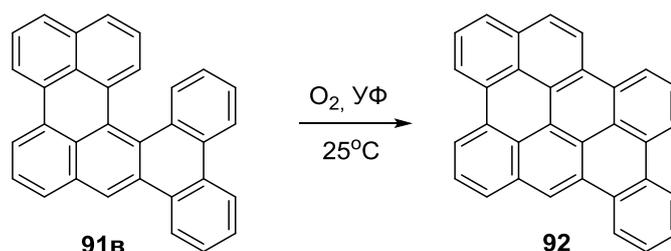
Наконец, ряд замещенных периленов был синтезирован путем двукратного «домино»-[4+2] циклоприсоединения аринов к 1,8-дифурилнафталину **87** (Схема 27).[66] Первичные циклоаддукты **89а-в** содержат двойную связь углерод-углерод, вступающую в дальнейшее взаимодействие с фурильным заместителем, в результате чего образуются аддукты **90а-в** с выходами 51-99%. Стоит заметить, что реакция протекает с высокой стереоселективностью: из четырех возможных диастереомеров образуется только *экзо,экзо*-аддукт. Целевые перилены **91а-в** были получены обработкой **90а-в** концентрированной соляной кислотой в кипящем этаноле с высокими выходами.

## Схема 27



Интересно, что трибензопентагелицен **91в** в растворе при воздействии воздуха и солнечного света при комнатной температуре не подвергается фотоокислению. Вместо этого происходит количественное фотоциклодегидрирование с образованием дибензонафтоперилена **92** (Схема 28). При этом незамещенный пентагелицен подвергается циклодегидрированию только при использовании сильных окислителей, длительного воздействия УФ-излучения или в ходе вакуумного флеш-пиролиза, что указывает на важную роль трех бензольных колец, конденсированных с пентагелиценовым ядром.

## Схема 28



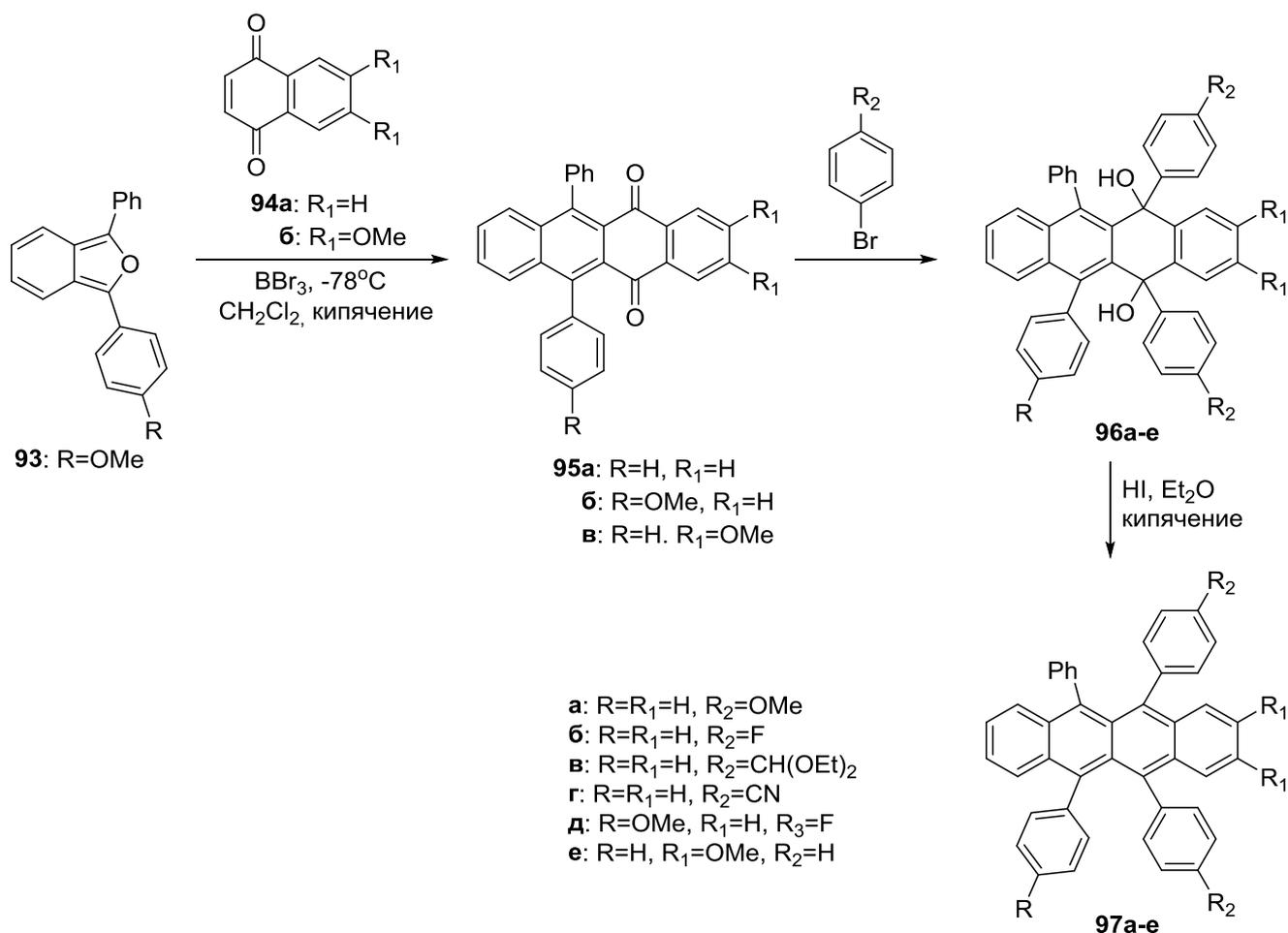
## 1.2. Хиноны в качестве диенофилов

Хиноны являются менее активными диенофилами в реакции Дильса-Альдера по сравнению с аринами, однако находят широкое применение в синтезе ПАС. Первичные аддукты циклоприсоединения – полициклические дионы – могут быть подвержены восстановлению до диолов с последующим окислением до полиароматических продуктов или нуклеофильному присоединению различных групп (например, триметилсилилэтильной, арильной и др.) с последующей ароматизацией.

### 1.2.1. Синтез ПАС с четырьмя конденсированными кольцами

Рубрен (5,6,11,12-тетрафенилпентацен) является важным органическим полупроводником – именно для него в 2007 году была зафиксирована рекордная подвижность переносчиков заряда ( $40 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ).[6] Ряд замещенных рубренов **97а-е** был получен в 2008 году с помощью реакции Дильса-Альдера замещенных нафтохинонов (Схема 29).[67]

Схема 29

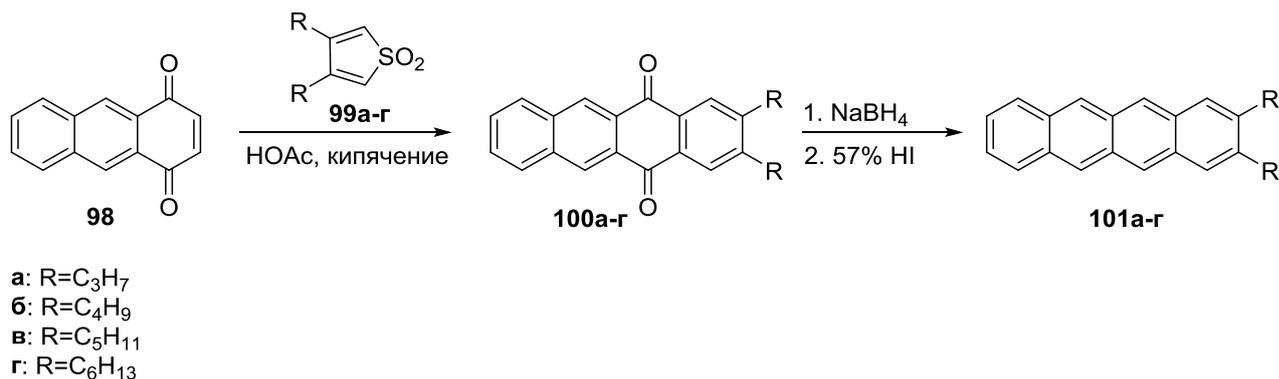


Циклоаддукты **95а-в** были синтезированы из замещенных нафтохинонов **94а,б** и изобензофуранов **93а,б**. Реагенты перемешивали в дихлорметане при комнатной температуре в течение 12 часов, после чего смесь охлаждали до  $-78^\circ\text{C}$  и прибавляли  $\text{BBr}_3$ . Затем смесь медленно

нагревали до комнатной температуры, перемешивали еще 6 часов и кипятили в течение 4 часов. Выходы **95а-в** составили 82-92%. Нуклеофильное присоединение арилмагнийбромидов и ариллития, генерируемых из соответствующих арилбромидов, к **95а-в** приводит к образованию **96а-е** с выходами 33-98%. Обработка диолов **96а-е** водным HI (57%) привела к образованию замещенных рубренов **97а-е**. Выходы после колоночной хроматографии составили 43-96%.

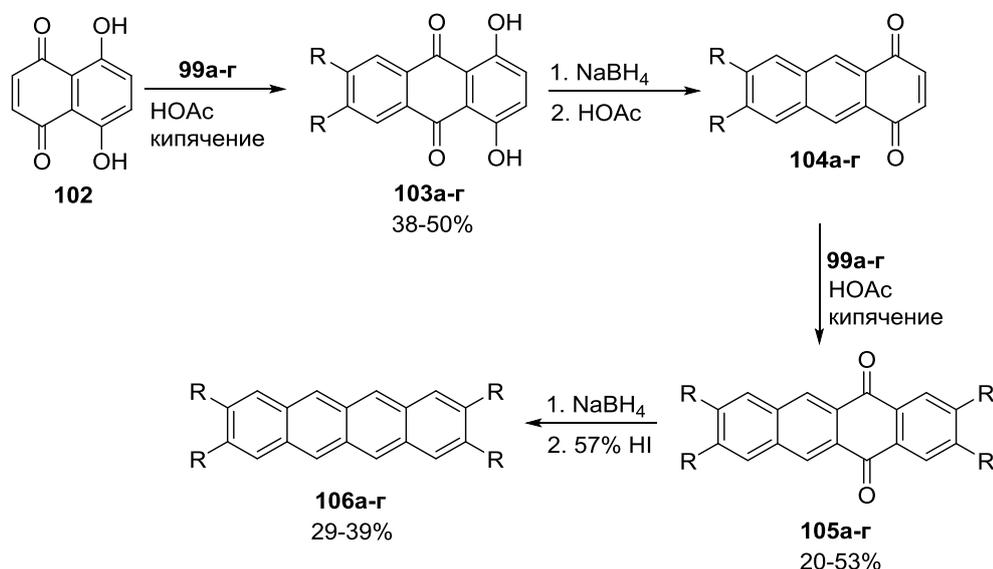
Несимметричные диалкилтетрацены были синтезированы по реакции Дильса-Альдера антрахинона **98** с тиофендиоксидами **99а-г** в качестве диенов (Схема 30).[68]

Схема 30



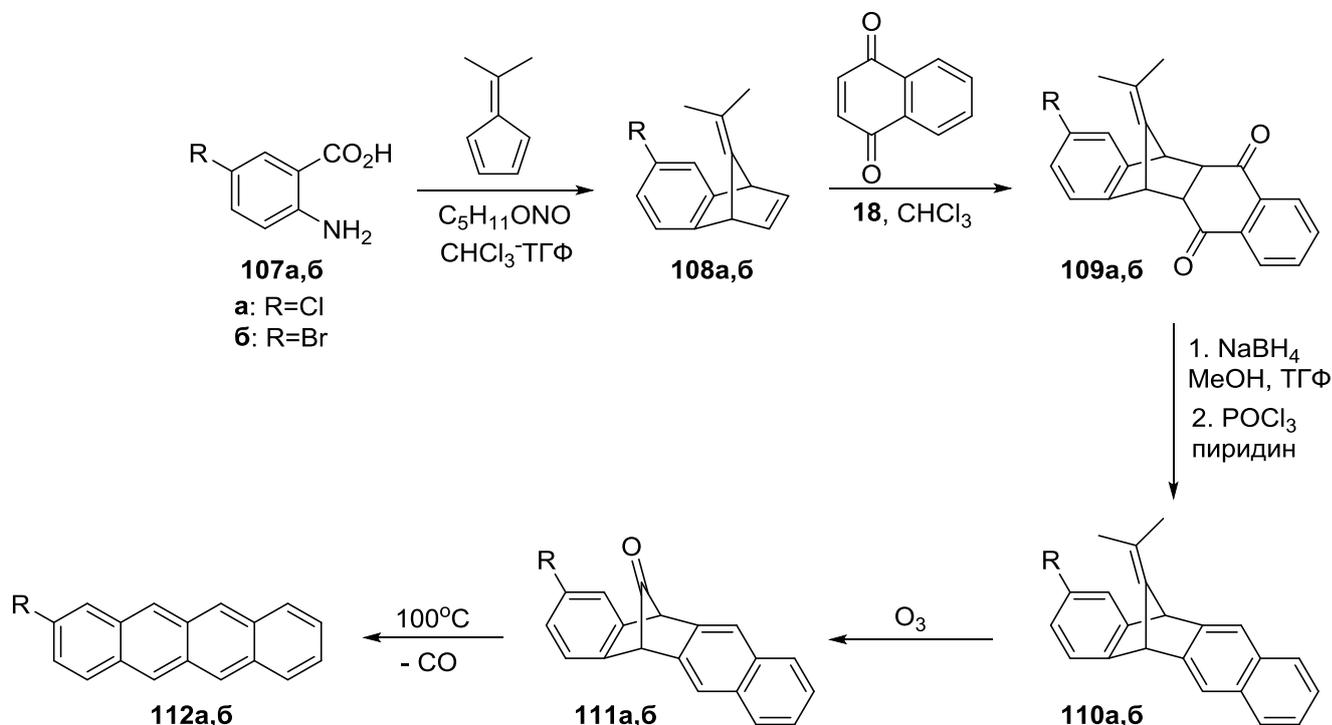
Первичные аддукты циклоприсоединения тиофендиоксидов претерпевают ароматизацию с выделением диоксида серы, образуя **100а-г** с выходами 19-42%. Восстановление дикетонов **100а-г** до диолов с последующей обработкой 57% водным HI аналогично описанному ранее случаю приводит к образованию тетраценов **101а-г** с выходами 17-63%. Аналогичным способом были получены симметричные тетраалкилтетрацены **106а-г** по реакции дигидроксинафтохинона **102** с тиофендиоксидами (Схема 31). Восстановление аддуктов **103** с обработкой уксусной кислотой образует антрахиноны **104**, способные к присоединению еще одного эквивалента тиофендиоксида.

Схема 31



Еще одним подходом к синтезу замещенных тетраценов является термическое или фотохимическое разложение их монокетопрекурсоров. Таким образом были получены 2-галогентетрацены **112a,б** (Схема 32).[69]

Схема 32

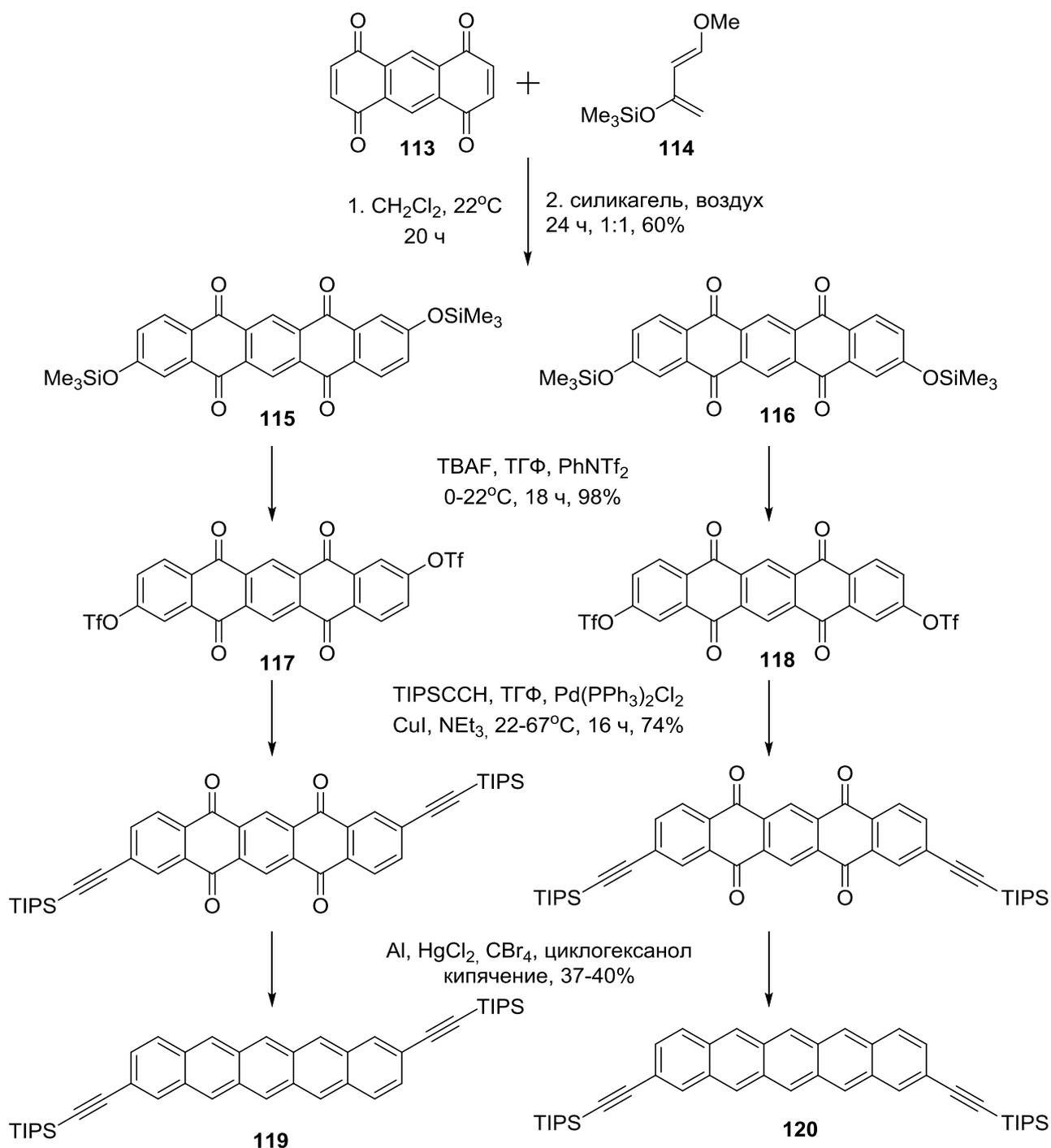


Прекурсоры **111a,б** были получены в 4 стадии из галогензамещенных антралиловых кислот **107**. Их взаимодействие с 5-(пропан-2-илиден)циклопента-1,3-диеном приводит к образованию аддуктов **108** с выходами 36-50%. Далее с помощью ретро-реакции Дильса-Альдера с тетразином **18** в присутствии 1,4-нафтохинона образуются соединения **109** в виде смеси диастереомеров, подвергающиеся дальнейшей ароматизации. Суммарные выходы соединений **110** за три стадии составляют 13-16%. Озонолиз **110a,б** позволяет получить монокетопрекурсоры **111a,б** с высокими выходами (85-89%). По данным термогравиметрического анализа **111a** претерпевает потерю массы, соответствующую отщеплению молекулы CO, при 91°C, после чего остается стабильным до 210°C (затем идет испарение вещества). Термогравиметрический профиль **111б** схож с таковым для **111a**, отщепление CO происходит при 98°C, температура испарения - 230°C. Авторами было проведено декарбонилирование **111a,б** как термически, так фотохимически с образованием тетраценов **112a,б**.

### 1.2.2. Синтез ПАС с пятью конденсированными кольцами

С помощью двойных реакций Дильса-Альдера антра- и бензохинонов с различными диенами авторами работы [70] был получен ряд замещенных пентаценов. В частности, были получены изомерные бис(триизопропилсилилэтинил)пентацены (TIPS-пентацены) в четыре стадии из антрахинона **113** и диена Данишефского (Схема 33).

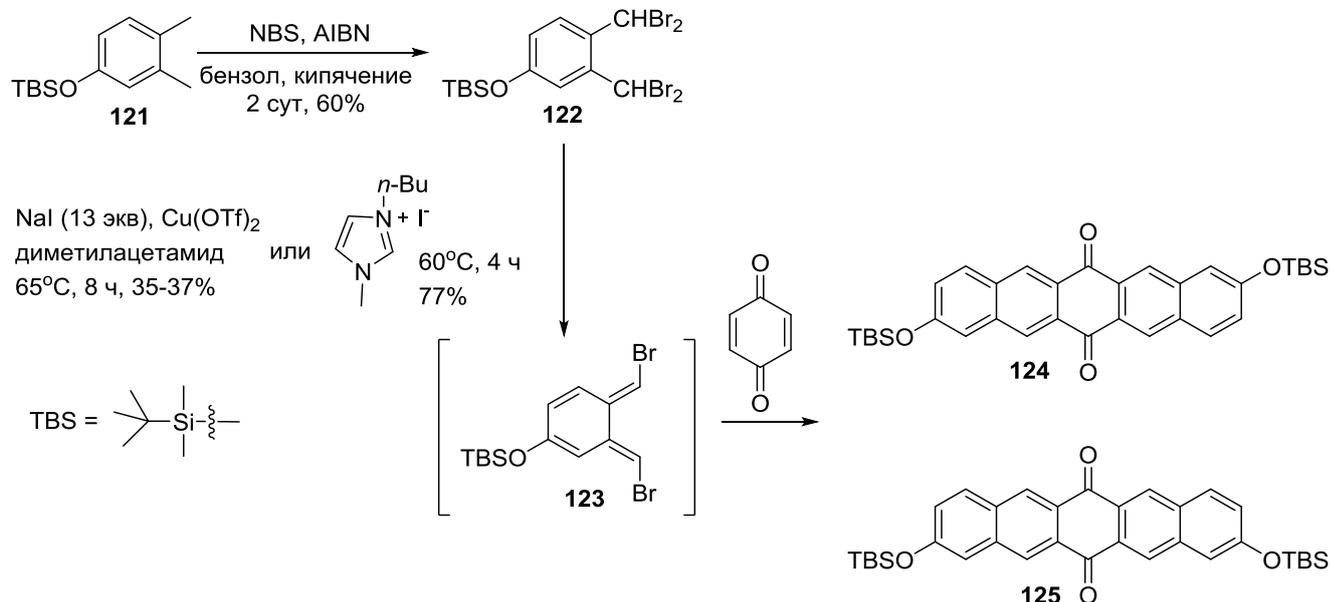
## Схема 33



Двойная реакция антрахинона **113** с диеном Данишефского **114** с последующим окислением кислородом воздуха в присутствии силикагеля приводит к образованию смеси дихинонов **115** и **116** в соотношении 1:1 с общим выходом 60%. Авторы разделили изомерные продукты кристаллизацией, десилилировали их с помощью TBAF и обработали *N*-фенилтрифторметансульфонимидом с образованием соединений **117** и **118**. Полученные по реакции Соногаширы TIPS-пентаценхиноны были восстановлены по реакции Меервейна-Понндорфа-Верлея и ароматизованы до TIPS-пентаценов **119** и **120**.

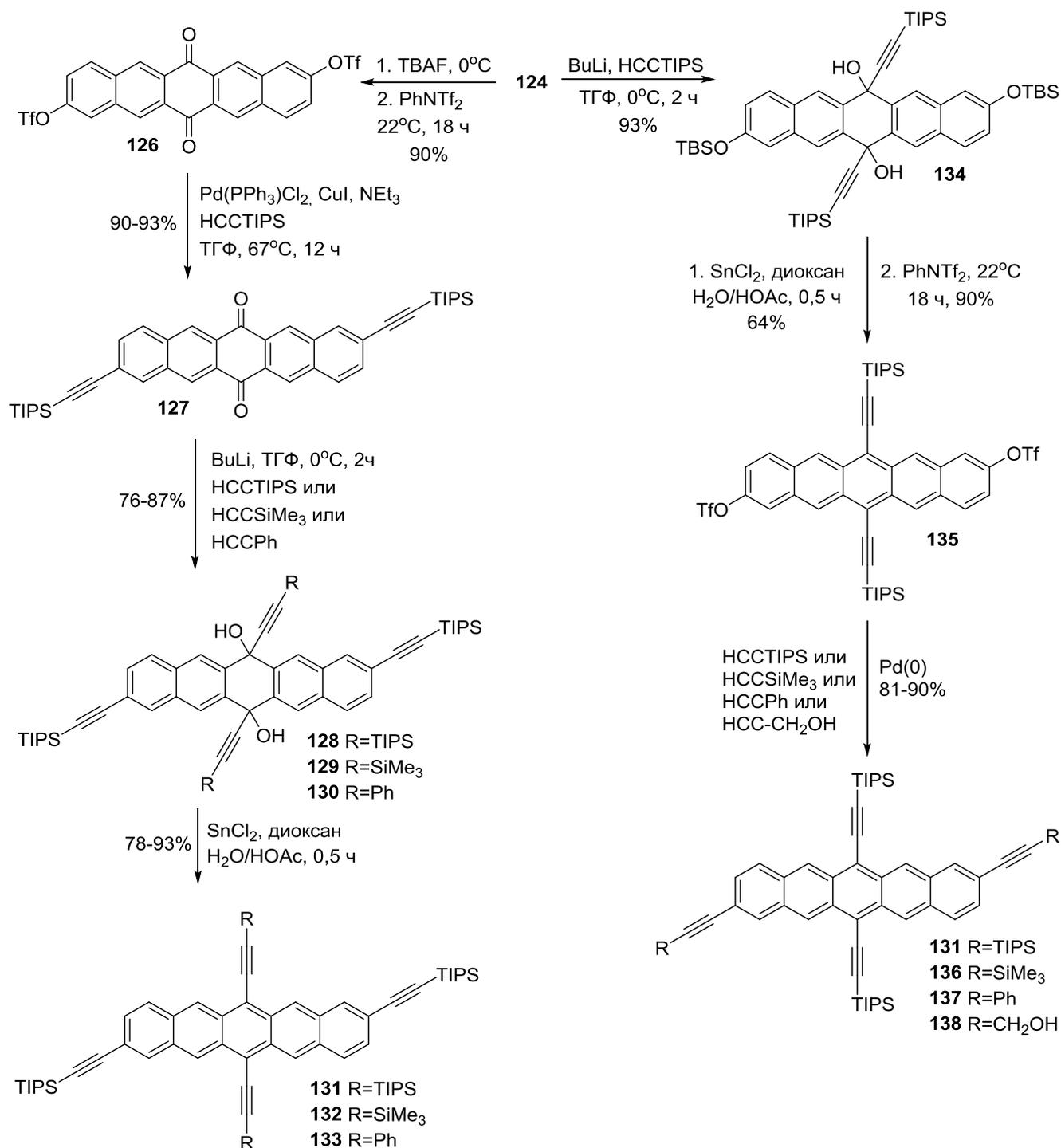
Для функционализации центрального кольца пентацена в качестве диенофила был выбран 1,4-бензохинон. В качестве диена выступил *орто*-хинодиметан **123**, генерируемый *in situ* в присутствии иодид-иона из тетрабром-*орто*-ксилола **122** (Схема 34).

Схема 34



Использование иодида натрия в качестве источника иодид-иона приводит к образованию смеси **124** и **125** в соотношении 1:1 с общим выходом 35-37%. Использование ионной жидкости в качестве источника иодида и растворителя позволило сократить время реакции вдвое и увеличить выход смеси аддуктов до 77%. Хиноны **124** и **125** были разделены кристаллизацией. Набор замещенных пентаценов был получен из хинона **124** с использованием двух синтетических последовательностей, отличающихся порядком проведения стадий (Схема 35). Обе последовательности открывают доступ к 2,5,9,12-тетразамещенным пентаценам, однако авторы отдают предпочтение последовательности, протекающей с образованием TIPS-пентацена **135**, благодаря одновременной ароматизации и снятию силильной защиты при взаимодействии **134** с дихлоридом олова.

## Схема 35

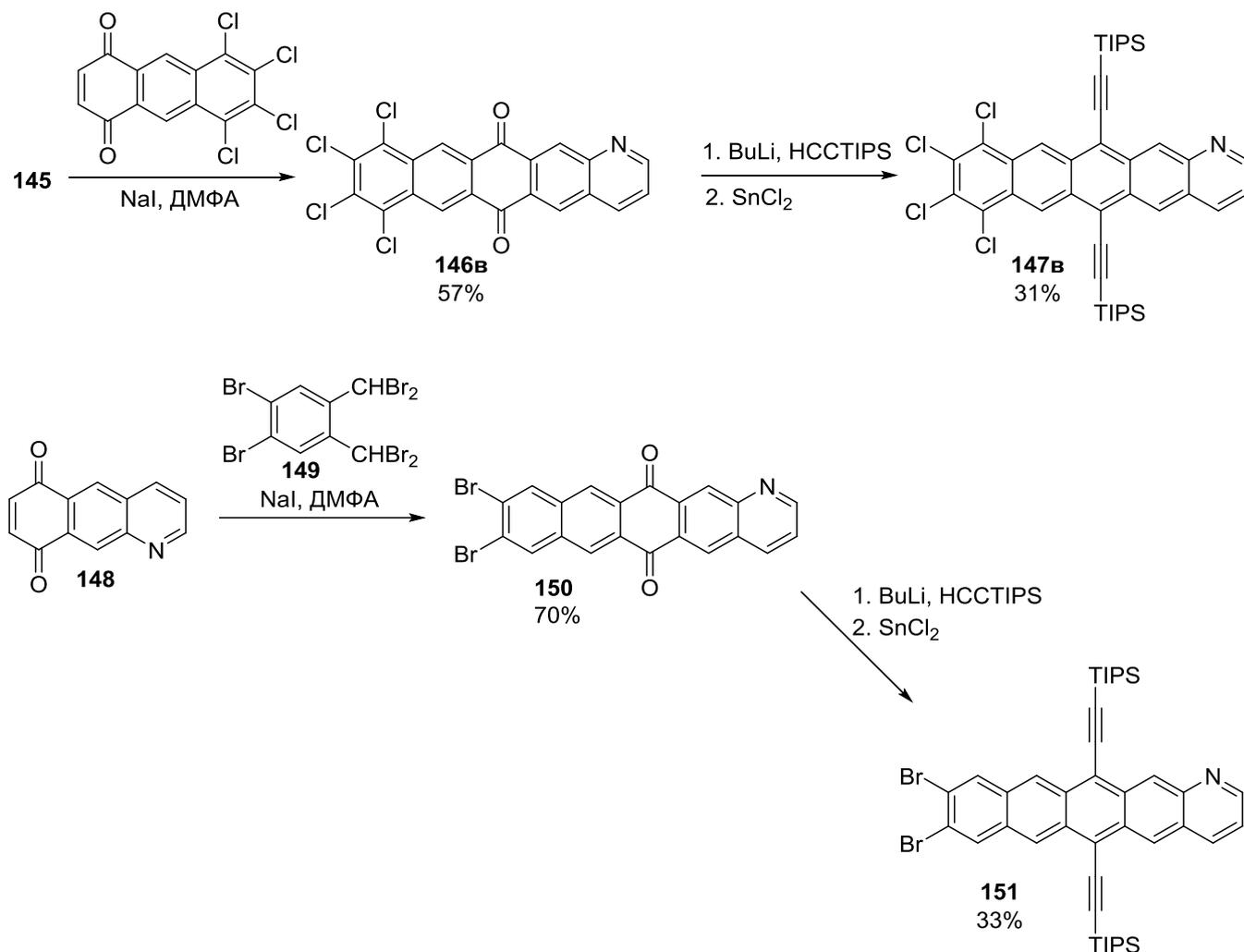


## 1.2.3. Синтез гетероциклических ПАС

Антрацено- и тетрацено[2,3-*b*]тиофены **143** и **144** были синтезированы по реакции Дильса-Альдера 2,3-диметилен-2,3-дигидротиофена **140** с нафта- и антрахинонами (Схема 36).[71]

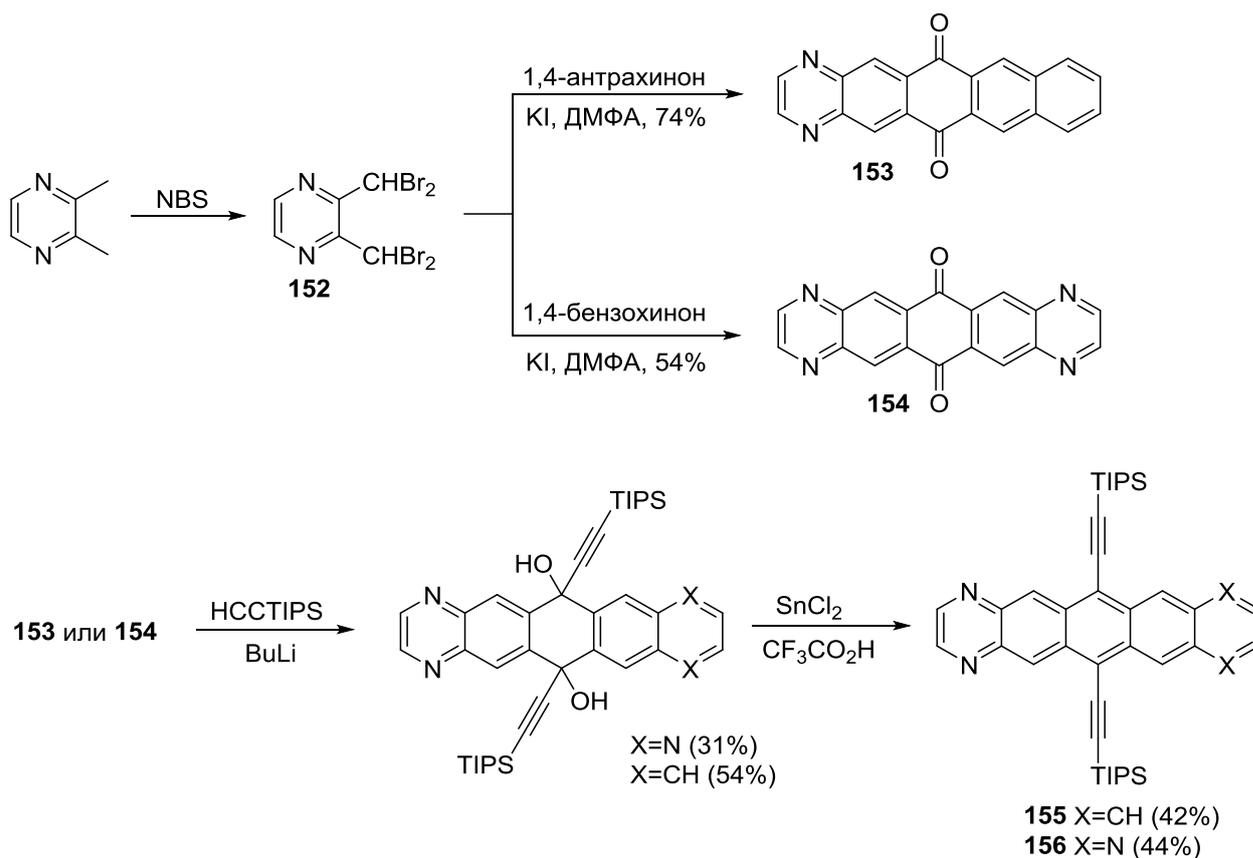


## Схема 38



Описаны примеры синтеза ди- и тетраазапентаценов путем введения в реакцию Дильса-Альдера 2,3-бис(дибромметил)пиразина **152**. Взаимодействие **152** с 1,4-антрахиноном приводит к образованию диазапентаценхинона **153**, тетраазапентаценхинон **154** может быть получен по реакции 1,4-бензохинона с двумя эквивалентами **152**. Присоединение к хинонам **153** и **154** TIPS-ацетиленида лития с последующим восстановлением дихлоридом олова по описанным выше методикам позволяет получить ди- и тетраазапентацены **155** и **156** (Схема 39).[74]

## Схема 39



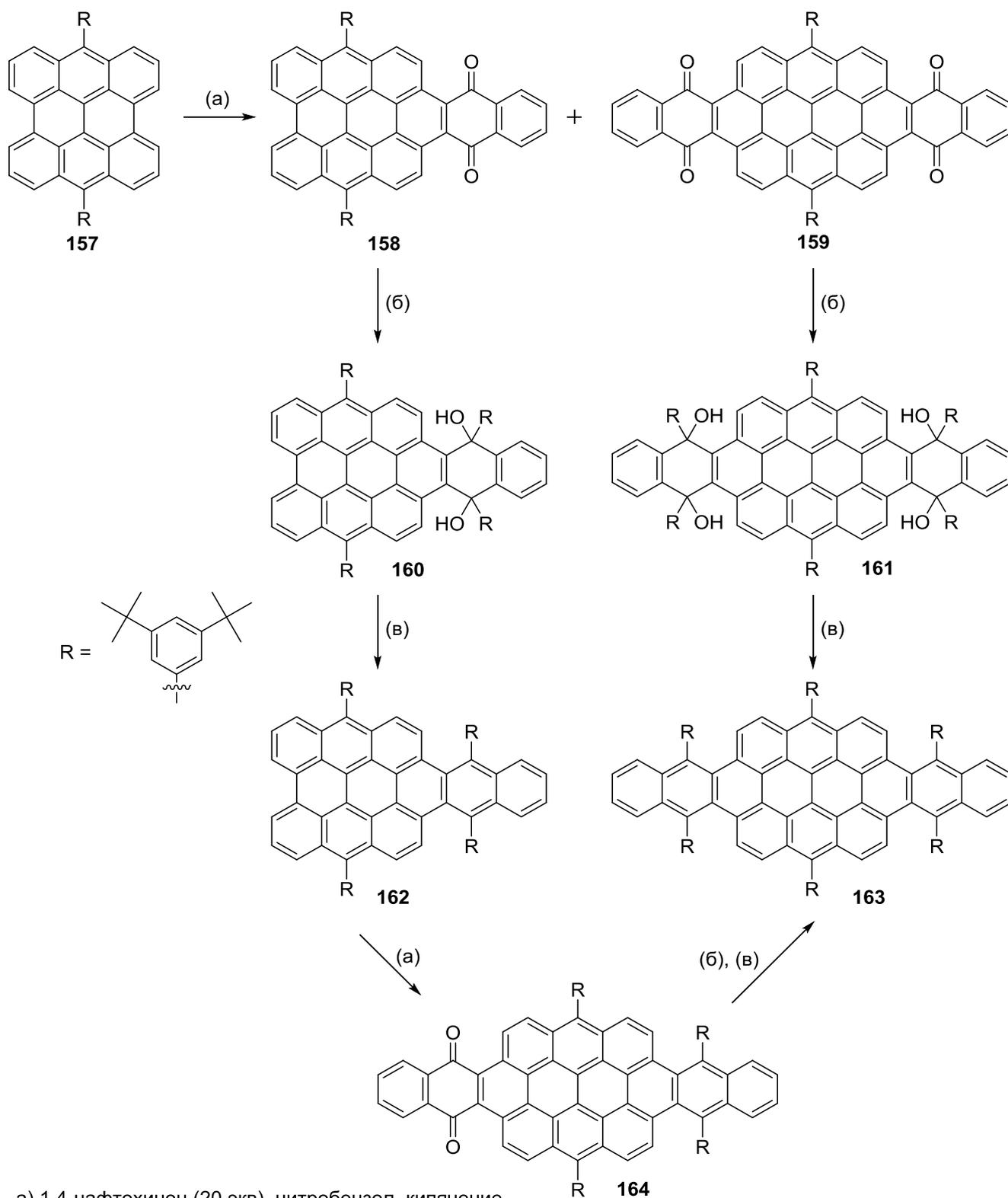
## 1.2.4. Синтез разветвленных ПАС с большим числом конденсированных колец

Одним из интересных видов ПАС являются периацены, состоящие из периконденсированных аценовых единиц (антрацена, тетрацена или пентацена), наподобие перилена; эти молекулы называют бисантеном, перитетраценом и перипентаценом соответственно. Периацены являются чувствительными к кислороду и свету, однако их можно стабилизировать введением арильных групп в самые реакционноспособные позиции. В этой связи в 2011 году арилзамещенный бисантен **157**, полученный из бисантенхинона, был введен в реакцию Дильса-Альдера с 1,4-нафтохиноном для расширения цепи  $\pi$ -сопряжения (Схема 40).[75]

Реакция **157** с большим избытком 1,4-нафтохинона в кипящем нитробензоле приводит к продукту присоединения одного (**158**) и двух (**159**) эквивалентов нафтохинона, при этом соотношение **158** и **159** зависит от времени реакции. Соединение **158** было основным продуктом реакции при кипячении смеси в течение 24 часов, при увеличении времени реакции до 48 часов основным становился продукт двойного присоединения **159**. Нитробензол в этом превращении выступает в роли как растворителя, так и окислителя, ароматизирующего первичные циклоаддукты в ароматические продукты **158** и **159**. Соединение **158** реагирует с реактивом Гриньяра, полученным из 3,5-дипротбутил-1-бромбензола, в безводной смеси ТГФ и толуола с образованием диола **160** с выходом 52%. Диол в дальнейшем подвергается дегидроксилированию

и восстановительной ароматизации с образованием целевого **162** с практически количественным выходом.

Схема 40



а) 1,4-нафтохинон (20 экв), нитробензол, кипячение

б)  $\text{RMgBr}$ , ТГФ/толуол,  $25^\circ\text{C}$

в)  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{HOAc}$ , кипячение, 2 ч

Соединение **162** может вступить реакцию Дильса-Альдера с 1,4-нафтохиноном, получаемый при этом с выходом 85% **164** при присоединении реактива Гриньяра, дегидроксилировании и восстановительной ароматизации образует ПАС **163** с выходом 76%. Также **163** может быть получен из **159**. Таким образом, реакция Дильса-Альдера может быть использована для существенного расширения  $\pi$ -сопряженного участка ПАС.

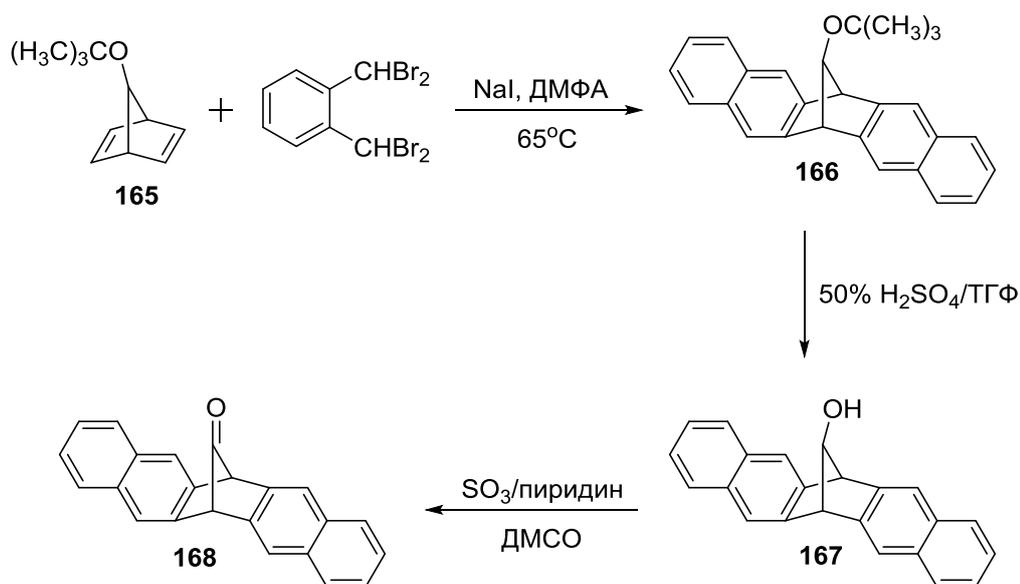
### 1.3. Циклоприсоединение по двойной связи углерод-углерод

В данном разделе обзора будет описано использование двойной связи углерод-углерод в качестве диенофильной компоненты. В основном ниже будут упомянуты примеры использования в роли диенофила малеинового ангидрида и малеимида за несколькими исключениями.

#### 1.3.1. Синтез ПАС с пятью конденсированными кольцами

Ранее было показано, что тетрацен можно получить разложением его кето-перкурсора термическим или фотохимическим путем.[69] Подобным образом можно получать и пентацен, кето-перкурсор которого был получен с помощью реакции Дильса-Альдера (Схема 41).[76]

Схема 41

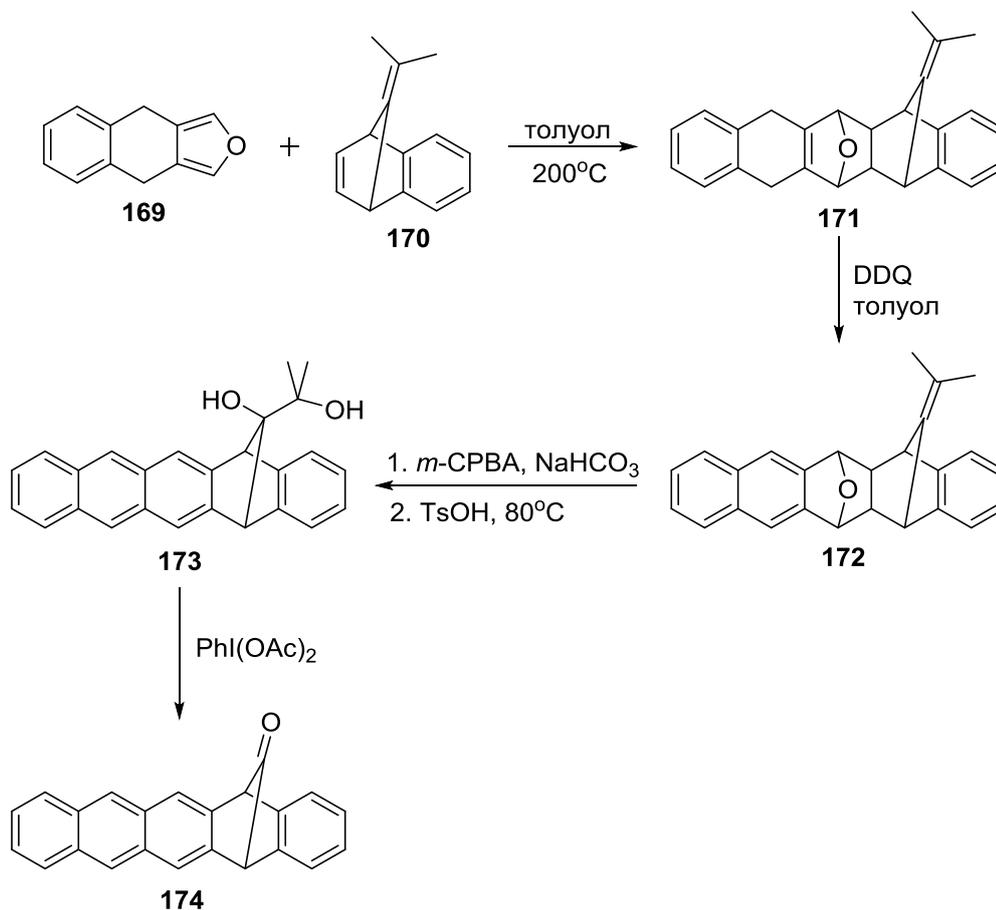


На первой стадии происходит двойное присоединение *орто*-хинодиметана, генерируемого в присутствии иодид-иона из *орто*-бис(дибромметил)бензола, к двойным связям 7-*tert*-бутоксинонборнадиена с образованием **166** с выходом 55%. *Терт*-бутоксигруппа подвергается гидролизу до гидроксильной группы в ТГФ с 83% выходом. Наконец, окисление **167** комплексом триоксида серы с пиридином при комнатной температуре приводит к образованию кето-перкурсора **168** с выходом 60%. Термическое разложение **168** при 150°C дает пентацен. Полученный таким образом пентацен был устойчив вплоть до 350°C, после чего наблюдалось его разложение. Авторами также были получены поликристаллические пленки пентацена,

полученные нанесением раствора **168** на подложку с последующим нагреванием при 160°C в течение часа.

Другой кето-прекурсор пентацена, на этот раз несимметричный, был получен годом позднее взаимодействием производного фурана **169** с замещенным бензононборнадиемом **170** (Схема 42).[77]

Схема 42



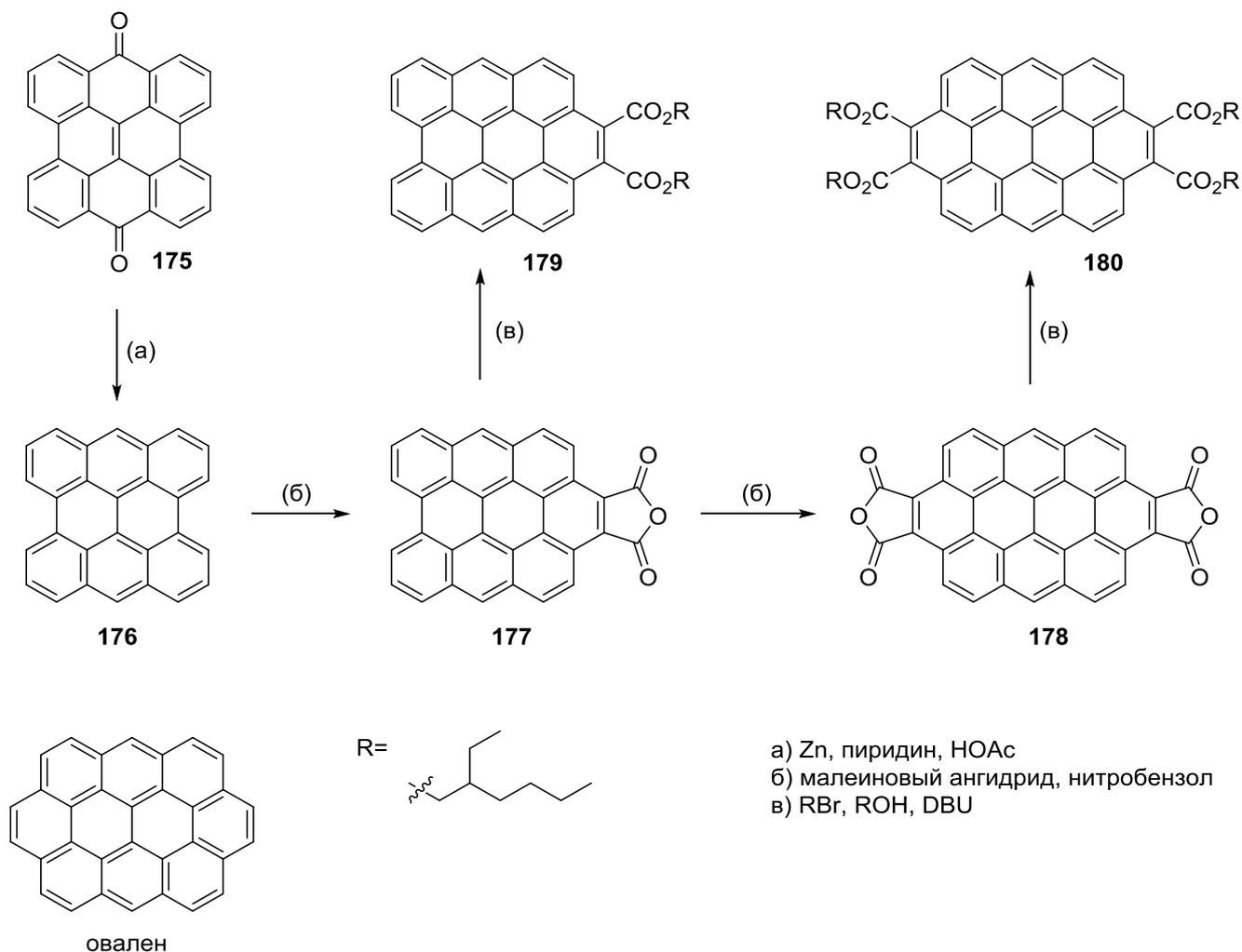
Первичный циклоаддукт **171** (выход 72%) подвергается ароматизации 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном с количественным выходом соединения **172**. Обработка **172** *meta*-хлорпероксибензойной кислотой приводит к образованию эпоксида, претерпевающего перегруппировку с образованием диола **173** (выход 74%). Окисление **173** диацетоксиодбензолом приводит к разрыву связи углерод-углерод, в результате чего образуется целевой прекурсор **174** с выходом 76%. Суммарный выход **174** за 4 стадии – 40%. Прекурсор **174** разлагается до пентацена при меньшей температуре (128°C по сравнению с 150°C).

### 1.3.2. Синтез разветвленных ПАС с большим числом конденсированных колец

Овалены представляют интерес для органической электроники благодаря протяженным ароматическим системам. Введение заместителей в эллиптическое ароматическое ядро оваленов может привести к образованию жидкокристаллических систем, в которых молекулы оваленов составлены в колонки. Перекрытие орбиталей соседних молекул может привести к

эффективному транспорту переносчиков заряда вдоль колонок. В этой связи авторы работы [78] задались целью синтеза алкилкарбоксамещенного овалена **180** (Схема 43).

Схема 43

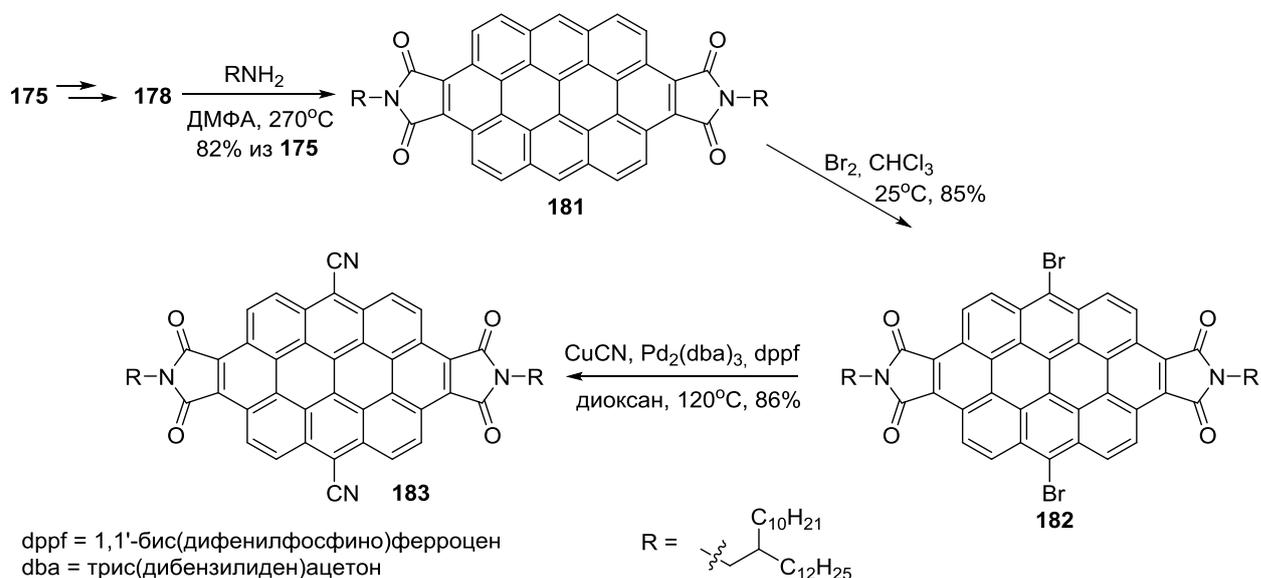


Овален **180** был синтезирован из нафтадиантрона **175**. Обработка **175** цинком с уксусной кислотой в пиридине привело к образованию частично гидрированных бисантенов. Авторы решили не выделять бисантен **176** путем окисления гидрированных бисантенов хлоранилом, а генерировать его *in situ* добавлением к реакционной смеси нитробензола. Добавление малеинового ангидрида приводит к образованию циклоаддуктов **177** (основной продукт при кипячении в течение 15 минут) и **178** (30 минут). Этерификацию этих аддуктов проводили с 1-бром-2-этилгексаном, 2-этилгексанолом в присутствии DBU, выходы **179** и **180** составляют 45% и 52% соответственно.

Из хинона **175** также был синтезирован алкилированный овалендиимид **181** и его цианозамещенный аналог (Схема 44).[79] Промежуточный **178** был получен аналогично предыдущему случаю, и его аминирование привело к образованию овалендиимида **181** с выходом 82% за три стадии. Бромирование **181** протекало селективно по наиболее реакционноспособным положениям 7 и 14 с образованием дибромовалендиимида **182**,

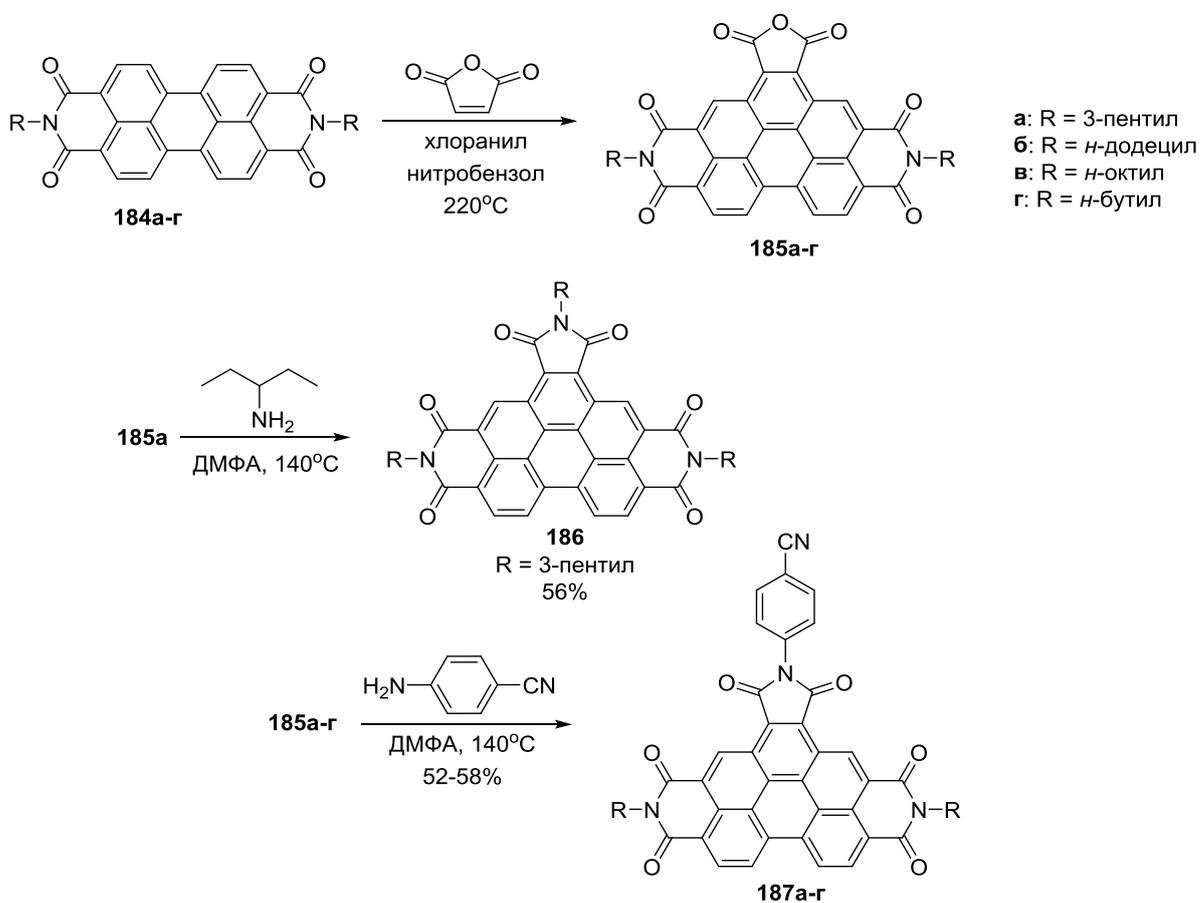
последующая замена брома на цианогруппу в котором позволяет получить **183** с высоким ВЫХОДОМ.

### Схема 44



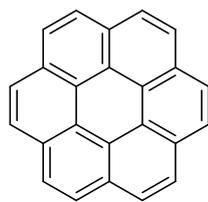
Малеиновый ангидрид также присоединяли к перилендииминам **184a-g** для расширения цепи сопряжения и последующего синтеза замещенных бензоперилентриимидов (Схема 45).[80]

### Схема 45



Взаимодействие перилендиимидов с малеиновым ангидридом проводилось в присутствии хлоранила в качестве окислителя. Полученные диимидоангидриды **185а-г** плохо растворимы в большинстве органических растворителей, из-за чего они без выделения были введены в дальнейшие превращения. Конечные триимиды **187а-в** оказались хорошо растворимыми в дихлорметане, хлороформе, ТГФ и ДМФА. Длина алкильных цепей существенно влияет на растворимость триимидов **187**. Растворимость **187б** в хлороформе при комнатной температуре достигает 15 мг/мл, что вполне достаточно для создания органических фотовольтаических устройств методом spin-coating. Такой концентрации **187в** в хлороформе можно добиться нагреванием на водяной бане при  $\sim 50^\circ\text{C}$ , в то время как **187г** не демонстрирует достаточной растворимости в хлороформе или других растворителях (*o*-дихлорбензоле, ДМФА или ТГФ).

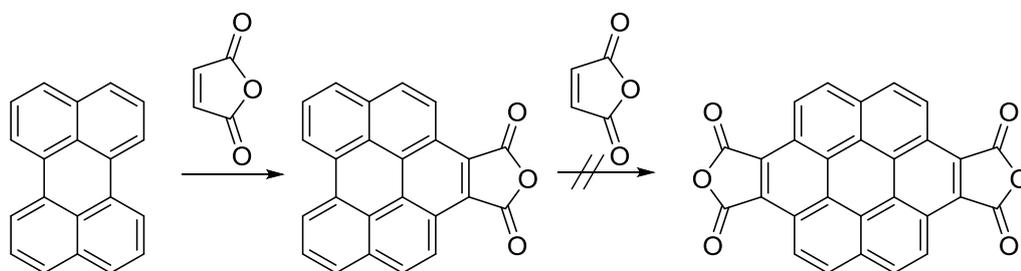
Коронены являются интересными соединениями для органической электроники. Их кристаллическая структура схожа с таковой для обсуждаемых выше оваленов – молекулы образуют параллельные колонки с расстоянием между молекулами 3,43 ангстрема, что обеспечивает эффективный транспорт экситонов и переносчиков заряда вдоль колонок.



коронен

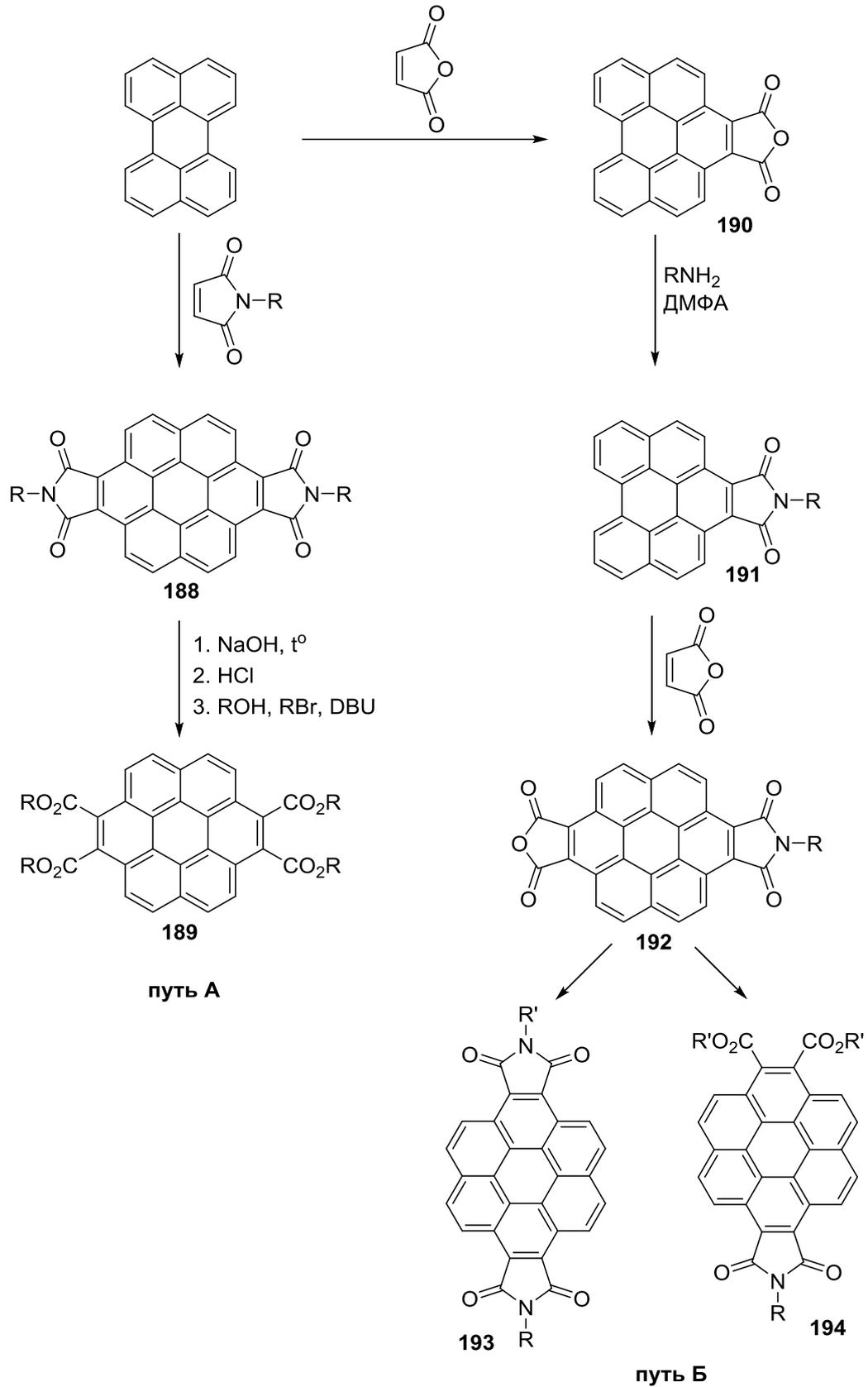
В 2007 году были предприняты попытки синтеза карбоксильных эфиров, имидов и имидоэфиров коронена из перилена. Из литературных данных известно, что перилен может присоединить только один эквивалент малеинового ангидрида, и образующийся бензоперилендикарбоксильный ангидрид не подвергается реакции Дильса-Альдера со вторым эквивалентом диенофила (Схема 46).[81] При этом авторами работы [82] было обнаружено, что бензопериленовые дикарбоксиэфиры и имиды способны присоединять малеиновый ангидрид.

Схема 46



В этой связи было предложено два метода синтеза короненовых тетракарбоксидиимидов и тетраэфиров из перилена (Схема 47).[82]

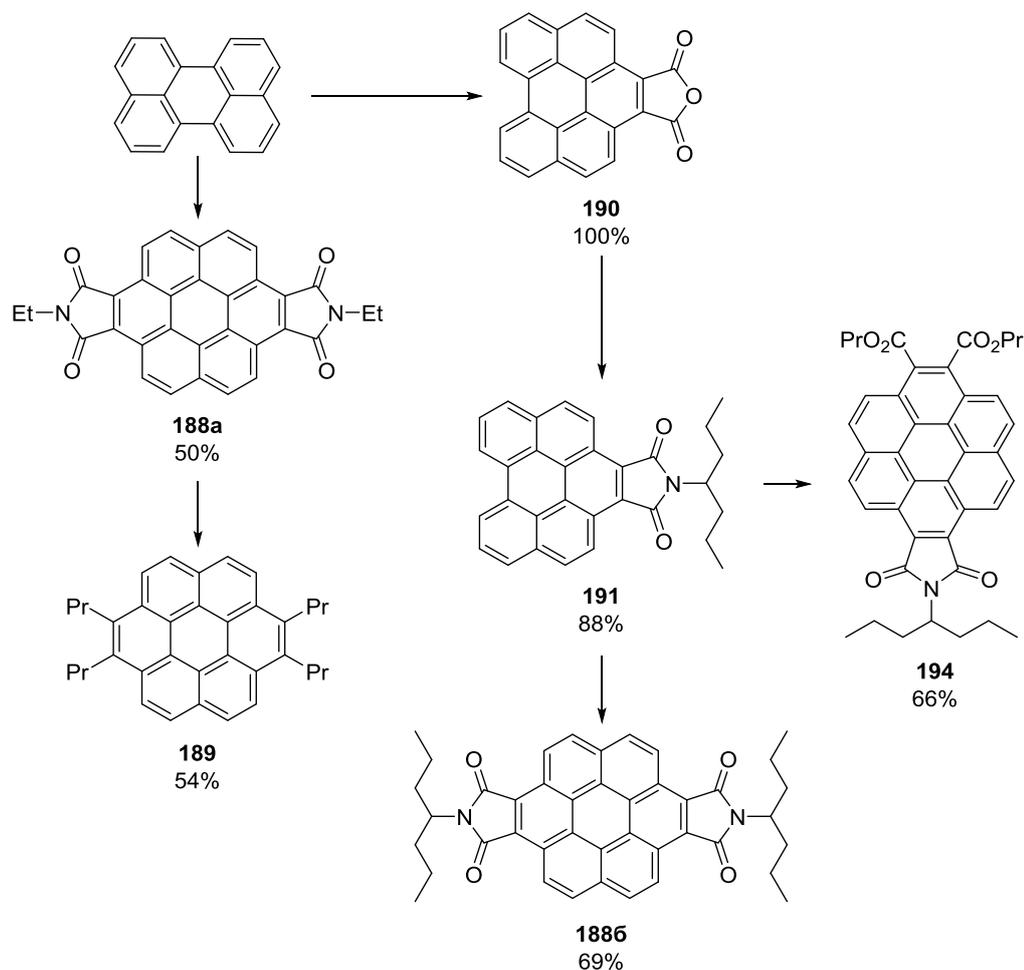
## Схема 47



Путь А заключается в прямом взаимодействии перилена с двумя эквивалентами акилмалеимида с образованием соответствующего диимида **188** в одну стадию за несколько часов. Далее диимид **188** может быть гидролизован и этерифицирован с образованием **189** либо

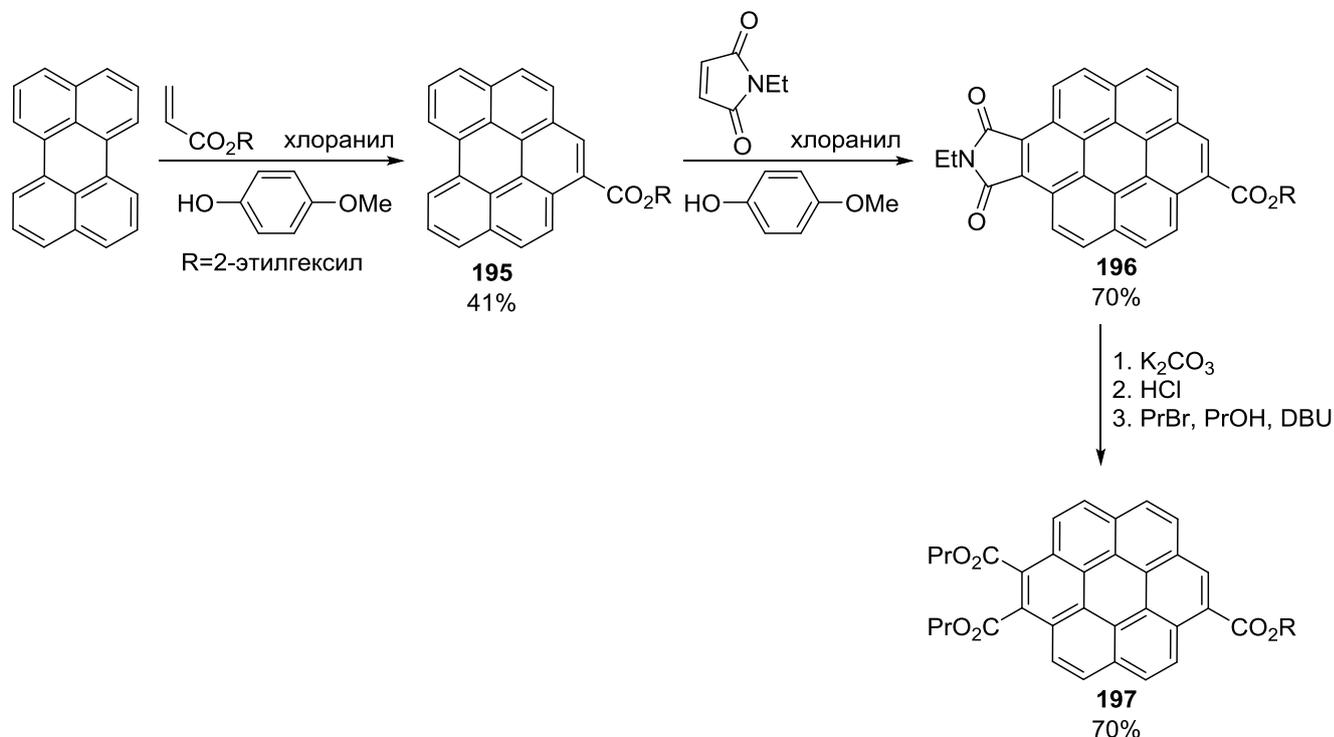
переимидирован с использованием алкиламина с другим алкильным заместителем. Этот метод обладает недостатком: малеимид, используемый в реакции Дильса-Альдера используется как растворитель, а значит берется в большом избытке. При этом цена коммерчески доступных *N*-алкилмалеимидов существенно выше цены малеинового ангидрида. Достоинство же данного метода заключается в возможности получения тетракарбоксииэфиров и диимидов всего в три стадии (циклоприсоединение, гидролиз и этерификация либо имидирование). Избежать использования алкилмалеимидов в реакции циклоприсоединения можно с помощью последовательности Б: реакции перилена с малеиновым ангидридом, имидирования полученного ангидрида **190** с помощью алкиламина и реакцией полученного имида **191** с малеиновым ангидридом. Число стадий в данной последовательности увеличивается, но получаемый имидо-ангидрид **192** может превращаться как в симметричный диимид типа **188**, так и в несимметричные диимиды **193** (имидирование с алкиламином при  $R \neq R'$ ) и имиодииэфиры **194** (гидролиз и этерификация). Схема 48 содержит информацию о конкретных примерах соединений, полученных авторами с помощью описанных последовательностей с выходами этих соединений.

Схема 48



Также в рамках данной работы был синтезирован трикарбоксиэфир коронена **197** путем взаимодействия перилена с алкилакрилатом. Для предотвращения полимеризации алкилакрилата реакцию проводили в присутствии 4-метоксифенола (Схема 49).

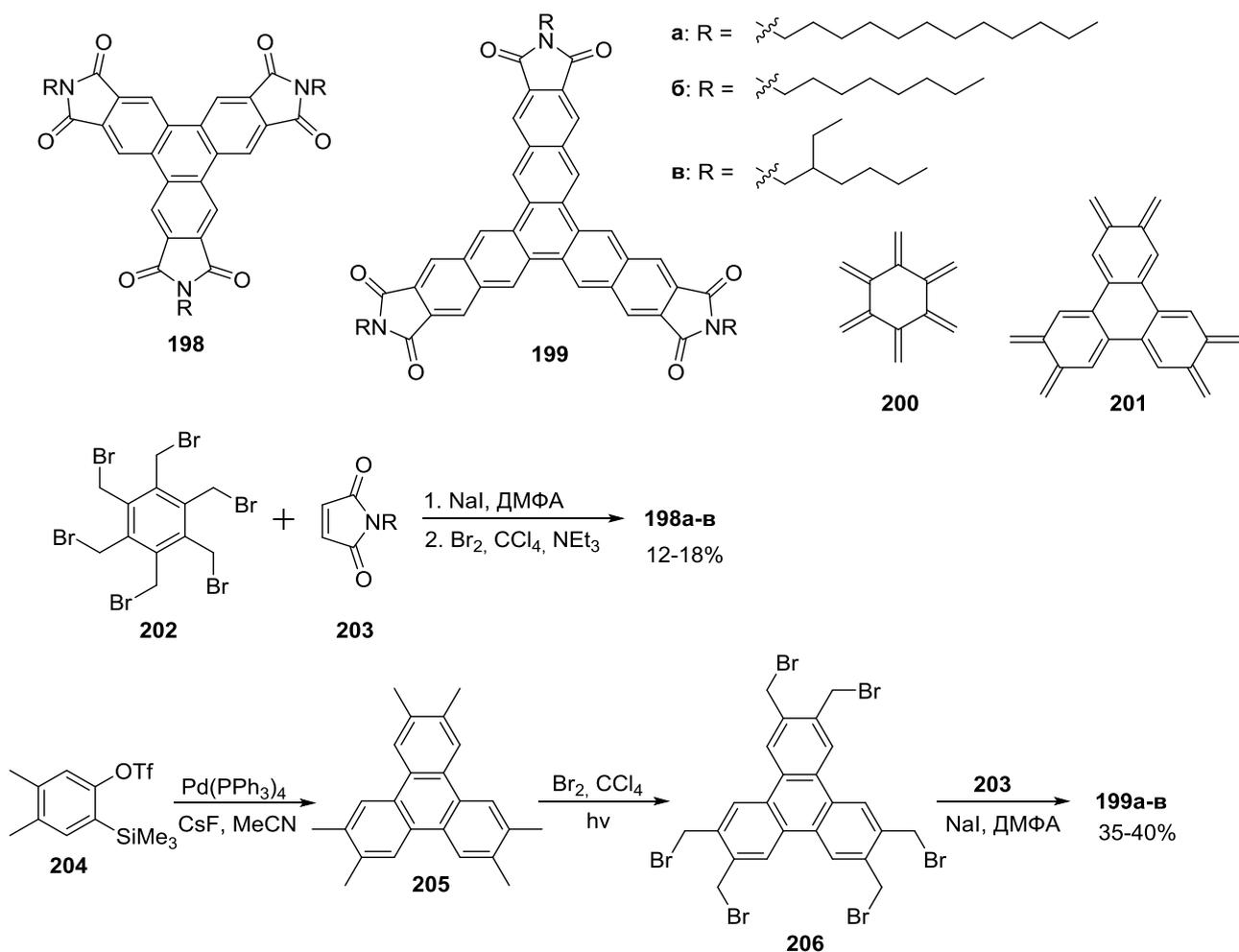
Схема 49



N-алкилмалеимиды были использованы в синтезе имидо-замещенных трифениленов **198** и тринафтиленов **199**, потенциально применимых в области органической электроники в качестве полупроводников n-типа (Схема 50).[83] В качестве диеновой компоненты был использован активный [б]радиален **200**, который был сгенерирован *in situ* обработкой гексакис(бромметил)бензола **202** иодидом натрия в ДМФА и затем введен в реакцию Дильса-Альдера с алкилзамещенными малеимидами **203**. Аддукты циклоприсоединения были затем окислены бромом с последующей обработкой триэтиламиноом с образованием целевых соединений **198a-в** с выходами 12-18%. Такие низкие выходы можно объяснить предпочитаемым образованием линейных аддуктов двойного присоединения с *para*-ксилиленовой структурой, а также низкой стабильностью образуемого радиалена.

Схожий подход был применен к синтезу тринафтиленкарбоксиимидов **199** с расширенным радиаленом **201**. Для этого был синтезирован гексакис(дибромметил)трифенилен **206** путем бромирования гексаметилтрифенилена **205**, который в свою очередь был получен путем циклотримеризации прекурсора арина **204** на палладиевом катализаторе. Реакция Дильса-Альдера **206** и **203** с последующей ароматизацией в присутствии  $\text{NaI}$  привела к образованию тринафтиленов **199** с выходами 35-40%.

## Схема 50



Интересным способом была применена реакция Дильса-Альдера в синтезе аценконденсированных периленбисимидов **207-210** (Рисунок 2).

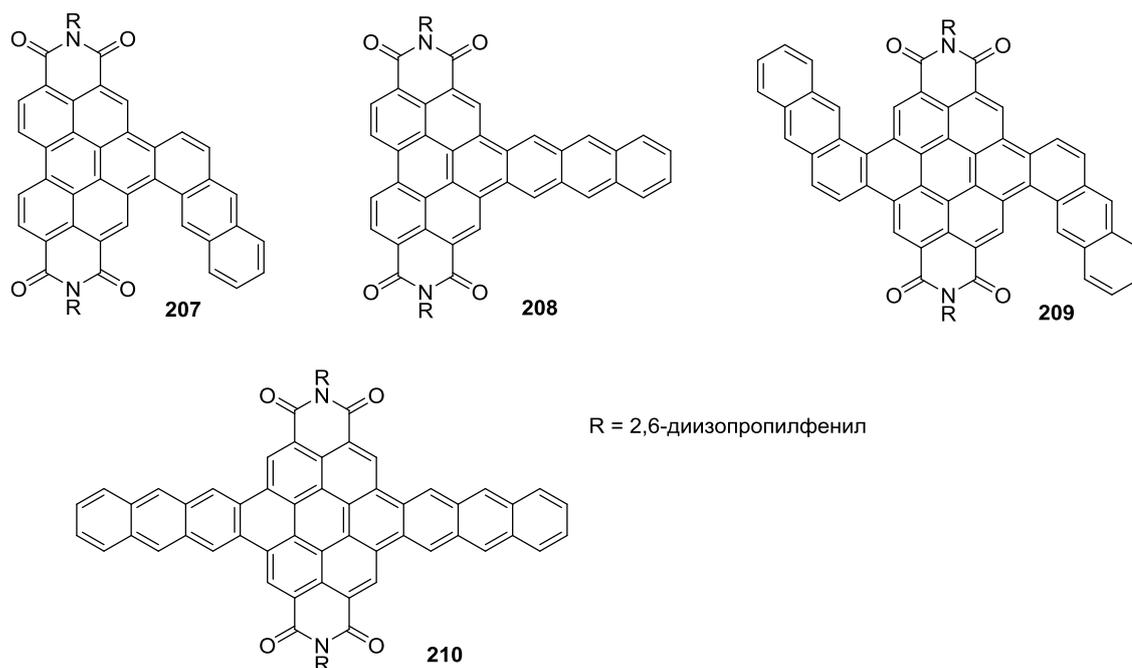
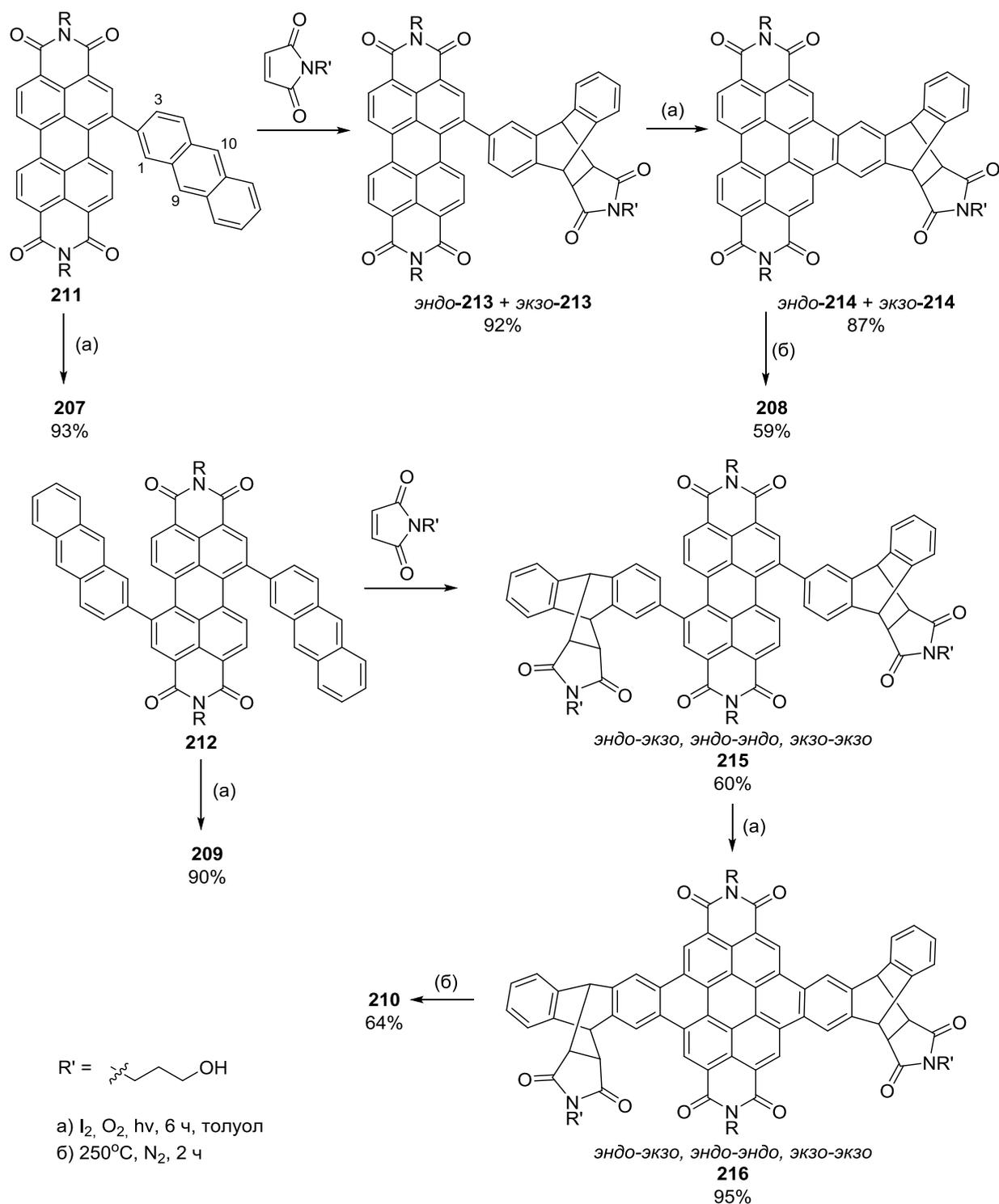


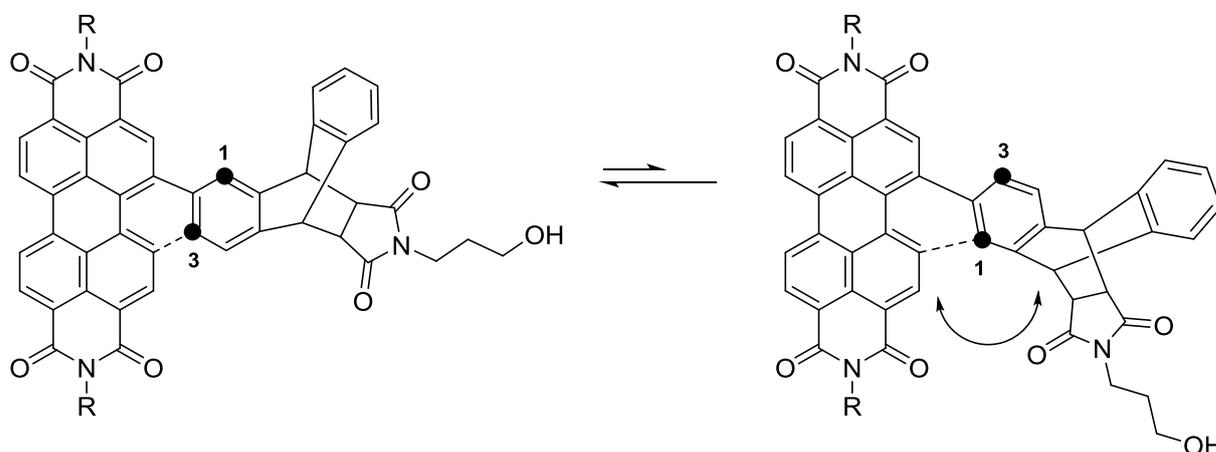
Рисунок 2. Набор аценконденсированных периленбисимидов.

В работе [84] были предприняты попытки синтеза соединений **207-210** из антрацензамещенных периленбисимидов **211** и **212**. Фотоиндуцированный перенос электрона между периленбисимидным ядром и антраценовым заместителем приводило к циклизации соединений **211** и **212**. Ввиду большей активности положения 1 по сравнению с положением 3 антраценового заместителя фотоциклизация **211** и **212** приводила к получению ПАС углового строения **207** и **209** с высокими (90-93%) выходами (Схема 51).

Схема 51



Для получения ПАС линейного строения **208** авторы ввели направляющую группу по 9 и 10 положениям антраценового фрагмента путем реакции Дильса-Альдера **211** с *N*-3-гидроксипропилмалеимидом. Проведение циклоприсоединения привело к образованию смеси диастереомерных аддуктов **213**, в которых было нарушено сопряжение антраценового фрагмента. Положения 1 и 3 в соединенных с периленовым остовом фрагментах имеют одинаковую реакционную способность, но стерический эффект, вызванный направляющей группой, приводит к протеканию фотоциклизации по положению 3 (Рисунок 3). В частности, фотоциклизация **213** приводит к смеси диастереомерных продуктов **214**, зациклизованных исключительно по 3 положению. Ретро-реакция Дильса-Альдера позволяет получить линейный антраценконденсированный периленбисимид **208**. Соединение **210** может быть получено аналогичным образом, однако его относительно быстрая деградация в растворе препятствует детальной охарактеризации.



**Рисунок 3.** Влияние направляющей группы на фотоциклизацию **215**.

Таким образом реакция Дильса-Альдера может применяться в синтезе ПАС не только в качестве способа создания шестичленных циклических систем.

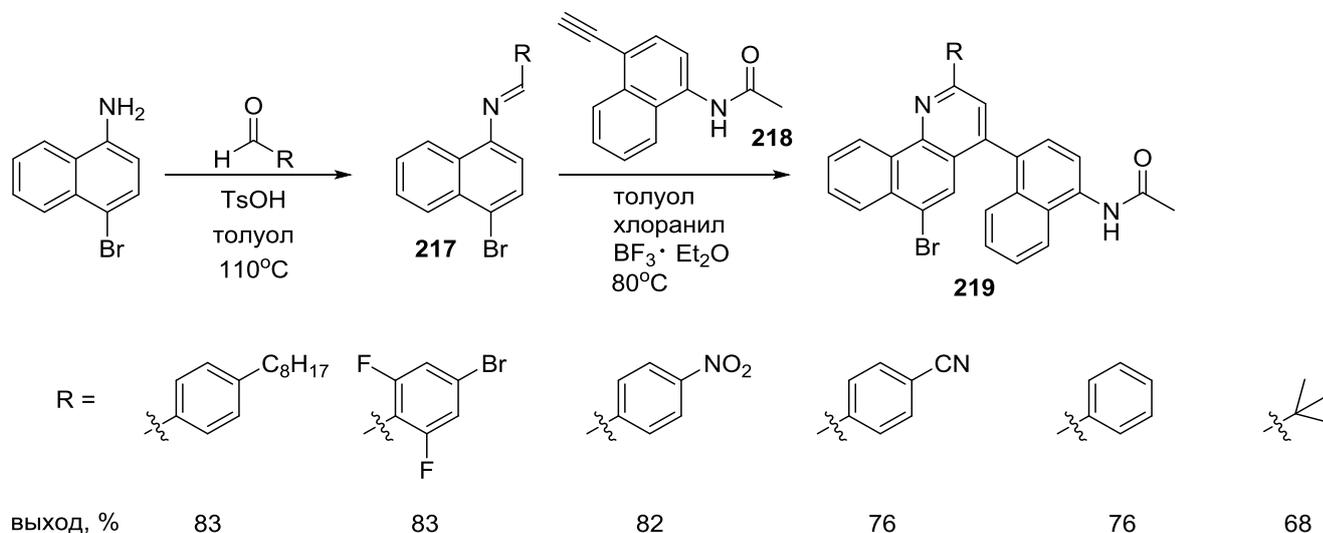
#### 1.4. Циклоприсоединение по тройной связи углерод-углерод

Данный раздел посвящен использованию ацетиленов и их производных в качестве диенофилов в реакции Дильса-Альдера. Примеры реакций в данной категории немногочисленны, из-за чего данный раздел не разбит на подразделы.

Ряд 2,4,6-замещенных бензохинолинов **219**, которые могут использоваться как строительные блоки для графеновых нанолент, был синтезирован по реакции Дильса-Альдера нафтилалкина **218** с имидами **217** в присутствии кислоты Льюиса и хлоранила для ароматизации первичных циклоаддуктов (Схема 52).[85] В качестве оптимальных условий реакции было выбрано выдерживание *N*-(4-этилнафталин-1-ил)ацетамида **218** с 1,1 экв. имида **217**, 1,2 экв. хлоранила и 1,5 экв. эфирата трехфтористого бора в толуоле при 80°C в течение ночи. Данный

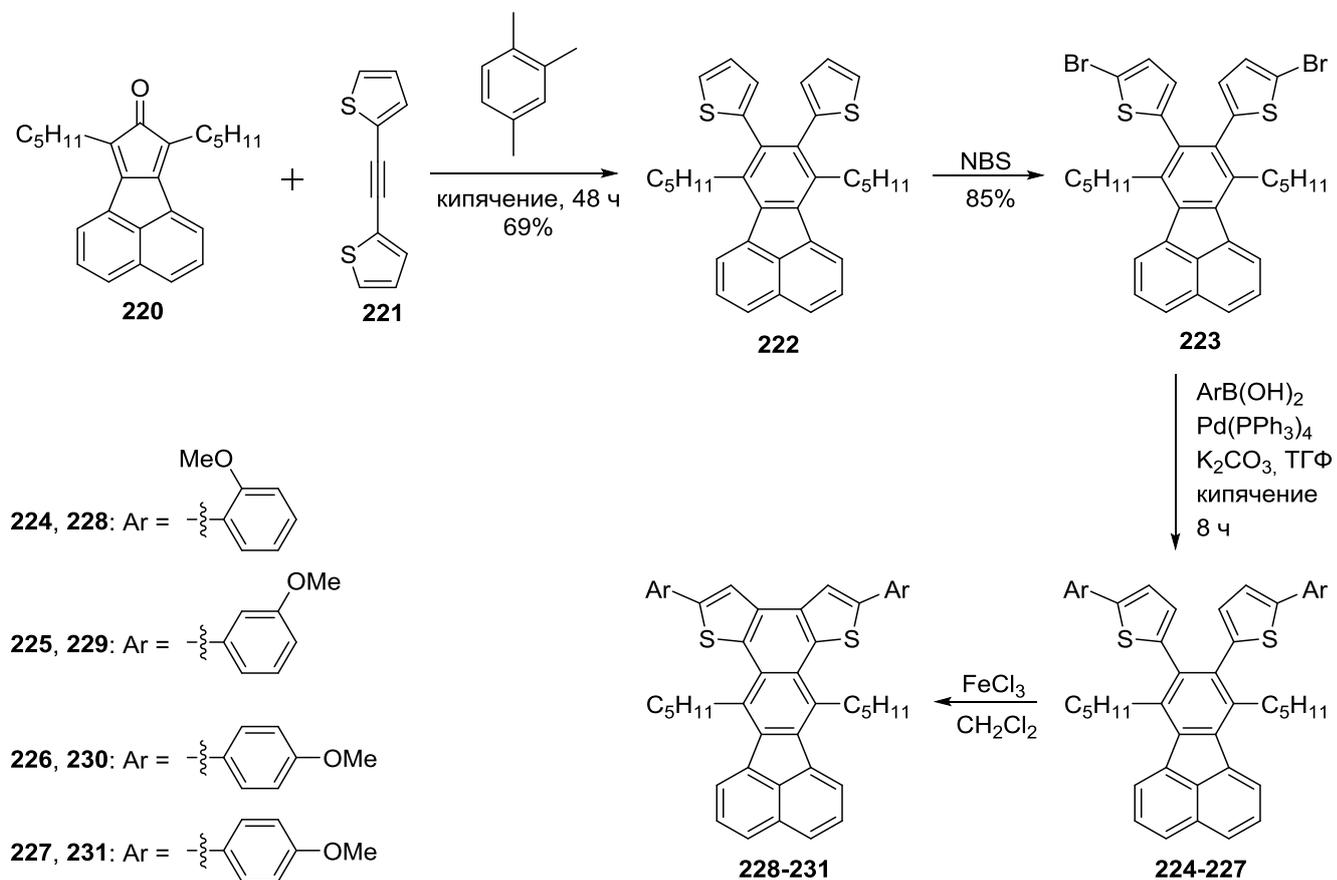
метод позволяет получать как донорно- так и акцепторнозамещенные бензохиноны с выходами выше 67%.

Схема 52



В 2008 году была продемонстрирована возможность синтеза гетероциклических производных бензофлуорантена по реакции Дильса-Альдера циклопентадиенона **220** с 2,2'-(этин-1,2-диил)бистиофена **221** с последующим декарбонилированием в кипящем псевдокумоле (Схема 53).[86]

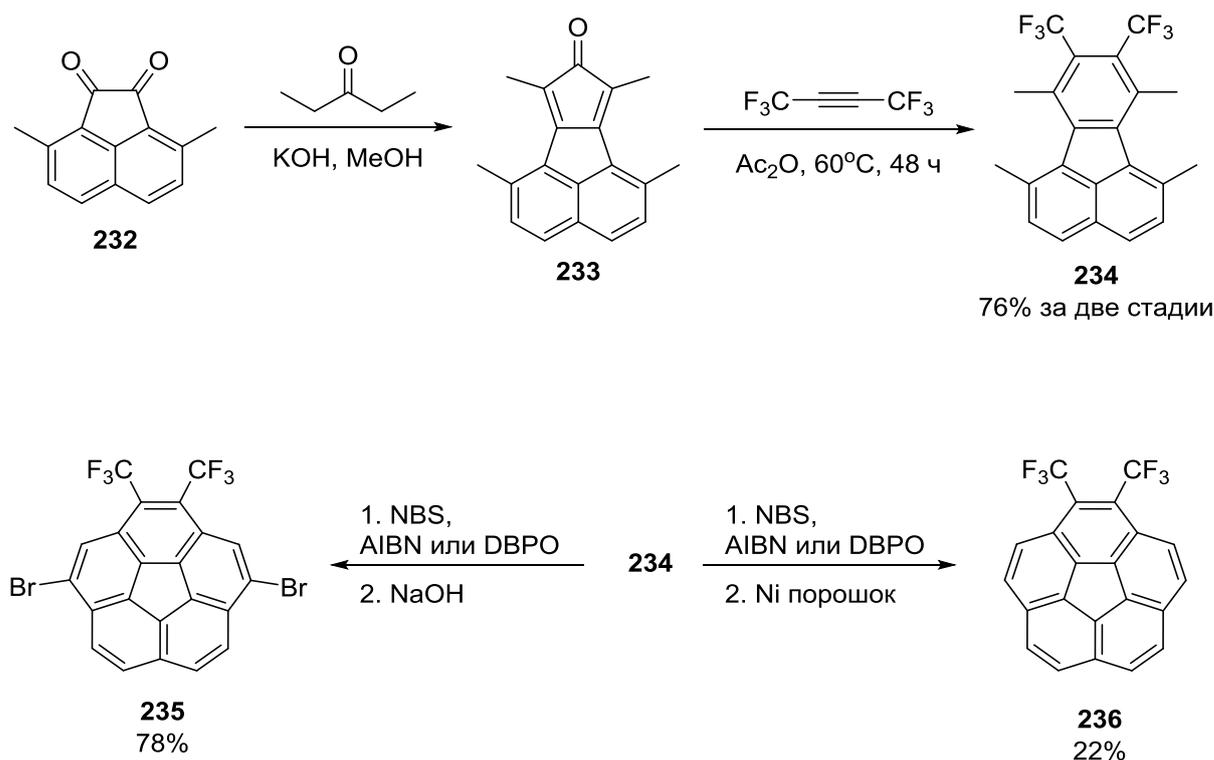
Схема 53



Аддукт **222** получается с выходом 69%. Далее **222** был бромирован по  $\alpha$ -положениям тиофеновых фрагментов по двум причинам. Во-первых, таким образом реакционноспособные  $\alpha$ -положения были защищены от полимеризации. Во-вторых, введение атома брома открывает возможности проведения реакций кросс-сочетания. Бромирование **222** с помощью NBS привело к образованию продукта **223** с выходом 85%. Кросс-сочетание с арилборными кислотами по реакции Сузуки позволило получить **224-227** с выходами 85-92%. Наконец, с помощью окислительной циклизации под действием хлорида железа (III) был получен ряд производных бензофлуорантена **228-231** с выходами 79-96%.

Схожим способом реакция Дильса-Альдера была использована в синтезе трифторметилзамещенного флуорантена **234** (Схема 54). Конденсация дикетона **232** с 3-пентаноном привела к образованию циклопентадиенона **233**, который был введен в реакцию с гексафторбут-2-ином. Флуорантен **234**, выход которого составил 76% с учетом обеих стадий, был использован далее в синтезе трифторметилированных корануленов **235** и **236**.

Схема 54



\*\*\*

Реакция Дильса-Альдера является мощным синтетическим инструментом, позволяющим создавать замещенные шестичленные циклические системы. Большое разнообразие соединений, способных выступать в качестве диеновой и диенофильной компонент, позволяет использовать эту реакцию в синтезе и модификации полициклических ароматических соединений от простых производных антрацена и фенантрена до сложных гетероциклических или разветвленных ПАС с числом конденсированных колец более десяти.

Арины являются наиболее часто используемыми диенофилами для получения ПАС благодаря своей высокой реакционной способности и наличию широкого спектра прекурсоров и методов генерации аринов. Очень часто арины используются в синтезе прекурсоров ПАС, которые затем образуют полиароматические соединения в ходе комбинации реакций циклоприсоединения-циклораспада либо термического или фотохимического разложения. Также арины широко применяются в так называемых «двойных», «тройных» или каскадных циклоприсоединениях, когда первичный циклоаддукт способен присоединять еще одну или несколько молекул диена.

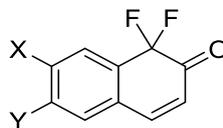
Хиноны как диенофилы интересны наличием в первичных аддуктах циклоприсоединения карбонильных групп, способных к присоединению нуклеофилов. Это позволяет вводить в состав ПАС пространственно объемные группы для увеличения стабильности и растворимости полиароматических соединений либо арильные заместители для увеличения цепи  $\pi$ -сопряжения и придания ПАС нужных электронных свойств за счет варьирования заместителей в арильных группах. В данном обзоре было приведено множество примеров присоединения к полициклическим хинонам магний- и литийорганических соединений, триалкилсилилацетиленов. Кроме того, хиноны как правило устойчивы (в отличие от аринов) и более удобны в работе.

Среди соединений с углерод-углерод двойной связью в качестве диенофильной компоненты наиболее популярны малеиновый ангидрид и замещенные малеимиды. Как правило, они используются для введения карбоксильных, имидных или сложноэфирных групп в состав ПАС, а также для увеличения числа конденсированных ароматических колец в таких соединениях как перилены, коронены и овалены. Как было показано в соответствующем разделе обзора, реакция Дильса-Альдера с участием малеимидов может использоваться не только в качестве инструмента для создания шестичленных циклических систем, но и для введения направляющих групп, влияющих на направление реакции образования ПАС.

Соединения с тройной связью углерод-углерод редко применяются в синтезе ПАС в качестве диенофилов. Скорее всего, это связано с тем, что реакция Дильса-Альдера ацетиленов приводит к образованию лишь одного шестичленного цикла в то время как, например, арины и хиноны позволяют сразу вводить в молекулу би- и три- и более высокоциклические фрагменты.

Несмотря на обозначенные возможности [4+2]-циклоприсоединения в синтезе полиароматических соединений, отсутствие широкого набора доступных фторированных строительных блоков ограничивает применение реакции Дильса-Альдера в синтезе фторированных ПАС. Как отмечается в литературе, посвященной фторорганической химии, поиск и изучение доступных фторированных диенофилов для реакции Дильса-Альдера остается крайне актуальной задачей.[26] Обозначенные проблемы предлагается решить с помощью

введения в реакцию Дильса-Альдера нового структурного типа диенофилов – 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов, содержащих в своем составе двойную связь углерод-углерод и фрагмент  $\text{CF}_2\text{-C=O}$ , способный к восстановительной ароматизации.



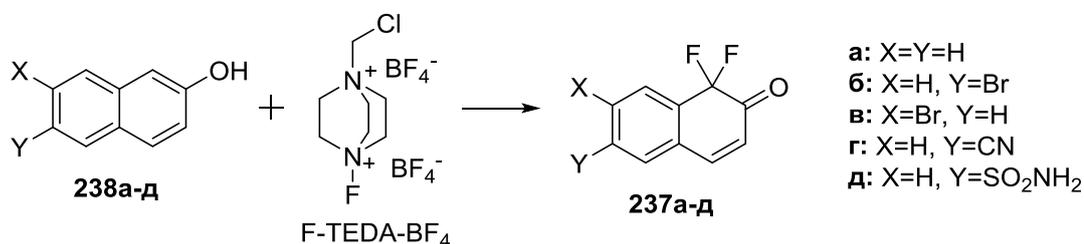
## Глава 2. Изучение реакционной способности 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакции Дильса-Альдера с модельными диенами

В качестве диенофилов нового структурного типа для реакции Дильса-Альдера нами были предложены 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-оны – представители бензаннелированных циклогекса-2,4-диенонов, несущих в своем составе двойную связь в *Z*-конфигурации, сопряженную с ароматической  $\pi$ -системой. Ациклические аналоги предложенных диенофилов – фторалкилированные  $\alpha,\beta$ -еноны являются умеренно активными диенофилами при взаимодействии с циклическими диенами.[87,88] Фторированные моноциклические циклогекса-2,4-диеноны как правило проявляют активность в реакции Дильса-Альдера в качестве диенов.[89,90] Примеры активности циклогекса-2,4-диенонов в роли диенофилов редки: [4+2]-димеризация была впервые продемонстрирована в 1961 году [91], и относительно недавно был реализован энантиоселективный вариант аналогичного процесса [92]. В последнем случае была показана обратимость димеризации: образующийся *in situ* 6-бензил-6-фторциклогекса-2,4-диенон реагирует с циклопентадиеном и *N*-фенилмалеимидом уже в качестве диена. Установление общей реакционной способности предлагаемого типа диенофилов в реакции [4+2]-циклоприсоединения было проведено нами путем введения нафталинонов в реакцию с простыми модельными диенами различных классов (циклопентадиен, циклогекса-1,3-диен, фуран, антрацен, 2,3-диметилбута-1,3-диен).

### 2.1. Синтез 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов

1,1-Дифторнафталин-2(1*H*)-он **237a** и его производные **237б-д** были синтезированы прямым фторированием соответствующих нафтолов **238a-д** коммерчески доступным реагентом F-TEDA-BF<sub>4</sub> (1-фтор-4-хлорметил-1,4-дизониабицикло[2.2.2]октана бис(тетрафторборат) по аналогии с литературными методиками (Схема 55).[27,93]

Схема 55

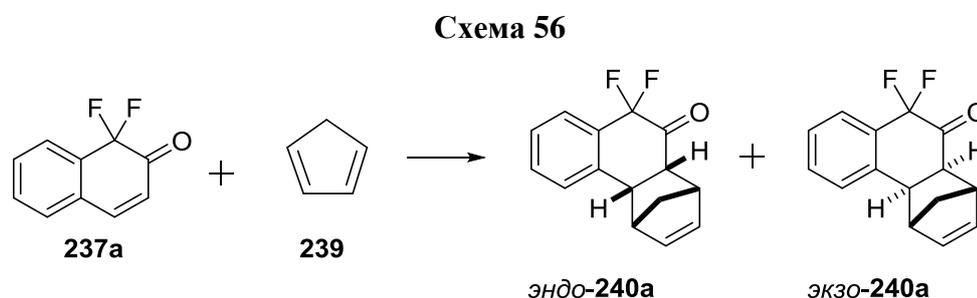


### 2.2. Взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она с циклопентадиеном

На первом этапе работы была исследована реакция Дильса-Альдера кетона **237a** с циклопентадиеном **239**. При взаимодействии **237a** с 5-кратным избытком **239** в течение 1 часа при 110°C конверсия исходного кетона составила 10% с образованием смеси диастереомерных

аддуктов *эндо*- и *экзо*-**240a** (Схема 56), соотношение *эндо*/*экзо* (*N/X*) равно 4,5 (Таблица 1, строка 1).

Микроволновое излучение широко используется в органическом синтезе в течение последних двадцати лет.[94] В частности, оно используется для быстрого нагрева и поддержания равномерного распределения температуры в реакционной смеси. Взаимодействие **237a** с 5-кратным избытком **239** в течение 1 часа при 110°C под воздействием микроволнового излучения в герметичном сосуде привело к небольшому повышению конверсии кетона **237a** с сохранением соотношения *N/X* (Таблица 1, строка 2). Наблюдаемое увеличение конверсии может быть связано с более быстрым нагревом реакционной смеси в случае применения микроволнового излучения, а также возможной потерей диена в негерметичном реакционном сосуде в случае конвекционного нагрева.



**Таблица 1.** Оптимизация реакционных условий для взаимодействия **237a** с **239**.

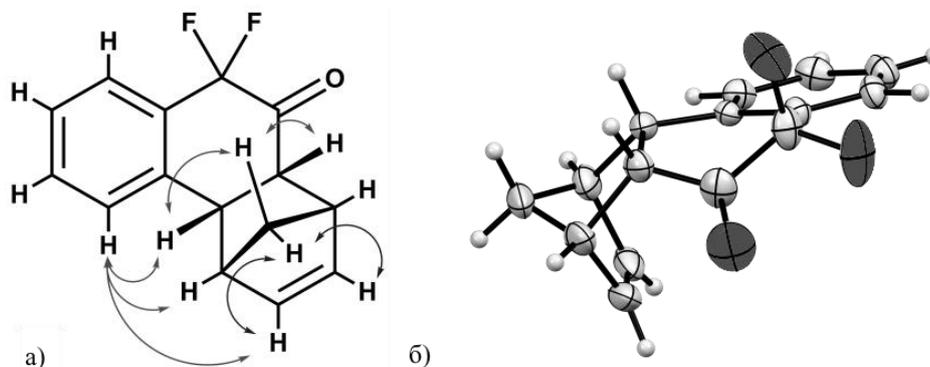
№	Условия реакции	Конверсия <b>237a</b> , %	Соотн. <i>N/X</i>
1	Толуол, 110°C, 1 ч.	10	4,5
2	Толуол, МВ, 110°C, 1 ч.	21	4,5
3	Толуол, МВ, 150°C, 0,5 ч.	63	3,4
4	Толуол, МВ, 150°C, 1 ч.	73	3,4
5	Толуол, МВ, 150°C, 1,5 ч.	61	3,4
6	Толуол, МВ, 180°C, 1 ч.	18	1,8
7	Без растворителя, 25°C, 96 ч.	45	6,5
8	Без растворителя, МВ, 150°C, 1 ч.	70	3,3
9	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C, 24 ч.	41	6,4
10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C, 96 ч.	74	6,4
11	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C, 192 ч.	83	6,4
12	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 40°C, 240 ч.	97	6,4
13	Вода, 25°C, 96 ч.	56	3,4
14	4,86 М LiCl водн., 25°C, 96 ч.	86	3,8
15	Вода, 1 экв. β-CD, 25°C, 96 ч.	20	3,2*

\*Для *экзо*-**240a** *ee*=26%.

### 2.2.1. Установление структуры циклоаддуктов

Смесь диастереомерных аддуктов *эндо*- и *экзо*-**240a** была отделена от непрореагировавшего исходного кетона **237a** и димера циклопентадиена методом колоночной хроматографии на силикагеле. Высокое соотношение *N/X* (4,5) позволило разнести сигналы ЯМР *эндо*-**240a** и *экзо*-**240a** из смеси, циклоаддукты были также охарактеризованы с применением методов

мультиядерной ЯМР спектроскопии (COSY, HSQC, HMBC). Стереохимическая конфигурация продуктов была определена методом NOESY. Ключевые взаимодействия между протонами для *эндо-240а* в спектрах NOE указаны ниже (Рисунок 4а). Структуры остальных аддуктов циклоприсоединения были установлены аналогичным образом. Структура *эндо-240а*, определенная методом ЯМР, была также подтверждена методом РСА (Рисунок 4б).



**Рисунок 4.** а) Ключевые взаимодействия между протонами в спектрах NOE аддукта *эндо-240а*. Стрелками соединены протоны, имеющие кросс-пики в спектрах NOE. б) РСА аддукта *эндо-240а*.

Взаимодействие кетона **237а** с циклопентадиеном **239** легко может быть отслежено методом  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии. Образование циклоаддуктов *эндо*- и *экзо-240а* приводит к превращению начального пика нафталинона **237а** при -102,1 м.д. (от  $\text{CFCl}_3$ ) в парные сигналы циклоаддуктов при -135,8 и -87,4 м.д. для *эндо-240а* и -133,0 и -90,6 м.д. для *экзо-240а* соответственно. Сигналы обоих циклоаддуктов имеют большие геминальные константы спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ : 262,4 Гц для *эндо-240а* и 260,3 Гц в случае *экзо-240а*. В этой связи конверсия кетона в реакции с модельными была определена методом  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии.

Также для подтверждения структур циклоаддуктов *эндо*- и *экзо-240а* были рассчитаны геминальные КССВ  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  методом DFT (функционал B3LYP, базис aug-cc-pVZT-J для атомов фтора и cc-pVDZ для остальных атомов). Рассчитанные значения составляют 268,3 Гц для *эндо-240а* и 261,6 Гц для *экзо-240а*, что соответствует экспериментальным данным.

### 2.2.2. Оптимизация реакционных условий

Ряд экспериментов при повышенных температурах под воздействием микроволнового излучения был проведен для увеличения конверсии кетона **237а**. Повышение температуры до 150°C ожидаемо привело к повышению конверсии **237а** и снижению соотношения *N/X* до 3,4. Дальнейшее повышение температуры до 180°C, однако, привело к существенному снижению конверсии **237а** (Таблица 1, строка 6), что можно объяснить наличием равновесия циклоприсоединение-циклораспад, известного для реакции Дильса-Альдера.[95] Для проверки данного утверждения смесь аддуктов **240а**, очищенная от исходных реагентов, была выдержана

при 180°C в течение получаса. Соотношение исходного кетона **237a** к аддуктам **240a**, полученное из спектра <sup>19</sup>F ЯМР смеси, совпадает с таковым для строки 6 (Таблица 1).

Для увеличения диастереоселективности циклоприсоединение было проведено с использованием 10-кратного избытка диена в отсутствие дополнительного растворителя при комнатной температуре в течение 4 дней. При этом конверсия составила 45%, а соотношение *N/X* (6,5) увеличилось почти вдвое (Таблица 1, строка 7). Нагревание смеси **237a** и **239** в отсутствие растворителя при 150°C в микроволновом реакторе привело к увеличению конверсии в сравнении с экспериментом в толуоле, диастереоселективность при этом осталась низкой (*N/X*=3,3, Таблица 1, строка 8).

Взаимодействие **237a** с **239** в толуоле и в отсутствие растворителя осложнялась образованием димера циклопентадиена, что препятствовало полной конверсии исходного кетона. Нами было обнаружено, что проведение реакции в дихлорметане приводит к повышению конверсии кетона **237a** с незначительной степенью димеризации циклопентадиена. При температуре 40°C конверсия **237a** достигла 41% за 24 часа. За 10 суток при этой же температуре наблюдалась практически полная конверсия исходного кетона и относительно высокое соотношение *N/X* (Таблица 1, строки 9,12).

В литературе известно, что использование воды в качестве растворителя в органических реакциях зачастую приводит к увеличению их скоростей.[96,97] Проведение реакции Дильса-Альдера в воде при комнатной температуре привело к повышению конверсии 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.[98] Стоит отметить, что реакции в водных средах проводились при существенно меньших концентрациях реагентов (см. Экспериментальную часть).

Однако при проведении реакции в присутствии β-циклодекстрина (β-CD) конверсия **237a** значительно уменьшилась, что не соответствует литературным данным.[97] Предположительно данный эффект связан с малым размером полости β-циклодекстрина, недостаточным для оптимального размещения реагентов. Также было обнаружено, что аддукт *экзо*-**240a** получался с энантиомерным избытком 26%, при этом *эндо*-**240a** 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.

### 2.2.3. Влияние растворителя

Для объяснения влияния реакционной среды нами была исследована зависимость конверсии исходного кетона и диастереоселективности реакции **237a** с **239** от используемого

растворителя. Были использованы представители различных классов растворителей: углеводороды, галогенсодержащие соединения, апротонные диполярные растворители, протонные растворители и ионные жидкости. Значения конверсии и диастереоселективности, а также параметры полярности растворителей указаны далее (Таблица 2). В целом, полярные растворители увеличивают селективность циклоприсоединения, а протонные растворители (например, спирты) повышают конверсию по сравнению с апротонными.

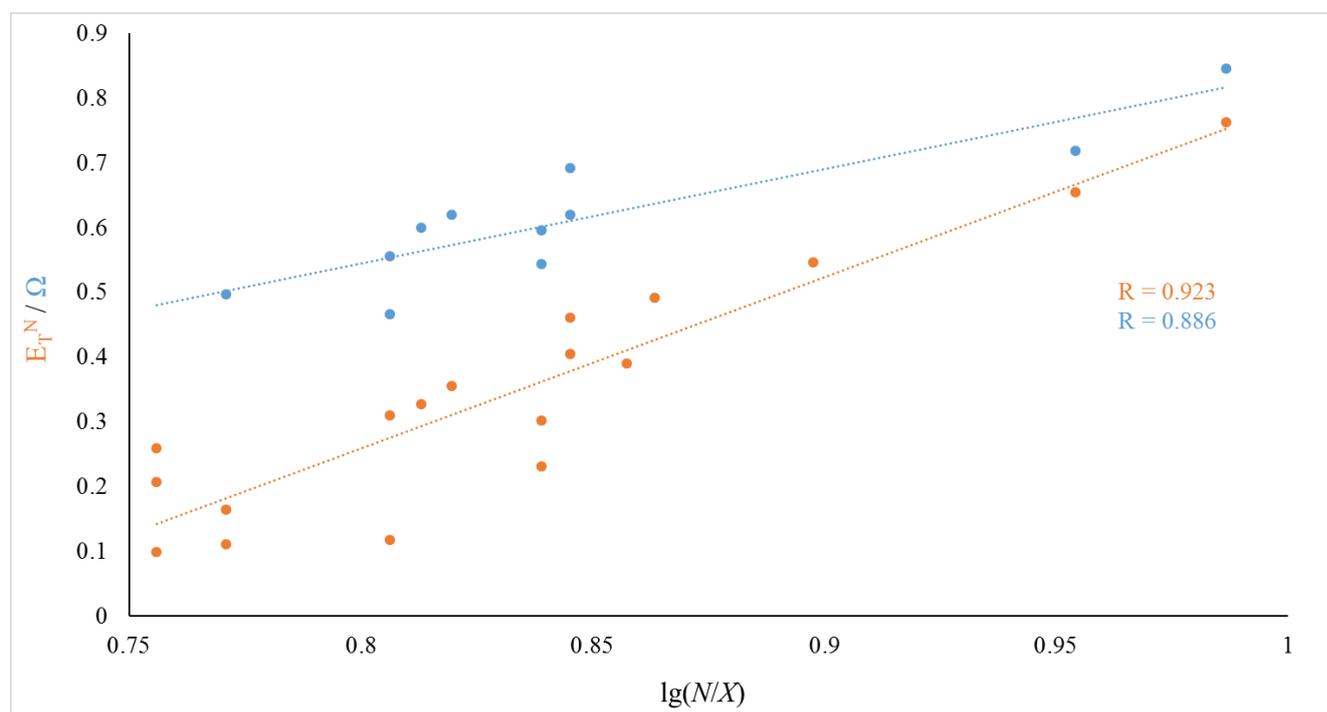
**Таблица 2.** Влияние растворителя на взаимодействие **237a** с **239** при 25°C, 96 ч.

№	Растворитель	Конверсия <b>237a</b> , %	Соотн. <i>N/X</i>	lg( <i>N/X</i> )	$\Omega$ [99]	$E_T^N$ [99]
1	1,2-диметоксиэтан	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 <sub>4</sub>	33	5,7	0,756	-	0,673
21	bmimOTf	82	6,1	0,785	-	0,667
22	emimNTf <sub>2</sub>	88	6,1	0,785	-	0,676

Для взаимодействия **237a** с **239** была обнаружена хорошая корреляция логарифма соотношения *N/X* и эмпирического параметра полярности растворителей  $E_T^N$  [99,100] ( $R=0,923$ , Рисунок 5). 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 **237a** и **239** в переходном состоянии (ПС) и разной степени влияния растворителя на экзо- и эндо-ПС. Аналогичная корреляция была выявлена при использовании параметра растворителей  $\Omega$ .

Вода была исключена из корреляции так как реакционная смесь в данном случае представляла собой гетерогенную дисперсию и циклоприсоединение протекало фактически в органической фазе в избытке диена. Наблюдаемое значение *N/X* для воды 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).



**Рисунок 5.** Корреляция  $\lg(N/X)$  с параметрами полярности растворителей  $E_T^N$  (оранж.) и  $\Omega$  (син.).

Известно, что использование ионных жидкостей в качестве реакционной среды может приводить к увеличению конверсии исходных реагентов и повышению диастереоселективности в реакциях циклоприсоединения.[101,102] Взаимодействие **237a** с **239** было проведено в 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборате ( $\text{bmimBF}_4$ ), 1-бутил-3-метилимидазолий трифлате ( $\text{bmimOTf}$ ) и 1-метил-3-этилимидазолий бис(трифторметансульфон)имиде ( $\text{emimNTf}_2$ ). Использование этих ионных жидкостей привело к умеренной диастереоселективности, сравнимой с результатом использования неполярных растворителей. В случае  $\text{bmimOTf}$  и  $\text{emimNTf}_2$  была достигнута высокая конверсия **237a**, сравнимая с таковой для полярных растворителей, в частности спиртов. Низкая конверсия в случае  $\text{bmimBF}_4$  может быть связана с высокой вязкостью ионной жидкости. Для всех ионных жидкостей наблюдаемая диастереоселективность была занижена по сравнению с ожидаемой для соответствующих значений  $E_T^N$ . Возможно, низкая диастереоселективность циклоприсоединения связана с протеканием реакции в мелких каплях раствора нафталинона **237a** в неполярном диене, взвешенных в ионной жидкости, аналогично случаю с водой. В этой связи эксперименты в ионных жидкостях также были исключены из корреляции  $\lg(N/X)$  с  $E_T^N$ .

Влияние растворителя на диастереоселективность взаимодействия **237a** с **239** сравнимо с таковым для реакции метилметакрилата с циклопентадиеном.[103] Некоторые из апротонных диполярных растворителей (ДМСО, ДМФА, *N*-метил-2-пирролидон) не могут быть препаративно использованы в реакции **237a** с **239** ввиду образования реакционных смесей

сложного состава. Спирты являются оптимальными растворителями для достижения высокой конверсии и диастереоселективности в сочетании с простым способом обработки реакционной смеси. Наилучшей диастереоселективности и высокой конверсии удалось достичь при проведении реакции в метаноле, и этот растворитель был использован в дальнейшем для препаративного синтеза циклоаддуктов. Выход *эндо-240a* в этих условиях составил 45%.

### 2.3. Варьирование структуры диенофила

Для расширения круга диенофилов в реакцию Дильса-Альдера с циклопентадиеном были введены замещенные нафталиноны **237б-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. Введение заместителей в 6 и 7 позиции диенофила оказало незначительный эффект на активность кетонов **237б-д** (Таблица 3). Замещенные кетоны проявляют немногим большую активность в метаноле по сравнению с незамещенным аналогом. Полная конверсия диенофилов была достигнута в оптимизированных условиях в метаноле, что позволило получить чистые циклоаддукты *эндо-240б-д* с выходами 32-80%. Диастереоселективность циклоприсоединения сравнима со случаем **237a** за исключением реакции **237б** с **239**, где наблюдалось высокое соотношение *N/X*.

**Таблица 3.** Взаимодействие нафталинонов **237б-д** с **239** в метаноле при 25°C, 96 ч.

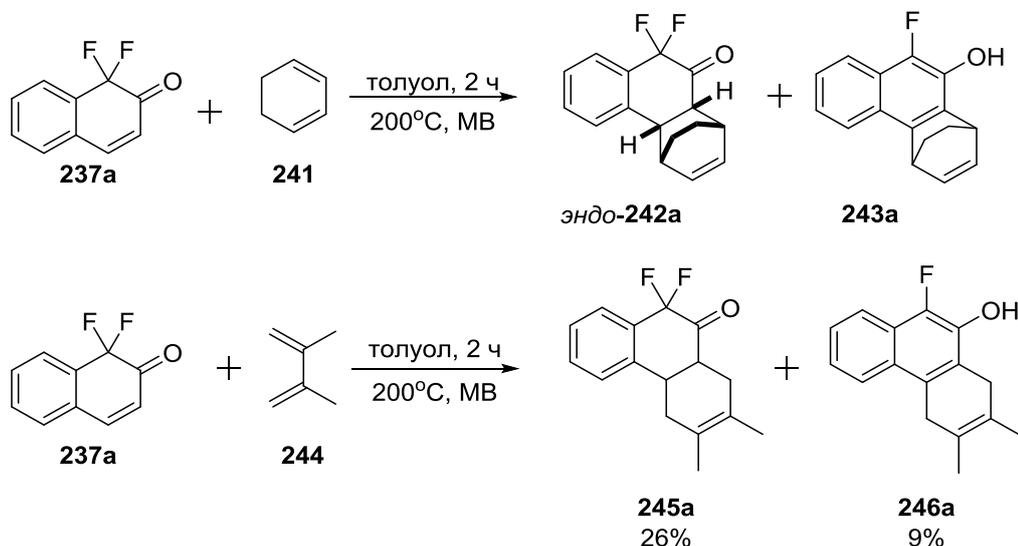
№	Диенофил	Конверсия диенофила, %	<i>N/X</i>	Выход <i>эндо</i> -аддукта, %
1	<b>237б</b>	98	20,4	46
2	<b>237в</b>	96	8,4	32
3	<b>237г</b>	96	7,5	80
4	<b>237д</b>	94	9,5	55

### 2.4. Варьирование структуры диена

Замена циклопентадиена **239** на 1,3-циклогексадиен **241** в реакции с **237a** привела к существенному снижению конверсии (Таблица 4), что соотносится с литературными данными о низкой активности 1,3-циклогексадиена в реакции Дильса-Альдера в сравнении с циклопентадиеном.[104] В этой связи для ускорения циклоприсоединения **237a** к **241** нами был использован нагрев при помощи микроволнового излучения (Схема 57). Реакция **237a** к **241** характеризуется высокой диастереоселективностью, соотношение *N/X* принимает значения в диапазоне 25-60 в зависимости от температуры, ввиду чего диастереомер *экзо-242a* был образован лишь в следовых количествах. Структура продукта *эндо-242a* была установлена методами двумерной ЯМР спектроскопии по аналогии с аддуктами циклопентадиена. При высоких температурах синтез циклоаддуктов **242a** сопровождался образованием

ароматизованного продукта **243a**, предположительно в результате термического элиминирования молекулы HF из циклоаддукта с последующей таутомеризацией нафталинонового фрагмента в нафтольный.

Схема 57



Реакция кетона **237a** с 2,3-диметилбута-1,3-диеном **244** была проведена в толуоле при 200°C (Таблица 4). Ввиду симметрии диена **244** наблюдалось образование только одного продукта циклоприсоединения **245a** и его ароматизованного производного **246a**. Попытка разделения продуктов **245a** и **246a** методом колоночной хроматографии на силикагеле привела к превращению **245a** в **246a** с выделением чистого производного фенантрена **246a**. Схожая последовательность циклоприсоединение-дегидрогалогенирование ранее применялась в синтезе карбазолов.[105] Таким образом предложенный метод циклоприсоединения с последующим дегидрофторированием может быть использован в синтезе фторированных ПАС.[106] Первичный циклоаддукт **245a** был выделен кристаллизацией из гексана с выходом 26%.

Взаимодействие кетона **237a** 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  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии.

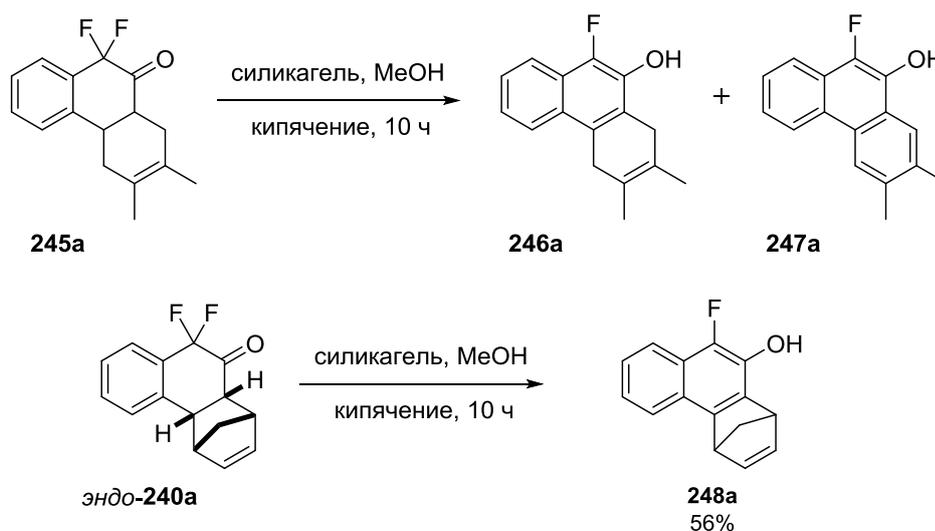
**Таблица 4.** Реакция циклоприсоединения кетона **237a** с различными диенами под воздействием микроволнового излучения.

№	Диен	Условия реакции	Конверсия <b>237a</b> , % <sup>a</sup>	Соотн. N/X
1	<b>241</b>	Толуол, 150°C, 1 ч.	21 (8)	35
2	<b>241</b>	Толуол, 180°C, 1 ч.	39 (25)	32
3	<b>241</b>	Толуол, 200°C, 4 ч.	89 (50)	30
4	<b>241</b>	Толуол, 220°C, 1 ч.	84 (55)	28
5	<b>241</b>	Толуол, 220°C, 2 ч.	98 (58)	60
6	<b>241</b>	Толуол, 240°C, 0,33 ч.	82 (41)	25
7	<b>244</b>	Толуол, 150°C, 0,5 ч.	4 (4)	-
8	<b>244</b>	Толуол, 200°C, 2 ч.	92 (83)	-
9	фуран	Без растворителя, 25°C, 48 ч. <sup>б</sup>	0	-
10	фуран	Толуол, 150°C, 11 ч.	0	-
11	антрацен	Толуол, 200°C, 4 ч.	следы	-

<sup>a</sup>Конверсия в циклоаддукт указана в скобках. <sup>б</sup>Без микроволнового излучения.

### 2.5. 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 препаративной ароматизации аддуктов циклоприсоединения с использованием силикагеля для поглощения HF. Кипячение раствора **245a** в метаноле в присутствии силикагеля привело к полной конверсии циклоаддукта в нафтол **246a** с последующим дегидрированием в фенантрол **247a** (Схема 58).

**Схема 58**

Попытки полной ароматизации циклоаддукта в замещенный фенантрен под действием воздуха или окислителей (например, хлоранила) не увенчались успехом ввиду образования реакционных смесей сложного состава. Аддукт эндо-**240a** также был введен в описанные

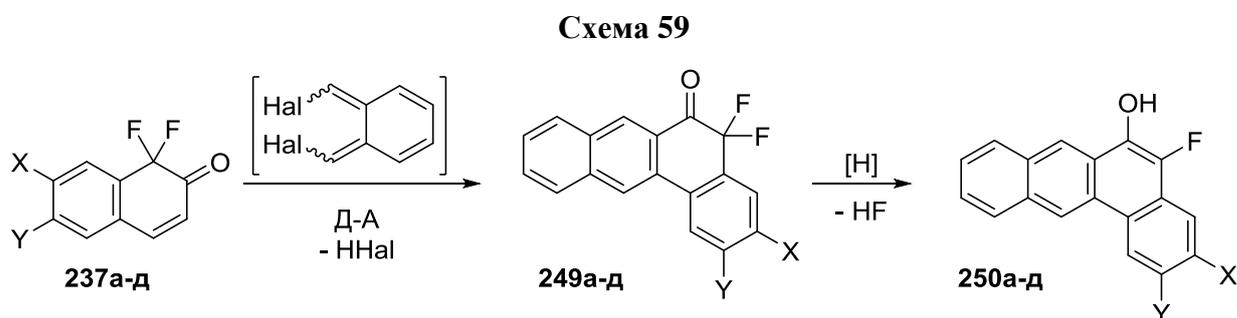
реакционные условия. Это привело к полной конверсии исходного аддукта и образованию ароматизованного продукта **248a**.

\*\*\*

Результаты, изложенные в главе 2, демонстрируют, что замещенные 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-оны обладают умеренной активностью в реакции Дильса-Альдера с простыми модельными диенами. Циклоприсоединение характеризуется высокой диастереоселективностью и обратимостью при высоких температурах. Дегидрофторирование первичных циклоаддуктов приводит к ароматизации нафталинового фрагмента, что позволяет использовать последовательность циклоприсоединение-дегидрофторирование в создании полициклических ароматических систем. Продемонстрировано влияние растворителя на диастереоселективность циклоприсоединения и конверсию исходного кетона на примере 22 растворителей различных классов. Показано наличие корреляции логарифма соотношения  $N/X$  с эмпирическим параметром полярности растворителей  $E_T^N$  и  $\Omega$ . Введение атомов брома либо акцепторных заместителей в положения 6 и 7 диенофилов слабо влияет на их активность и селективность циклоприсоединения. В результате введения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакцию Дильса-Альдера с модельными диенами был получен набор производных фенантрена разной степени ароматизации.

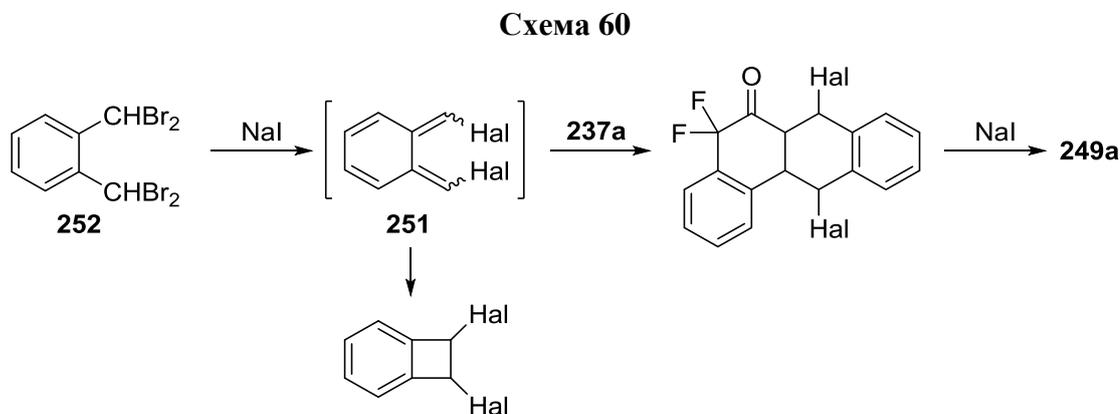
### Глава 3. Синтез функционально замещенных полициклических аренов по реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов

Предлагаемый подход к синтезу полициклических ароматических соединений заключается в сборке тетрафенового остова по реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов (Схема 59). Восстановление присутствующего в составе первичного циклоаддукта фрагмента  $\text{CF}_2\text{-C=O}$  с последующим отщеплением молекулы  $\text{HF}$  способно привести к образованию полностью ароматического замещенного тетрафена. Данная глава посвящена синтезу ряда замещенных тетрафенонов **249а-д** по реакции Дильса-Альдера нафталинонов **237а-д**, разработке двух методов восстановительной ароматизации тетрафенонов **249**, а также модификации полученных тетрафенолов **250**.



#### 3.1. Синтез 5,5-дифлортетрафен-6(5*H*)-онов

Незамещенный 5,5-дифлортетрафен-6(5*H*)-он **249а** был синтезирован по реакции нафталинона **237а** с *o*-бис(дибромметил)бензолом **252** в присутствии иодида натрия по методу, впервые предложенному химиком Сава с соавторами.[107] При взаимодействии образующегося *in situ* промежуточного *o*-хинодиметана **251** с диенофилом образуется соответствующий дигалогентетрагидротетрафенон, который в дальнейшем подвергается элиминированию двух молекул  $\text{HHal}$  (Схема 60). Известно, что замещенные *o*-хинодиметаны являются активными интермедиатами в органическом синтезе.[108]



Исходная методика – выдерживание реакционной смеси при  $80^\circ\text{C}$  в ДМФА в течение трех суток – привела к 27% конверсии исходного кетона **237а** в **249а** (Таблица 5, строка 1).

Отслеживание конверсии **237a** с помощью  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии реакционной смеси показало, что реакция циклоприсоединения протекает в пределах 30 минут, при этом конверсия нафталинона **237a** составляет 25%. Дальнейшее выдерживание смеси в реакционных условиях не приводит к повышению конверсии – через 2 часа она составляет 26%. Данный факт можно объяснить одновременным протеканием двух процессов: циклизации дигалоген-*o*-хинодиметана **251** с образованием дигалогенбензоциклобутена, описанной Cava в его первых работах по *o*-хинодиметанам [107], и циклоприсоединением **251** к нафталинону **237a**. Умеренная конверсия исходного нафталинона согласуется с полученными нами ранее данными об активности 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в реакции Дильса-Альдера.

### 3.1.1. Оптимизация условий синтеза 5,5-дифтортетрафен-6(5*H*)-онов

Для оптимизации условий реакции циклоприсоединения нами были проведены эксперименты при повышенной температуре: при 120°C конверсия **237a** существенно снижается (Таблица 5, строка 2), что скорее всего связано с более высокой скоростью циклизации диена **251** в дигалогенбензоциклобутен по сравнению со скоростью циклоприсоединения. При 160°C (строка 3) наблюдается побочный процесс ароматизации нафталинона **237a** в 1-фторнафт-2-ол. Ввиду этих фактов нами было решено остановиться на исходной температуре 80°C.

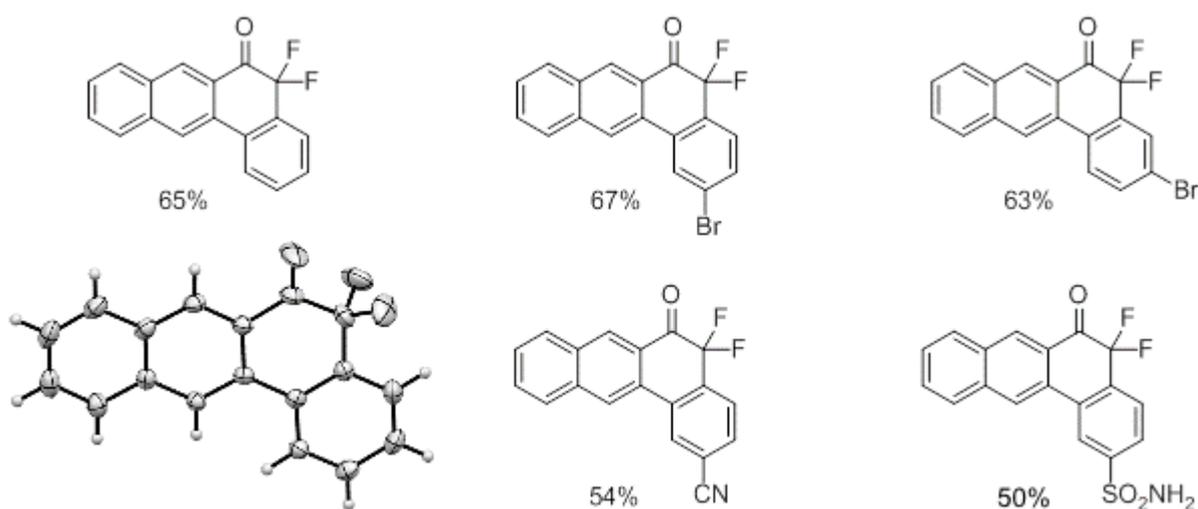
**Таблица 5.** Оптимизация реакционных условий для синтеза 5,5-дифтортетрафен-6(5*H*)-она **249a** при 80°C.

№	Концентрация <b>237a</b> , М	<b>252</b> , экв.	NaI, экв.	Время, ч	Конверсия <b>237a</b> в <b>249a</b> , % <sup>a</sup>	Конверсия <b>237a</b> в 1-фторнафт-2-ол, % <sup>a</sup>
1	0,075	2	12	72	27	0
2 <sup>b</sup>	0,075	2	12	1	5	1
3 <sup>b</sup>	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 <sup>г</sup>	24 <sup>г</sup>	2	70	0
7	0,075	6 <sup>д</sup>	30 <sup>д</sup>	1,5	73	0
8	0,075	10 <sup>е</sup>	54 <sup>е</sup>	2,5	89	0
9	0,075	8 <sup>г</sup>	48 <sup>г</sup>	2	94	0
<b>10</b>	<b>0,075</b>	<b>6<sup>д</sup></b>	<b>60<sup>д</sup></b>	<b>1,5</b>	<b>96</b>	<b>2</b>
11	0,150	2	20	0,5	72	5
<b>12</b>	<b>0,225</b>	<b>2</b>	<b>20</b>	<b>0,5</b>	<b>80</b>	<b>10</b>
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

<sup>a</sup>Конверсия определена методом  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопии. <sup>b</sup>При температуре 120°C. <sup>c</sup>При температуре 160°C. <sup>г</sup>Реагенты прибавлялись за 4 равные порции через равные промежутки времени. <sup>д</sup>Реагенты прибавлялись за 3 равные порции через равные промежутки времени. <sup>е</sup>Реагенты прибавлялись за 5 равных порций через равные промежутки времени.

Еще одним способом повышения конверсии является увеличение избытка предшественника диена **252** и иодида натрия. Для этого нами был проведен ряд опытов с постепенным прибавлением больших избытков **252** и NaI (Таблица 5, строки 6-10). Практически

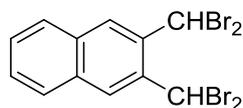
полная конверсия **237a** в **249a** была достигнута при прибавлении 6 экв. **252** и 60 экв. NaI тремя равными порциями с получасовым интервалом (строка 10), при этом анализ спектров  $^{19}\text{F}$  ЯМР реакционной смеси показал наличие лишь следовых количеств 1-фторнафт-2-ола. Препаративный выход тетрафенона **249a** после обработки реакционной смеси составил 65%. Введение замещенных нафталинонов **237б-д** в реакцию при описанных условиях привело к образованию соответствующих тетрафенонов **249б-д** с выходами 50-67% (Рисунок 6). Установление структуры **249a** и отнесение сигналов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР было проведено с использованием мультаядерной ЯМР-спектроскопии (COSY, NOESY, HSQC, HMBC). Тетрафенон **249a** также был охарактеризован методом РСА.



**Рисунок 6.** 5,5-Дифтортетрафен-6(5*H*)-оны **249а-д** и РСА для **249а**.

Очевидный недостаток метода синтеза тетрафенонов – необходимость использования большого избытка **252** и NaI – частично компенсируется относительно невысокой стоимостью этих реагентов, однако наличие большого количества бензоциклобутенов в конечной реакционной смеси затрудняет выделение целевого продукта. Так как циклизация диена **251** – мономолекулярный процесс, а циклоприсоединение – бимолекулярный, увеличение концентрации исходного нафталинона **237a** без добавления большого избытка **252** может ускорить циклоприсоединение и увеличить конверсию **237a** в **249a**. В самом деле, при повышении концентрации реакционной смеси вдвое наблюдается существенное увеличение содержания **249a** в реакционной смеси (Таблица 5, строка 11). К сожалению, дальнейшее повышение концентрации кетона **237a** приводит к увеличению скорости его ароматизации в 1-фторнафт-2-ол (строки 12-15). Наивысшего значения конверсии **237a** в **249a** удалось достичь при концентрации **237a** 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.

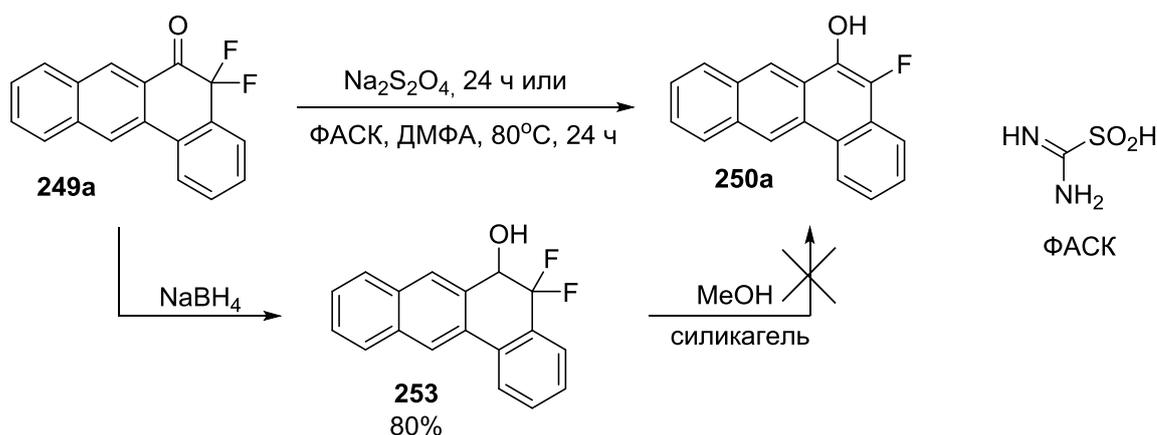
Для расширения полициклической системы в реакцию с **237a** также был введен 2,3-бис(дибромметил)нафталин, однако согласно спектрам  $^{19}\text{F}$  ЯМР реакционной смеси соответствующий аддукт циклоприсоединения в диапазоне условий, указанных в Таблице 5, не образуется.



### 3.2. Восстановительная ароматизация 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-она

Попытки восстановления 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-она **249a** с помощью  $\text{NaBH}_4$  при комнатной температуре привели к полной конверсии **249a** с образованием 5,6-дигидро-5-фтортетрафен-6-ола **253** с выходом 80%. Кипячение **253** в метаноле в присутствии силикагеля (использованное ранее для аддуктов с циклопентадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном *эндо*-**240a** и **245a**) не привело к ароматизации **253** в тетрафенол **250a** (Схема 61).

Схема 61



Ароматизация с помощью дитионита натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) была проведена в трехкомпонентной системе растворителей вода–2-пропанол–толуол при комнатной температуре за 24 часа, при этом наблюдалась полная конверсия исходного **249a** в 5-фтортетрафен-6-ол **250a** (Таблица 6). Использование систем вода–толуол и толуол–2-пропанол не привело к образованию **250a**, что должно быть связано с отсутствием переноса дитионит-аниона в органическую фазу в системе вода–толуол и низкой растворимостью  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в системе 2-пропанол–толуол. Добавление катализаторов межфазного переноса, таких как тетрабутиламмоний бромид и дибензо-18-краун-6 к системе вода–толуол обеспечивает низкую конверсию исходного тетрафенона **249a** (строки 4, 5). Система вода–2-пропанол–толуол является оптимальной для протекания реакции, дальнейшее варьирование растворителей привело к худшим результатам (строки 6-8). Полной конверсии исходного тетрафенона также удалось достичь с использованием системы вода–ацетонитрил–толуол при более длительном протекании реакции и большем избытке дитионита натрия по сравнению с оптимальными условиями (строка 9).

Таблица 6. Ароматизация 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-она **249a**.

№	Восстановитель	Условия реакции	Конверсия <b>249a</b> в <b>250a</b> , % <sup>a</sup>
<b>1</b>	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2,5 экв.</b>	<b>PhMe – <i>i</i>-PrOH – H<sub>2</sub>O, 25°C, 24 ч.</b>	<b>100</b>
2	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2,5 экв.	PhMe – <i>i</i> -PrOH, 25°C, 24 ч.	0
3	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2,5 экв.	PhMe – H <sub>2</sub> O, 25°C, 24 ч.	0
4	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2,5 экв.	PhMe – H <sub>2</sub> O, 25°C, Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> 0,2 экв. 24 ч.	29
5	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2,5 экв.	PhMe – H <sub>2</sub> O, 25°C, дибензо-18-краун-6 0,2 экв. 24 ч.	21
6	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2,5 экв.	PhH – <i>i</i> -PrOH – H <sub>2</sub> O, 25°C, 24 ч.	65
7	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2,5 экв.	PhMe – MeCN – H <sub>2</sub> O, 25°C, 24 ч.	62
<b>8</b>	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 5 экв.</b>	<b>PhMe – MeCN – H<sub>2</sub>O, 25°C, 48 ч.</b>	<b>100</b>
9	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2,5 экв.	CHCl <sub>3</sub> – MeCN – H <sub>2</sub> O, 25°C, 24 ч.	19
10	ФАСК, 2 экв.	ДМФА, 25°C, 18 ч.	5
<b>11</b>	<b>ФАСК, 2 экв.</b>	<b>ДМФА, 80°C, 24 ч.</b>	<b>100</b>

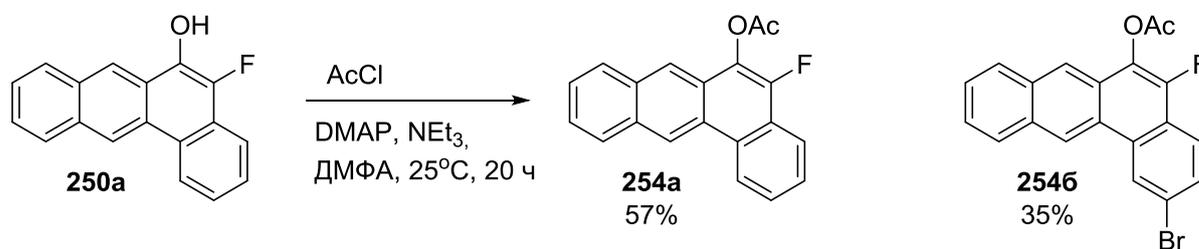
<sup>a</sup>Конверсия определена методом <sup>19</sup>F ЯМР спектроскопии, δ<sub>250a</sub> = -152,8 м.д. от CFC<sub>3</sub>.

Восстановление **249a** с помощью формамидин сульфеновой 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 **250a** является крайне неустойчивым соединением и разлагается за минуты в присутствии кислорода, что существенным образом затрудняет выделение и характеризацию продукта. Несмотря на это, полная конверсия **249a** в целевой продукт **250a** позволяет использовать раствор продукта в толуоле или ДМФА без выделения и очистки промежуточного **250a**.

### 3.3. Модификация 5-фтортетрафен-6-олов

Для получения устойчивого фторзамещенного тетрафена нами было проведено ацилирование тетрафенола **250a** в растворе, полученном путем восстановления **249a** с помощью ФАСК, в режиме one-pot. Реакция протекала при 25°C в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP) и NEt<sub>3</sub> с образованием 5-фтортетрафен-6-ил ацетата **254a** с выходом 57% (Схема 62).

Схема 62



Аналогичным методом из тетрафенона **249b** был получен 2-бромзамещенный тетрафенил ацетат **254b** с выходом 35%. Соединения **254a,б** являются устойчивыми кристаллическими веществами. Замещенный тетрафен **254a** 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  $\lambda_{\max}$ . Полученные значения 3,1 эВ для **254a** и 3,0 эВ для **254b** указывают на перспективность этого класса соединений в качестве полупроводниковых материалов для органической электроники (для сравнения, энергетический зазор для тетрацена составляет 3,0 эВ [109]).

\*\*\*

Результаты главы 3 демонстрируют потенциал применения 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов в синтезе фторированных производных тетрафена. Взаимодействие выбранных нафталинонов с генерируемым *in situ opto*-хинодиметаном в оптимальных условиях позволяет получать соответствующие 5,5-дифтортетрафен-6(5*H*)-оны с высокими выходами за короткое время. Предложены два эффективных метода ароматизации 5,5-дифтортетрафен-6(5*H*)-онов в полностью ароматические 5,5-дифтортетрафен-6-олы, последующее *O*-ацилирование которых приводит к образованию устойчивых производных тетрафена. Низкие значения энергетических зазоров ВЗМО-НСМО указывают на перспективность полученных 5-фтортетрафен-6-ил ацетатов в качестве потенциальных полупроводниковых материалов.

## Глава 4. Квантово-химические расчеты энергетических параметров

### 4.1. Расчет энергетических параметров реакции Дильса-Альдера

Реакция Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она **237a** с цикlopентадиеном **239**, 1,3-циклогексадиеном **241**, 2,3-диметил-1,3-бутадиеном **244**, фураном и антраценом была изучена с помощью методов квантовой химии. 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.[110] 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 **237a** с различными диенами.

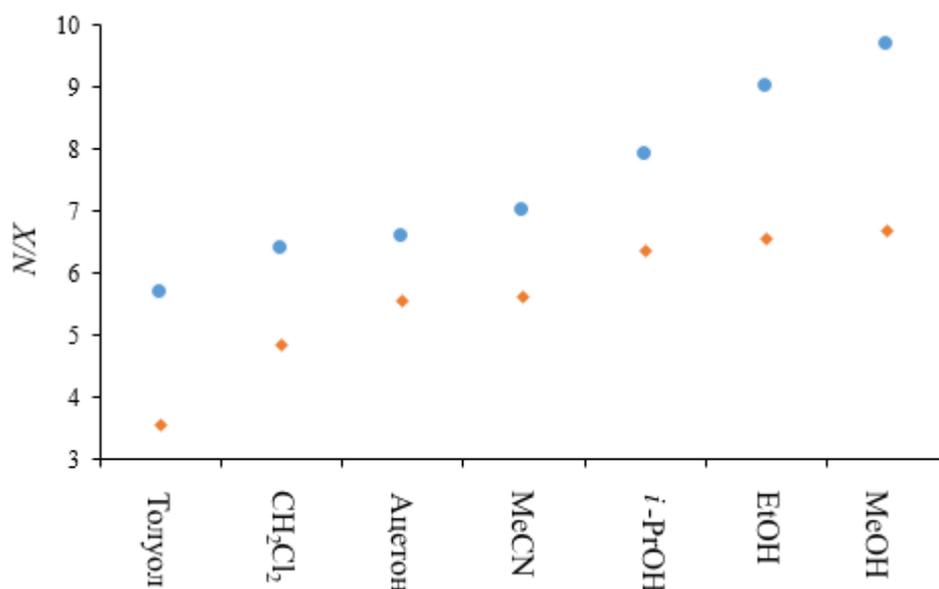
№	Диен	$\Delta_r G$ , кДж/моль	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль	Соотн. $N/X^a$
1	<b>239</b> ( <i>N</i> <sup>б</sup> )	-110	108	3,6 (5,7) <sup>в</sup> , 6,7 (9,7) <sup>г</sup>
2	<b>239</b> ( <i>X</i> )	-111	111	
3	<b>241</b> ( <i>N</i> )	-148	123	10,7 (28) <sup>д</sup>
4	<b>241</b> ( <i>X</i> )	-144	133	
5	<b>244</b>	-191	110	-
6	фуран ( <i>N</i> )	33	126	-
7	фуран ( <i>X</i> )	31	126	
8	антрацен	-99	132	-

<sup>а</sup>Экспериментальные значения указаны в скобках. <sup>б</sup>*N* и *X* обозначают *эндо*- и *экзо*- соответственно. <sup>в</sup>Толуол, 25°C. <sup>г</sup>Метанол, 25°C. <sup>д</sup>Толуол, 220°C.

Анализ полученных значений свободной энергии активации и свободной энергии реакции позволяют интерпретировать наблюдаемые активности использованных диенов. Для реакции 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-она **237a** с 1,3-циклогексадиеном **241** и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном **244**  $\Delta G^\ddagger$  принимают более высокие значения по сравнению с цикlopентадиеном **239**, что соответствует меньшей активности этих диенов в реакции циклоприсоединения. Взаимодействие с цикlopентадиеном **239** 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 1,3-циклогексадиеном **241**, что указывает на возможность протекания реакции при температурах, оптимальных для реакции с **241**. В то же время  $\Delta_r G$  для антрацена выше в сравнении с **239**, из-за чего образующиеся антраценовые циклоаддукты должны подвергаться разложению при температурах, необходимых для достижения приемлемой скорости реакции по аналогии с аддуктами **240a**. Взаимодействие **237a** с фураном характеризуется высокой  $\Delta G^\ddagger$  (сравнимой с **241**) и положительным значением  $\Delta_r G$ , что приводит к отсутствию даже следовых количеств циклоаддуктов в реакционной смеси.

Расчет величины энергетического барьера для реакции **237a** с **239** позволяет сравнить активность кетона **237a** с активностью распространенных диенофилов. Так,  $\Delta G^\ddagger$  образования *эндо*-**240a** (108 кДж/моль) близка к значениям, рассчитанным для реакции **239** с диметилмалеатом (105 кДж/моль) и акрилонитрилом (100 кДж/моль).[110]

Полученные значения  $\Delta G^\ddagger$  и  $\Delta_r G$  позволяют рассчитать соотношения  $N/X$  для реакции **237a** с **239** и **241** 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 **237a** с **239** с помощью модели SMD приводит к качественной корреляции расчетных данных с экспериментальными (Рисунок 7). Заметим, что выбранный метод занижает соотношение диастереомеров в случае низших спиртов (этанола и метанола), что скорее всего связано с недостаточной способностью модели учитывать водородные связи.



**Рисунок 7.** Сравнение экспериментальных (син.) и расчетных (оранж.) значений  $N/X$  для реакции **237a** с **239**.

Для установления факторов, влияющих на энергию активации реакции **237a** 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.[111] 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 ниже (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 **239**, **241** и **244**, однако в

случае антрацена и фурана энергия искажения существенно увеличивается, что приводит к низкой активности этих диенов в реакции с **237a**.

**Таблица 8.** Анализ циклоприсоединения **237a** 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	<b>239</b> (N)	43	53	83	93
2	<b>239</b> (X)	45	56	83	94
3	<b>241</b> (N)	59	51	104	95
4	<b>241</b> (X)	65	60	106	100
5	<b>244</b>	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 приведены без термодинамических поправок.

\*\*\*

Изложенные в главе 4 расчетные данные позволяют интерпретировать наблюдаемые экспериментальные результаты для реакции Дильса-Альдера 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она с модельными диенами. 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 качественно воспроизводит экспериментальные значения диастереомерного соотношения N/X аддуктов циклоприсоединения в различных растворителях. В рамках концептуальной модели искажение-взаимодействие продемонстрировано, что искажение молекулы диена вносит основной вклад в величину энергетического барьера реакции, при этом в случае простых диенов энергия искажения диенофила практически не изменяется.

## Экспериментальная часть

### Общая информация

ЯМР-спектры  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборах AV-300, AV-400, DRX-500 фирмы Bruker при комнатной температуре для растворов в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ацетоне- $\text{d}_6$  и  $\text{DMCO-d}_6$ . Химические сдвиги ( $\delta$ ) указаны относительно тетраметилсилана для  $^1\text{H}$  спектров и  $\text{CFCl}_3$  для  $^{19}\text{F}$  спектров. Растворители для записи спектров ЯМР хранились над прокаленными (4 часа,  $400^\circ\text{C}$ ) молекулярными ситами  $4 \text{ \AA}$ . В качестве внутреннего стандарта использовались сигналы остаточных протонов растворителей ацетона- $\text{d}_6$  ( $\delta$ , 2,05 м.д.),  $\text{DMCO-d}_6$  ( $\delta$ , 2,50 м.д.),  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 7,24 м.д.),  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta$ , 1,94 м.д.) для  $^1\text{H}$  ЯМР; сигналы атомов углерода растворителей ацетона- $\text{d}_6$  ( $\delta$ , 29,84, 206,26 м.д.),  $\text{DMCO-d}_6$  ( $\delta$ , 39,52 м.д.),  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , 77,16 м.д.),  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta$ , 1,32, 118,26 м.д.) для  $^{13}\text{C}$  ЯМР и  $\text{C}_6\text{F}_6$  ( $\delta$ , -169,2 м.д.) для  $^{19}\text{F}$  ЯМР. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР выполнено на основе данных двумерной ЯМР спектроскопии ( $^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBSC) для соединений **240a**, **242a**, **249a**. Для замещенных продуктов **240b-д**, **249b-д** отнесение было выполнено путем сравнения спектров со спектрами соответствующих незамещенных продуктов с учетом инкрементов заместителей.

Температуры плавления определены на приборе Mettler-Toledo FP81 (определение по прозрачности образца, приведен интервал изменения прозрачности от 20% до 100%). ИК-спектры зарегистрированы на приборе Bruker Vector 22 Spectrometer в КВг. Идентификация компонентов методом ГХ/МС провели на приборе Hewlett Packard G1081A, состоящего из газового хроматографа HP-5890 Series II и HP-5971 масс-селективного детектора (электронная ионизация, 70эВ) с капиллярной колонкой HP5. Хиральный анализ методом ГХ/МС проведен на капиллярной колонке Cyclosil-B ( $30 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм} \times 0,25 \text{ }\mu\text{м}$ ), температурный профиль  $50^\circ\text{C}$  (2 мин) -  $220^\circ\text{C}$  (5 мин), скорость нагрева 2 градуса в минуту, газ-носитель – гелий, скорость потока 2 мл/мин, split ratio 99:1, amu range 9–500, объем образца 1  $\mu\text{л}$ . Точные значения масс молекулярных ионов определены на масс-спектрометре высокого разрешения “DFS”. Микроанализ был выполнен на анализаторе Euro EA-3000 CHNS или Carlo Erba 1106 CHN. Монокристалльный рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Bruker Каппа Apex II CCD дифрактометре с графит-монохроматизированным  $\text{MoK}\alpha$  излучением. Структуры были расшифрованы с использованием программы SHELX-97. Атомы водорода были включены с помощью модели наездника. Колоночная хроматография проведена на силикагеле ( $40\text{-}63 \text{ }\mu\text{м}$ ), тонкослойная хроматография проведена на пластинках для ТСХ с закрепленным слоем силикагеля.

Эксперименты с использованием микроволнового излучения проведены в герметичном сосуде в микроволновом реакторе Anton Paar Monowave 300. Контроль температуры осуществлен с помощью встроенного ИК-термометра с точностью  $2^\circ\text{C}$ . Максимальная мощность

реактора 850W, в ходе эксперимента мощность излучения изменялась в режиме реального времени для поддержания требуемой температуры.

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием программного пакета GAMESS [112] и анализированы с помощью MOLDEN.[113] Геометрия стационарных точек была оптимизирована методом DFT, потенциал B3LYP [114] с базисом 6-13G(d). В расчетах проведена полная оптимизация геометрии всех молекулярных структур, отвечающих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии. Тип стационарной точки определен путем расчета матрицы вторых частных производных полной энергии по колебательным координатам. Соответствие найденных переходных состояний изучаемым превращениям определяли при помощи процедуры IRC (спуск по внутренней координате реакции). Значения полной энергии основных и переходных состояний приведены с учетом поправки на энергию нулевых колебаний (ZPVE). Энергии стационарных точек рассчитывались методом DFT в потенциале M06-2X [115] с использованием базиса 6-31+G(d) и сольватационной модели SMD для различных растворителей. Величины свободных энергий Гиббса для стационарных точек вычислялись с учетом термодинамических поправок к полной энергии, рассчитанных путем решения колебательной задачи. Расчет КССВ  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  был проведен в программе Dalton. [116]

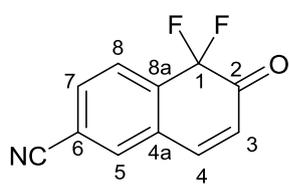
В работе использовались коммерчески доступные (Alfa Aesar, Aldrich, Acros Organics, Реахим, Solvionic) F-TEDA-BF<sub>4</sub>, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2-нафтол, 6-сульфамоил-2-нафтол, β-циклодекстрин, циклогексен, бром, LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCl, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, фуран, трифенилфосфин, 2,7-дигидроксиафталин, *o*-бис(дибромметил)бензол, формадинсульфиновая кислота, 4-диметиламинопиридин, хлорангидрид уксусной кислоты, тетрабутиламмоний бромид, дибензо-18-краун-6, 2,3-диметилнафталин, *N*-бромсукцинимид, 1-бутил-3-метилимидазолий трифлат, 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат, 1-метил-3-этилимидазолий бис(трифторметансульфон)имид без дополнительной очистки. Триэтиламин очищали перегонкой, NaI прокаливали при 135°C до полной потери воды, циклопентадиен получен разложением дициклопентадиена перед экспериментом. 1,3-Циклогексадиен синтезирован из циклогексена по литературной методике [117] с промежуточным образованием 1,2-дибромциклогексана [118]. 1,1-Дифторнафталин-2(1*H*)-оны **237a-d** получены аналогично литературным методикам [27,93].

Растворители – диэтиловый эфир, толуол, 1,2-дихлорэтан, 1,2-диметоксиэтан, дихлорметан, 1,4-диоксан, бензол, хлороформ, ацетон, пиридин, ацетонитрил, 2-пропанол, этанол, метанол, *n*-гексан, этилацетат очищены перегонкой. Пропиленкарбонат, 2-метил-2-пропанол были использованы без очистки. Тетрагидрофуран очищали кипячением над КОН с

последующей перегонкой. *N,N*-Диметилформамид и гексаметилфосфортриамид хранились над прокаленными (4 часа, 400°C) молекулярными ситами 4 Å.

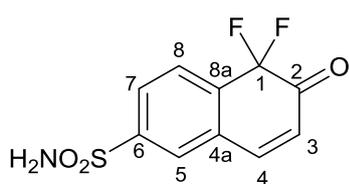
### Синтез 1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-онов 237г,д

К раствору 0,5 ммоль 6-*X*-нафтола (*X* = CN, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) в 5 мл смеси вода-этанол (1: 1) прибавляли F-TEDA-BF<sub>4</sub> (354 мг, 1 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного израсходования фторирующего реагента (контроль с помощью иодкрахмальной бумаги). Затем реакцию смесь упаривали до половины исходного объема, насыщали NaCl и экстрагировали диэтиловым эфиром (4 × 5 мл). Комбинированные эфирные экстракты сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, растворитель удаляли на ротационном испарителе. Остаток перекристаллизовывали из хлороформа (*X* = CN) или смеси вода-этанол (1: 1, *X* = SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).



#### 6-Циано-1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-он (237г)

Выход 57 мг (56%). Желтые кристаллы. Т. пл. 167-169.9°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 6,49 (дт, *J* = 10,1, 2,7 Гц, 1H, H<sup>3</sup>), 7,83 (д, *J* = 10,1 Гц, 1H, H<sup>4</sup>), 8,00-8,13 (м, 2H, H<sup>7,8</sup>), 8,19 (м, 1H, H<sup>5</sup>). <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 104,8 (т, *J* = 244,8 Гц, C<sup>1</sup>), 115,2 (с, C<sup>6</sup>), 117,4 (с, CN), 124,7 (с, C<sup>8</sup>), 127,9 (т, *J* = 3,3 Гц, C<sup>3</sup>), 131,4 (т, *J* = 5,7 Гц, C<sup>4a</sup>), 133,8 (с, C<sup>7</sup>), 134,7 (с, C<sup>5</sup>), 136,3 (т, *J* = 23,6 Гц, C<sup>8a</sup>), 144,4 (с, C<sup>4</sup>), 185,8 (т, *J* = 24,0 Гц, C<sup>2</sup>). <sup>19</sup>F NMR (282 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: -101,9 (с). Рассчитано для (C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>NO)<sup>+</sup>: 205,0339. Найдено: 205,0328. Рассчитано для C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub>NO (%): C, 64,40; H, 2,46; N, 6,83; F, 18,52. Найдено: C, 64,79; H, 2,50; N, 6,67; F, 18,34. ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 3049, 2235 ν(CN), 1695 ν(CO), 1288, 1261, 1228, 1157, 1074, 1049, 979, 922, 856. УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>, lg(ε)): λ<sub>max</sub> = 243 нм (4.59), λ<sub>max</sub> = 327 нм (3.86).



#### 6-Сульфамойл-1,1-дифторнафталин-2(1*H*)-он (237д)

Выход 60 мг (46%). Желтый порошок. Т. пл. 162.8-164°C. <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 6,46 (дт, *J* = 10,1, 2,5 Гц, 1H, H<sup>3</sup>), 7,66 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 7,98 (д, *J* = 10,1 Гц, 1H, H<sup>4</sup>), 8,01-8,10 (м, 2H, H<sup>7,8</sup>), 8,11 (м, 1H, H<sup>5</sup>). <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 104,9 (т, *J* = 195,6 Гц, C<sup>1</sup>), 124,1 (с, C<sup>8</sup>), 127,2 (с, C<sup>5</sup>), 128,0 (с, C<sup>3,7</sup>), 131,1 (т, *J* = 4,6 Гц, C<sup>4a</sup>), 135,0 (т, *J* = 18,8 Гц, C<sup>8a</sup>), 145,2 (с, C<sup>4</sup>), 147,8 (с, C<sup>6</sup>), 186,1 (т, *J* = 19,3 Гц, C<sup>2</sup>). <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: -101,1 (с). Рассчитано для C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>F<sub>2</sub>HO<sub>3</sub>S (%): C, 46,33; H, 2,72; F, 14,66; N, 5,40; S, 12,37. Найдено: C, 45,96; H, 2,83; F, 14,56; N, 5,37; S, 12,20. ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 3342, 3246, 1705 ν(CO), 1556, 1331, 1284, 1257, 1161, 1099, 1072, 1032, 931, 845, 650. УФ-спектр (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 240 нм (4,32), λ<sub>max</sub> = 326 нм (3,70).

## Взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов с модельными диенами

### *Взаимодействие 237a с циклопентадиеном 239 при комнатной температуре*

К раствору **237a** (42 мг, 0,24 ммоль) в 0,8 мл растворителя при перемешивании прибавляли циклопентадиен **239** (205  $\mu$ л, 2,4 ммоль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. Затем растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток анализировали с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии (см. Таблица 2).

### *Взаимодействие 237a с циклопентадиеном 239 в микроволновом реакторе*

Раствор **237a** (54 мг, 0,3 ммоль) и циклопентадиена **239** (260  $\mu$ л, 3,0 ммоль) в толуоле (1 мл) помещали в герметичную стеклянную вialу объемом 10 мл. Реакцию проводили в микроволновом реакторе Anton Paar Monowave 300 (см. Таблица 1). Растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток анализировали с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии.

### *Взаимодействие 237a с циклопентадиеном 239 в водных средах*

Смесь **237a** (54 мг, 0,3 ммоль) и циклопентадиена **239** (260  $\mu$ л, 0,3 ммоль) в воде или 4,86 М раствора LiCl в воде (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток. Реакционную смесь экстрагировали диэтиловым эфиром (3  $\times$  10 мл), органическую фазу сушили над MgSO<sub>4</sub>. Затем растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток анализировали с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии. (см. Таблица 1).

### *Взаимодействие 237a с циклопентадиеном 239 в воде с $\beta$ -циклодекстрином*

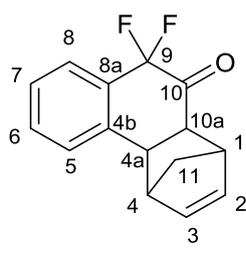
Смесь **237a** (54 мг, 0,3 ммоль), циклопентадиена **239** (260  $\mu$ л, 0,3 ммоль) и  $\beta$ -циклодекстрина (340 мг, 0,3 ммоль) в воде (30 мл) перемешивали при комнатной температуре в течение 4 суток.  $\beta$ -Циклодекстрин отфильтровывали и экстрагировали в аппарате Сокслета хлороформом (30 мл). Водную фазу экстрагировали диэтиловым эфиром (3  $\times$  10 мл), органическую фазу сушили над MgSO<sub>4</sub>. Органические фазы объединяли, растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток анализировали с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии. и хиральной ГХ/МС (см. Таблица 1).

### *Синтез соединений эндо-240a-d*

К раствору кетона **237a-d** (1,0 ммоль) в метаноле (3 мл) добавляли циклопентадиен **239** (840  $\mu$ л, 10,0 ммоль) и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 4 суток. После отгонки растворителя продукт очищали перекристаллизацией.

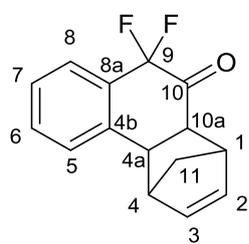
### *Эндо-1,4a,9,10a-тетрагидро-1,4-метано-9,9-дифторфенантрен-10(4H)-он (эндо-240a)*

Выход 104 мг (45%). Белые кристаллы (гексан). Т. пл. 49,5°C с разложением. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 1,57 - 1,62 (м, 1H, H<sup>11</sup>), 1,66 - 1,75 (м, 1H, H<sup>11'</sup>), 3,41 - 3,60 (м, 3H,



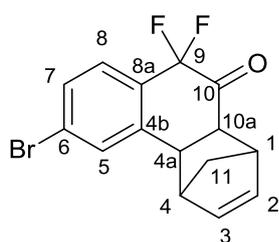
$H^{1,4,10a}$ ), 4,02 (дт,  $J = 9,4, 3,6$  Гц, 1H,  $H^{4a}$ ), 5,74 (дд,  $J = 5,7, 2,8$  Гц, 1H,  $H^3$ ), 6,04 (дд,  $J = 5,7, 2,8$  Гц, 1H,  $H^2$ ), 7,26 - 7,36 (м, 1H,  $H^7$ ), 7,38 - 7,51 (м, 2H,  $H^{5,6}$ ), 7,54 - 7,61 (м, 1H,  $H^8$ ). Спектр  $^{13}C$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 43,4 (с,  $C^1$ ), 43,7 (с,  $C^{4a}$ ), 45,9 (с,  $C^4$ ), 47,9 (с,  $C^{11}$ ), 49,2 - 49,4 (м,  $C^{10a}$ ), 112,2 (дд,  $J = 254,3, 240,4$  Гц,  $C^9$ ), 124,8 (дд,  $J = 8,3, 1,9$  Гц,  $C^8$ ), 127,2 (д,  $J = 2,8$  Гц,  $C^7$ ), 127,4 - 127,8 (м,  $C^5$ ), 129,9 (дд,  $J = 24,0, 22,2$  Гц,  $C^{8a}$ ), 131,3 - 131,7 (м,  $C^6$ ), 135,1 (с,  $C^3$ ), 136,4 (с,  $C^2$ ), 141,0 (дд,  $J = 8,3, 4,6$  Гц,  $C^{4b}$ ), 197,4 (дд,  $J = 31,4, 22,2$  Гц,  $C^{10}$ ). Спектр  $^{19}F$  ЯМР (282 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : -135,8 (д,  $J = 262,4$  Гц, 1F), -87,4 (д,  $J = 262,4$  Гц, 1F). Рассчитано для  $C_{15}H_{12}F_2O$  (%): С, 73,16; Н, 4,91; F, 15,43. Найдено (%): С, 73,32; Н, 4,71; F, 15,46. ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2988, 1747  $\nu(CO)$ , 1342, 1296, 1265, 1142, 1076, 1049, 987, 937, 909, 762, 725. УФ-спектр ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 271$  нм (2,94),  $\lambda_{max} = 277$  нм (2,94),  $\lambda_{max} = 301$  нм (2,50).

#### Экзо-1,4а,9,10а-тетрагидро-1,4-метано-9,9-дифторфенантрен-10(4H)-он (экзо-240а)



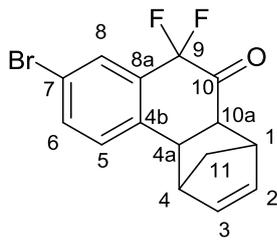
Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 0,93-0,98 (м, 1H,  $H^{11}$ ), 1,38-1,43 (м, 1H,  $H^{11'}$ ), 2,82-2,89 (м, 1H,  $H^{10a}$ ), 3,35 (м, 1H,  $H^4$ ), 3,38 (м, 1H,  $H^{4a}$ ), 3,55 (м, 1H,  $H^1$ ), 6,29-6,33 (м, 1H,  $H^2$ ), 6,39-6,42 (м, 1H,  $H^3$ ), 7,37-7,41 (м, 1H,  $H^7$ ), 7,52-7,56 (м, 2H,  $H^{5,6}$ ), 7,67-7,72 (м, 1H,  $H^8$ ). Спектр  $^{13}C$  ЯМР (126 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 42,5 (с,  $C^1$ ), 44,1 (с,  $C^{4a}$ ), 44,8 (с,  $C^{11}$ ), 47,9 (с,  $C^{10a}$ ), 48,7 (с,  $C^4$ ), 112,1 (дд,  $J = 241,7$  Гц, 253,8 Гц,  $C^{10}$ ), 125,2 (дд,  $J = 2,1$  Гц, 8,4 Гц,  $C^8$ ), 127,4 (м,  $C^7$ ), 127,6 (м,  $C^5$ ), 129,3 (м,  $C^{8a}$ ), 131,7 (м,  $C^6$ ), 136,7 (с,  $C^2$ ), 137,5 (с,  $C^3$ ), 140,7 (м,  $C^{4b}$ ), 197,4 (дд,  $J = 20,6$  Гц, 34,1 Гц,  $C^9$ ). Спектр  $^{19}F$  ЯМР (282 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : -133,0 (д,  $J = 260,3$  Гц, 1F), -90,6 (д,  $J = 260,3$  Гц, 1F). Рассчитано для  $(C_{15}H_{12}F_2O)^+$ : 246,0851. Найдено: 246,0852.

#### Эндо-6-бром-1,4а,9,10а-тетрагидро-1,4-метано-9,9-дифтортетрафен-10(4H)-он (эндо-240б)



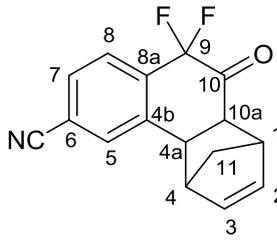
Выход 150 мг (46%). Белые кристаллы (гексан). Т. пл. 95,3-96,6°C. Спектр  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 1,56 - 1,61 (м, 1H,  $H^{11}$ ), 1,67 - 1,74 (м, 1H,  $H^{11'}$ ), 3,42 - 3,58 (м, 3H,  $H^{1,4,10a}$ ), 3,94 - 4,02 (м, 1H,  $H^{4a}$ ), 5,79 (дд,  $J = 5,6, 2,9$  Гц, 1H,  $H^3$ ), 6,06 (дд,  $J = 5,6, 2,9$  Гц, 1H,  $H^2$ ), 7,40 - 7,47 (м, 2H,  $H^{7,8}$ ), 7,56 (с, 1H,  $H^5$ ). Спектр  $^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 43,4 - 43,5 (м,  $C^1$ ), 43,5 - 43,6 (м,  $C^{4a}$ ), 45,9 - 46,1 (м,  $C^4$ ), 47,9 (с,  $C^{11}$ ), 49,1 - 49,3 (м,  $C^{10a}$ ), 111,7 (дд,  $J = 255,4, 241,0$  Гц,  $C^9$ ), 126,3 (д,  $J = 4,4$  Гц,  $C^6$ ), 126,4 - 126,7 (дд,  $J = 2,2, 8,8$  Гц,  $C^8$ ), 128,7 - 129,5 (м,  $C^{8a}$ ), 130,4 - 130,6 (м,  $C^7$ ), 130,6 - 130,8 (м,  $C^5$ ), 134,9 (с,  $C^3$ ), 136,7 (с,  $C^2$ ), 143,0 (дд,  $J = 7,7, 4,4$  Гц,  $C^{4b}$ ), 196,5 (дд,  $J = 30,9, 22,1$  Гц,  $C^{10}$ ).  $^{19}F$  ЯМР (282 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : -131,4 (д,  $J = 260,3$  Гц, 1F), -83,8 (д,  $J = 260,3$  Гц, 1F). Рассчитано для  $C_{15}H_{11}BrF_2O$  (%): С, 55,41; Н, 3,41; Br, 24,57; F, 11,69. Найдено (%): С, 55,32; Н, 3,52; Br, 24,69; F, 11,53. ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2993, 1749  $\nu(CO)$ , 1593, 1566, 1340, 1261, 1137, 1083, 1051, 985, 914, 883, 821, 759, 721. УФ-спектр ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 239$  нм (4,07).

**Эндо-7-бром-1,4а,9,10а-тетрагидро-1,4-метано-9,9-дифторфенантрен-10(4H)-он (эндо-240в)**



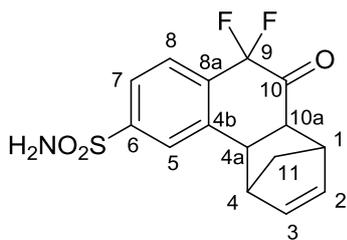
Выход 80 мг (23%). Бесцветное масло (гексан). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,52 - 1,64 (м, 1H,  $\text{H}^{11}$ ) 1,66 - 1,76 (м, 1H,  $\text{H}^{11'}$ ) 3,41 - 3,50 (м, 2H,  $\text{H}^{4,10a}$ ) 3,50 - 3,57 (м, 1H,  $\text{H}^1$ ) 3,89 - 3,99 (м, 1H,  $\text{H}^{4a}$ ) 5,73 (дд,  $J = 5,4, 2,7$  Гц, 1H,  $\text{H}^3$ ) 6,04 (дд,  $J = 5,4, 2,7$  Гц, 1H,  $\text{H}^2$ ) 7,28 (д,  $J = 8,4$  Гц, 1H,  $\text{H}^6$ ) 7,58 (д,  $J = 8,4$  Гц, 1H,  $\text{H}^5$ ) 7,69 (с, 1H,  $\text{H}^8$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 43,3 (с,  $\text{C}^1$ ) 43,4 (с,  $\text{C}^{4a}$ ) 45,8 (с,  $\text{C}^4$ ) 47,7 (с,  $\text{C}^{11}$ ) 48,9 - 49,2 (т,  $J = 2,8$  Гц,  $\text{C}^{10a}$ ) 111,1 (дд,  $J = 256,2, 242,3$  Гц,  $\text{C}^9$ ) 120,6 (д,  $J = 2,8$  Гц,  $\text{C}^7$ ) 127,7 (дд,  $J = 9,2, 1,9$  Гц,  $\text{C}^8$ ) 129,3 - 129,4 (м,  $\text{C}^6$ ) 131,8 (дд,  $J = 25,0, 23,1$  Гц,  $\text{C}^{8a}$ ) 134,5 - 134,6 (м,  $\text{C}^5$ ) 134,7 (с,  $\text{C}^3$ ) 136,5 (с,  $\text{C}^2$ ) 139,9 (дд,  $J = 7,9, 4,2$  Гц,  $\text{C}^{4b}$ ) 196,3 (дд,  $J = 29,6, 21,3$  Гц,  $\text{C}^{10}$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -131,3 (д,  $J = 261,4$  Гц, 1F), -84,3 (д,  $J = 261,4$  Гц, 1F). Рассчитано для  $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrF}_2\text{O})^+$ : 323,9956. Найдено: 323,9951. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2982, 1749  $\nu(\text{CO})$ , 1483, 1340, 1245, 1190, 1143, 1072, 1047, 999, 887, 823, 783, 756, 723, 682. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 283$  нм (3,08).

**Эндо-1,4а,9,10а-тетрагидро-1,4-метано-9,9-дифтор-6-цианофенантрен-10(4H)-он (эндо-240г)**



Выход 217 мг (80%). Белый порошок (гексан-хлороформ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 1,50 - 1,59 (м, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 1,61 - 1,70 (м, 1H,  $\text{H}^{11'}$ ), 3,37 (м, 1H,  $\text{H}^1$ ), 3,74 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ), 3,81 - 3,92 (м, 1H,  $\text{H}^{10a}$ ), 4,12 (м, 1H,  $\text{H}^{4a}$ ), 5,78 - 5,86 (м, 1H,  $\text{H}^3$ ), 5,94 - 6,03 (м, 1H,  $\text{H}^2$ ), 7,72 - 7,80 (м, 1H,  $\text{H}^8$ ), 7,85 - 7,90 (м, 1H,  $\text{H}^7$ ), 8,20 (м, 1H,  $\text{H}^5$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 43,4 (с,  $\text{C}^1$ ) 43,9 (с,  $\text{C}^{4a}$ ) 45,9 (с,  $\text{C}^4$ ) 47,9 (с,  $\text{C}^{11}$ ) 49,2 (м,  $\text{C}^{10a}$ ) 111,4 (дд,  $J = 242,2, 245,6$  Гц,  $\text{C}^9$ ) 115,3 (м,  $\text{C}^6$ ) 118,3 (с, CN) 125,9 (дд,  $J = 8,3, 1,9$  Гц,  $\text{C}^8$ ) 131,4 (д,  $J = 2,8$  Гц,  $\text{C}^7$ ) 133,0 (м,  $\text{C}^5$ ) 133,4 (дд,  $J = 22,4, 25,4$  Гц,  $\text{C}^{8a}$ ) 136,1 (с,  $\text{C}^3$ ) 136,8 (с,  $\text{C}^2$ ) 143,0 (дд,  $J = 4,1, 3,6$  Гц,  $\text{C}^{4b}$ ) 196,8 (дд,  $J = 21,3, 29,3$  Гц,  $\text{C}^{10}$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : -128,9 (д,  $J = 262,9$  Гц, 1F), -84,2 (д,  $J = 262,9$  Гц, 1F).

**Эндо-1,4а,9,10а-тетрагидро-1,4-метано-6-сульфамоил-9,9-дифторфенантрен-10(4H)-он (эндо-240д)**



Выход 179 мг (55%). Белый порошок (хлороформ). Т. пл. 179,1°C с последующим разложением. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ : 1,60 - 1,70 (м, 2H,  $\text{H}^{11,11'}$ ) 3,41 (м, 1H,  $\text{H}^1$ ) 3,64 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ) 3,67 - 3,76 (м, 1H,  $\text{H}^{10a}$ ) 4,09 - 4,19 (м, 1H,  $\text{H}^{4a}$ ) 5,71 - 5,86 (м, 3H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{NH}_2$ ) 5,97 - 6,07 (м, 1H,  $\text{H}^2$ ) 7,68 - 7,77 (м, 1H,  $\text{H}^8$ ) 7,79 - 7,86 (м, 1H,  $\text{H}^7$ ) 8,00 (м, 1H,  $\text{H}^5$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ : 43,4 (с,  $\text{C}^1$ ) 43,7 (с,  $\text{C}^{4a}$ ) 45,9 (с,  $\text{C}^4$ ) 47,5 (с,  $\text{C}^{11}$ ) 48,9 (с,  $\text{C}^{10a}$ ) 111,3 (дд,  $J = 241,4, 253,6$  Гц,  $\text{C}^9$ ) 124,6 (д,  $J = 2,1$  Гц,  $\text{C}^7$ ) 125,5 (дд,  $J = 8,3, 1,6$  Гц,  $\text{C}^8$ )

125,8 (м, C<sup>5</sup>) 132,9 (м, C<sup>8a</sup>) 135,1 (с, C<sup>3</sup>) 136,3 (с, C<sup>2</sup>) 142,7 (дд, J = 3,9, 7,9 Гц, C<sup>4b</sup>) 146,3 (с, C<sup>6</sup>). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, CD<sub>3</sub>CN), δ: -130,6 (д, J = 263,6 Гц, 1F), -85,5 (д, J = 263,6 Гц, 1F). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 3385 ν(NH), 3290 ν(NH), 1752 ν(CO), 1333, 1265, 1172, 1090, 1058, 899, 838, 731, 689, 625, 597, 545.

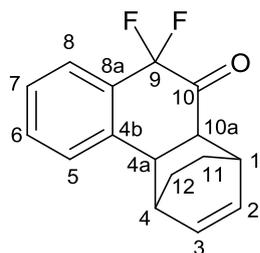
*Взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она с циклогексадиеном*

Раствор нафталинона **237a** (90 мг, 0,5 ммоль) и 1,3-циклогексадиена **241** (475 μл, 5,0 ммоль) в толуоле (1 мл) помещали в герметичную стеклянную вialу объемом 10 мл. Реакцию проводили в микроволновом реакторе (см. Таблица 4). Затем растворитель удаляли на ротационном испарителе, остаток анализировали с помощью <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F ЯМР-спектроскопии.

*Синтез эндо-242a и 243a*

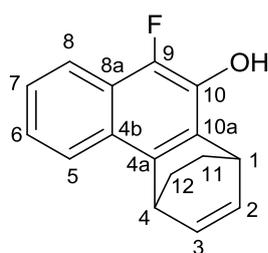
Раствор **237a** (180 мг, 1,0 ммоль) и 1,3-циклогексадиена **241** (475 μл, 5,0 ммоль) в толуоле (1 мл) помещали в герметичную стеклянную вialу объемом 10 мл. Реакцию проводили при 180°C в течение 1 часа в микроволновом реакторе. Растворитель удаляли на ротационном испарителе. Колоночная хроматография остатка на силикагеле (гексан-этилацетат 9:1) приводила к выделению смеси (42 мг) *эндо-242a* и **243a** в соотношении 3:1.

**Эндо-1,4a,9,10a-тетрагидро-9,9-дифтор-1,4-этанофенантрен-10(4H)-он (эндо-242a)**



Желтое масло. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1,43-1,50 (м, 1H, H<sup>12</sup>), 1,51-1,57 (м, 1H, H<sup>11</sup>), 1,71-1,77 (м, 1H, H<sup>12'</sup>), 1,77-1,83 (м, 1H, H<sup>11'</sup>), 3,28-3,32 (м, 1H, H<sup>1</sup>), 3,33-3,36 (м, 1H, H<sup>10a</sup>), 3,37-3,40 (м, 1H, H<sup>4</sup>), 3,78-3,82 (м, 1H, H<sup>4a</sup>), 6,03-6,07 (м, 1H, H<sup>3</sup>), 6,19-6,22 (м, 1H, H<sup>2</sup>), 7,34-7,38 (м, 1H, H<sup>7</sup>), 7,49-7,53 (м, 1H, H<sup>6</sup>), 7,54-7,57 (м, 1H, H<sup>5</sup>), 7,62-7,66 (м, 1H, H<sup>8</sup>). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 24,4 (с, C<sup>12</sup>), 24,5 (с, C<sup>11</sup>), 30,2 (с, C<sup>1</sup>), 34,4 (с, C<sup>4</sup>), 43,8 (с, C<sup>4a</sup>), 48,1 (с, C<sup>10a</sup>), 111,2 (дд, J = 241,5 Гц, 253,9 Гц, C<sup>9</sup>), 124,7 (дд, J = 2,3 Гц, 8,5 Гц, C<sup>8</sup>), 126,9 (м, C<sup>5</sup>), 127,2 (м, C<sup>7</sup>), 131,4 (м, C<sup>6</sup>), 130,3 (дд, J = 23,3 Гц, C<sup>8a</sup>), 140,8 (дд, J = 4,2 Гц, 7,4 Гц, C<sup>4b</sup>), 197,7 (дд, J = 22,0 Гц, 31,0 Гц, C<sup>10</sup>). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: -126,3 (д, J = 259,1 Гц, 1F), -88,2 (д, J = 259,1 Гц, 1F). Рассчитано (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>F<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>: 260,1007. Найдено: 260,1012.

**1,4-Дигидро-9-фтор-1,4-этанофенантрен-10-ол (243a)**



Желтое масло. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 1,38-1,43 (м, 1H, H<sup>11'</sup>), 1,43-1,50 (м, 1H, H<sup>12</sup>), 1,61-1,68 (м, 2H, H<sup>11,12'</sup>), 4,63-4,66 (м, 1H, H<sup>1</sup>), 4,76-4,79 (м, 1H, H<sup>4</sup>), 5,28-5,33 (уш. с, OH), 6,59-6,64 (м, 2H, H<sup>2,3</sup>), 7,38-7,42 (м, 1H, H<sup>6</sup>), 7,42-7,46 (м, 1H, H<sup>7</sup>), 7,93-7,96 (м, 1H, H<sup>8</sup>), 8,05-8,09 (м, 1H, H<sup>5</sup>). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (150 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: 25,2 (с, C<sup>11</sup>), 25,5 (с, C<sup>12</sup>), 33,7 (д, J = 2,6 Гц, C<sup>1</sup>), 35,1 (с, C<sup>4</sup>), 119,3 (д, J = 4,3 Гц, C<sup>8</sup>), 122,1 (д, J = 2,1 Гц, C<sup>5</sup>), 123,3 (д, J = 3,49 Гц, C<sup>10a</sup>), 123,7 (с, C<sup>6</sup>), 124,2 (с, C<sup>4a</sup>), 125,1 (д, J = 1,9 Гц, C<sup>7</sup>), 127,1 (м, C<sup>4b</sup>), 131,6 (д, J = 18,7 Гц, C<sup>8a</sup>), 131,7

(с, C<sup>4a</sup>), 135,1 (с, C<sup>2</sup>), 135,4 (с, C<sup>3</sup>), 136,4 (д, J = 213,0 Гц, C<sup>9</sup>), 136,9 (д, J = 12,6 Гц, C<sup>10</sup>). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: -153,4 (с, 1F). Рассчитано (C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>FO)<sup>+</sup>: 240,0945. Найдено: 240,0948.

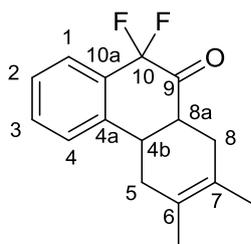
*Взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном*

Раствор **237a** (54 мг, 0,3 ммоль) и 2,3-диметилбута-1,3-диена **244** (170 μл, 1,5 ммоль) в толуоле (1 мл) помещали в герметичную стеклянную вialу объемом 10 мл. Реакцию проводили в микроволновом реакторе Anton Paar Monowave 300 (см. Таблица 4). Затем растворитель удаляли в вакууме и остаток анализировали с помощью <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F ЯМР-спектроскопии.

*Синтез 245a*

Раствор **237a** (3,0 ммоль) и 2,3-диметилбута-1,3-диена **244** (1,7 мл, 15,0 ммоль) в толуоле (9 мл) помещали в герметичную стеклянную вialу объемом 30 мл. Реакцию проводили в реакторе Anton Paar Monowave 300 при 200°C в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли на ротационном испарителе и остаток перекристаллизовывали из гексана с получением желтого твердого вещества.

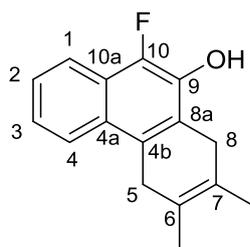
**4b,8,8a,10-Тетрагидро-6,7-диметил-10,10-дифторфенантрен-9(5H)-он (245a)**



Выход 207 мг (26%). Желтый порошок. Т. пл. 62,6-66,9°C. Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CD<sub>3</sub>CN), δ: 1,55 (с, 3H, 6-CH<sub>3</sub>) 1,67 (с, 3H, 7-CH<sub>3</sub>) 2,17 - 2,32 (м, 2H, H<sup>5,8</sup>) 2,45 (дт, J = 3,8, 1,7 Гц, 1H, H<sup>4b</sup>) 2,51 (уш. с, 1H, H<sup>8</sup>) 3,37 - 3,55 (м, 2H, H<sup>8a,5'</sup>) 7,41 (дд, J = 7,5, 1,4 Гц, 1H, H<sup>4</sup>) 7,43 - 7,51 (м, 1H, H<sup>2</sup>) 7,51 - 7,60 (м, 1H, H<sup>3</sup>) 7,70 - 7,78 (м, 1H, H<sup>1</sup>). Спектр <sup>13</sup>C ЯМР (126 МГц, CD<sub>3</sub>CN), δ: 18,9 (с, 6-CH<sub>3</sub>) 19,0 (с, 7-CH<sub>3</sub>) 29,9 (с, C<sup>5</sup>) 39,9 (с, C<sup>8</sup>) 40,5 (м, C<sup>4b</sup>) 46,8 (д, J = 2,2 Гц, C<sup>8a</sup>) 109,7 (дд, J = 247,7, 242,1 Гц, C<sup>10</sup>) 124,2 (д, J = 7,7 Гц, C<sup>7</sup>) 124,4 (д, J = 7,6 Гц, C<sup>6</sup>) 128,1 (т, J = 3,3 Гц, C<sup>1</sup>) 128,9 (д, J = 2,2 Гц, C<sup>2</sup>) 129,0 - 129,1 (м, C<sup>4</sup>) 131,0 (т, J = 24,3 Гц, C<sup>10a</sup>) 132,8 (д, J = 2,2 Гц, C<sup>3</sup>) 144,1 (т, J = 6,6 Гц, C<sup>4a</sup>) 199,6 (т, J = 23,2 Гц, C<sup>9</sup>). Спектр <sup>19</sup>F ЯМР (282 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ: -104,4 (д, J = 301, 8 Гц, 1F) -85,1 (д, J = 301,8 Гц, 1F). Рассчитано для (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>F<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>: 262,1164. Найдено: 262,1160.

*Синтез 246a*

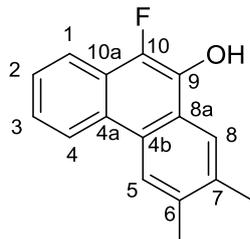
Раствор **237a** (180 мг, 1,0 ммоль) и 2,3-диметилбута-1,3-диена **244** (565 μл, 5,0 ммоль) в толуоле (3 мл) помещали в 10 мл герметичную стеклянную вialу объемом 10 мл. Реакцию проводили в реакторе Anton Paar Monowave при 200°C в течение 2 часов. Затем растворитель удаляли на ротационном испарителе, продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан-этилацетат 9:1) с получением желтого масла.

**5,8-Дигидро-6,7-диметил-10-фторфенантрен-9-ол (246a)**

Выход 16 мг (9 %). Желтое масло. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1,84 (уш, с., 3H, 7- $\text{CH}_3$ ) 1,85 (br, с, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ) 3,34 - 3,44 (м, 2H,  $\text{H}^{8,8'}$ ) 3,54 - 3,63 (м, 2H,  $\text{H}^{5,5'}$ ) 5,30 (д,  $J = 5,0$  Гц, 1H, OH) 7,37 - 7,42 (м, 1H,  $\text{H}^3$ ) 7,44 - 7,49 (м, 1H,  $\text{H}^2$ ) 7,86 (д,  $J = 8,5$  Гц, 1H,  $\text{H}^4$ ) 7,93 (д,  $J = 8,5$  Гц, 1H,  $\text{H}^1$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 18,6 (с, 6- $\text{CH}_3$ ) 18,9 (с, 7- $\text{CH}_3$ ) 31,6 (д,  $J = 2,8$  Гц,  $\text{C}^8$ ) 33,5 (с,  $\text{C}^5$ ) 119,2 (д,  $J = 5,1$  Гц,  $\text{C}^1$ ) 122,3 (с,  $\text{C}^6$ ) 122,6 (с,  $\text{C}^7$ ) 122,7 (д,  $J = 14,3$  Гц,  $\text{C}^{10a}$ ) 123,1 (д,  $J = 2,8$  Гц,  $\text{C}^4$ ) 124,3 (д,  $J = 0,9$  Гц,  $\text{C}^3$ ) 124,4 (с,  $\text{C}^{4b}$ ) 125,7 (д,  $J = 1,4$  Гц,  $\text{C}^2$ ) 126,1 (д,  $J = 4,2$  Гц,  $\text{C}^{8a}$ ) 126,6 (д,  $J = 3,7$  Гц,  $\text{C}^{4a}$ ) 137,2 (д,  $J = 12,9$  Гц,  $\text{C}^9$ ) 143,2 (д,  $J = 235,4$  Гц,  $\text{C}^{10}$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -157,4 (с). Рассчитано для  $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FO})^+$ : 242,1102. Найдено: 242,1099.

**Ароматизация 245a**

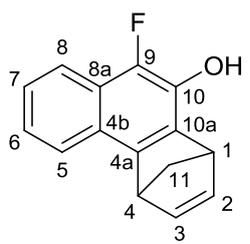
Раствор **245a** (131 мг, 0,5 ммоль) в метаноле (10 мл) кипятили с обратным холодильником с силикагелем (200 мг) в течение 27 часов. Силикагель отфильтровывали и промывали метанолом, органические растворы объединяли, затем растворитель удаляли на ротационном испарителе с получением смеси **246a** и **247a** с соотношением 1:2.

**6,7-Диметил-10-фторфенантрен-9-ол (247a)**

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2,47 (уш. с, 3H) 2,50 (уш. с, 3H) 3,34 - 3,44 (м, 2H) 5,56 (уш. с, 1H) 7,49 - 7,61 (м, 2H) 7,98 (м, 1H) 8,01 (уш. с, 1H) 8,33 (уш. с, 1H) 8,55 (м, 1H). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -157,7 (с, 1F). Рассчитано для  $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FO})^+$ : 240,0950. Найдено: 240,0941.

**Синтез 248a**

Раствор *эндо*-**240a** (0,3 ммоль) в метаноле (4 мл) кипятили с обратным холодильником с силикагелем (100 мг) в течение 10 часов. Силикагель отфильтровывали и промывали метанолом (4 мл). Органические фазы объединяли, растворитель отгоняли в вакууме с получением соответствующего продукта.

**1,4-Дигидро-1,4-метано-9-фторфенантрен-10-ол (248a)**

Выход 38 мг (56%). Желтое масло. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2,35 (м,  $J = 6,9$  Гц, 1H,  $\text{H}^{11}$ ) 2,43 (м,  $J = 6,9$  Гц, 1H,  $\text{H}^{11'}$ ) 4,39 (уш. с, 1H,  $\text{H}^4$ ) 4,46 (уш. с, 1H,  $\text{H}^1$ ) 6,88 - 6,99 (м, 2H,  $\text{H}^{2,3}$ ) 7,27 - 7,39 (м, 2H,  $\text{H}^{6,7}$ ) 7,76 - 7,92 (м, 2H,  $\text{H}^{5,8}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 47,8 (д,  $J = 3,3$  Гц,  $\text{C}^1$ ) 48,3 (с,  $\text{C}^{11}$ ) 72,4 (с,  $\text{C}^4$ ) 119,7 (д,  $J = 5,5$  Гц,  $\text{C}^8$ ) 122,9 (д,  $J = 2,2$  Гц,  $\text{C}^6$ ) 123,7 (с,  $\text{C}^5$ ) 123,8 (д,  $J = 4,4$  Гц,  $\text{C}^{4b}$ ) 125,0 (д,  $J = 2,2$  Гц,  $\text{C}^7$ ) 136,3 (д,  $J = 15,5$  Гц,  $\text{C}^{8a}$ ) 136,6 (д,  $J = 25,4$  Гц,  $\text{C}^{10}$ ) 140,5 (д,  $J = 85,1$  Гц,  $\text{C}^9$ ) 143,2 (с,  $\text{C}^2$ ) 144,0 (с,  $\text{C}^3$ ) 144,2 (с,  $\text{C}^{4a}$ ) 145,9 (д,  $J = 4,4$  Гц,  $\text{C}^{10a}$ ). Спектр

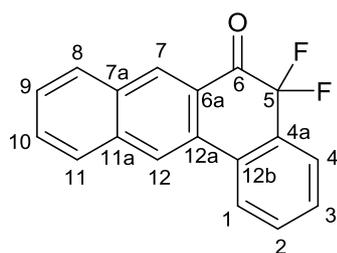
$^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -158,3 (с). Рассчитано для  $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FO})^+$ : 226,0789. Найдено: 226,0793.

### Взаимодействие 1,1-дифторнафталин-2(1H)-онов с *o*-бис(дибромметил)бензолом

#### Синтез 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-онов 249а-д

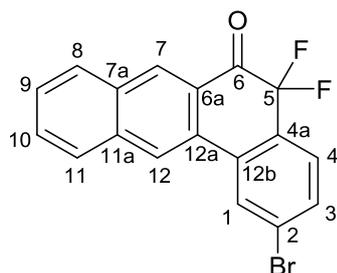
К раствору 1,1-дифторнафталин-2(1H)-она **237а-д** (1 ммоль) в безводном ДМФА (7 мл) добавляли *o*-бис(дибромметил)бензол **252** (2,5 г, 6 ммоль) и измельченный NaI (5,4 г, 60 ммоль) тремя равными порциями с интервалом 30 мин при интенсивном перемешивании при 80°C. После последней порции реакционную смесь перемешивали еще 30 мин при 80°C (Таблица 5, строка 10). Реакционную смесь остужали, прибавляли раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (15 г, 60 ммоль в 22 мл воды) и полученную смесь экстрагировали хлороформом (4 × 50 мл). Объединенную органическую фазу отделяли, промывали рассолом и сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Остаток перкалировали на силикагеле гексаном для удаления дигалогенбензоциклобутенов. Продукт смывали с силикагеля хлороформом и перекристаллизовывали из после отгонки растворителя.

#### 5,5-Дифтортетрафен-6(5H)-он (249а)



Выход 182 мг (65%). Желтые кристаллы (гексан). Т. пл. 172,6°C с разложением. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (600 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,46 – 7,52 (м, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7,53 – 7,57 (м, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7,61 – 7,66 (м, 2H,  $\text{H}^{2,10}$ ), 7,87 – 7,90 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7,90 – 7,93 (м, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 7,94 – 7,97 (м, 1H,  $\text{H}^8$ ), 8,05 – 8,09 (м, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8,31 (с, 1H,  $\text{H}^{12}$ ), 8,63 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (150 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 109,1 (т,  $J = 244,7$  Гц,  $\text{C}^5$ ), 123,6 (с,  $\text{C}^{12}$ ), 124,6 (с,  $\text{C}^1$ ), 125,9 (т,  $J = 1,6$  Гц,  $\text{C}^{12b}$ ), 127,3 (т,  $J = 4,6$  Гц,  $\text{C}^4$ ), 128,0 (с,  $\text{C}^9$ ), 128,8 (с,  $\text{C}^{11}$ ), 129,5 (с,  $\text{C}^3$ ), 129,9 (т,  $J = 23,3$  Гц,  $\text{C}^{4a}$ ), 130,2 (с,  $\text{C}_8$ ), 130,3 (с,  $\text{C}^{10}$ ), 131,2 (с,  $\text{C}^{12a}$ ), 131,6 (с,  $\text{C}^7$ ), 132,6 (т,  $J = 2,2$  Гц,  $\text{C}^2$ ), 132,67 (с,  $\text{C}^{7a}$ ), 132,68 (т,  $J = 6,1$  Гц,  $\text{C}^{6a}$ ), 137,1 (с,  $\text{C}^{11a}$ ), 186,9 (т,  $J = 26,5$  Гц,  $\text{C}^6$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -103,3 (с). Рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{O}$  (%): С, 77,14; Н, 3,60; F, 13,56. Найдено (%): С, 76,86; Н, 3,43; F, 13,58. ИК-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1719  $\nu(\text{CO})$ , 1626, 1584, 1499, 1470, 1341, 1285, 1215, 1155, 1123, 1055, 1015, 932, 893, 864, 783, 733, 669, 475. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 284$  нм (4,37),  $\lambda_{\text{max}} = 398$  нм (3,03).

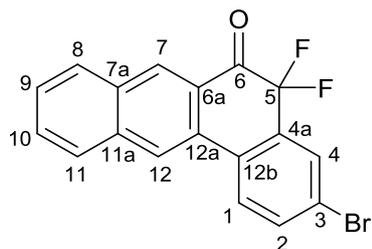
#### 2-Бром-5,5-дифтортетрафен-6(5H)-он (249б)



Выход 240 мг (67%). Желтый порошок (гексан-изопропанол 1:1). Т. пл. 325,3°C с разложением. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,53 – 7,63 (м, 2H,  $\text{H}^{3,9}$ ), 7,63 – 7,70 (м, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 7,71 – 7,78 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7,91 – 8,00 (м, 2H,  $\text{H}^{8,11}$ ), 8,05 – 8,23 (д, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8,33 (с, 1H,  $\text{H}^{12}$ ), 8,69 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 108,4 (т,  $J = 241,9$  Гц,  $\text{C}^5$ ), 124,9 (с,  $\text{C}^{12b}$ ), 125,1 (с,  $\text{C}^{12}$ ), 126,9 (т,  $J = 2,6$  Гц,  $\text{C}^{6a}$ ), 127,8 (с,  $\text{C}^9$ ), 128,0 (с,  $\text{C}^2$ ), 128,4 (с,  $\text{C}^{11}$ ), 128,6

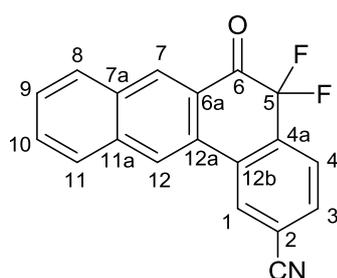
(т,  $J = 5,0$  Гц,  $C^4$ ), 128,8 (с,  $C^3$ ), 128,9 (с,  $C^{12a}$ ), 130,2 (с,  $C^8$ ), 130,5 (с,  $C^{10}$ ), 131,0 (с,  $C^1$ ), 132,2 (с,  $C^{7a}$ ), 132,3 (с,  $C^7$ ), 134,3 (т,  $J = 6,2$  Гц,  $C^{4a}$ ), 136,5 (с,  $C^{11a}$ ), 184,7 (т,  $J = 26,3$  Гц,  $C^6$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : -103,0 (с). Рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{BrF}_2\text{O}$  (%): С, 60,19; Н, 2,53; Вр, 22,25; F, 10,58. Найдено (%): С, 60,12; Н, 2,52; Вр, 22,65; F, 10,78. ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1711  $\nu(\text{CO})$ , 1620, 1592, 1482, 1443, 1383, 1338, 1288, 1255, 1227, 1156, 1119, 1084, 1042, 1012, 956, 929, 895, 872, 823, 790, 757, 647, 624, 571, 526, 467. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 285$  нм (4,83),  $\lambda_{\text{max}} = 395$  нм (3,48).

### 3-Бром-5,5-дифтортетрафен-6(5H)-он (249в)



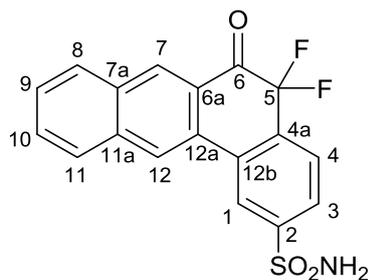
Выход 226 мг (63%). Желтый порошок (градиентная колоночная хроматография, силикагель, гексан-хлороформ 20:1 – 1:1), разлагается без плавления. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,55 – 7,62 (м, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7,63 – 7,71 (м, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 7,72 – 7,79 (м, 1H,  $\text{H}^1$ ), 7,85 – 8,04 (м, 4H,  $\text{H}^{2,4,8,11}$ ), 8,27 (с, 1H,  $\text{H}^{12}$ ), 8,63 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 108,0 (т,  $J = 245,7$  Гц,  $C^5$ ), 123,3 (т,  $J = 1,5$  Гц,  $C^{12b}$ ), 123,5 (с,  $C^{12}$ ), 125,4 (т,  $J = 1,7$  Гц,  $C^{6a}$ ), 126,0 (с,  $C^9$ ), 128,1 (с,  $C^{11}$ ), 128,6 (с,  $C^8$ ), 130,0 (с,  $C^{12a}$ ), 130,1 (с,  $C^3$ ), 130,1 – 130,2 (три перекрывающихся синглета,  $C^{2,4,10}$ ), 130,3 (с,  $C^1$ ), 131,7 (с,  $C^7$ ), 132,6 (с,  $C^{7a}$ ), 135,5 (т,  $J = 2,1$  Гц,  $C^{4a}$ ), 136,8 (с,  $C^{11a}$ ), 185,8 (т,  $J = 26,0$  Гц,  $C^6$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -103,5 (с). Рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{BrF}_2\text{O}$  (%): С, 60,19; Н, 2,53; Вр, 22,25; F, 10,58. Найдено (%): С, 60,02; Н, 2,57; Вр, 22,43; F, 10,77. ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1703  $\nu(\text{CO})$ , 1621, 1592, 1492, 1443, 1291, 1263, 1235, 1156, 1116, 1087, 1046, 1014, 907, 864, 833, 781, 744, 472. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 289$  нм (4,80),  $\lambda_{\text{max}} = 402$  нм (3,49).

### 5,5-Дифтор-2-цианотетрафен-6(5H)-он (249г)



Выход 165 мг (54%). Желтый порошок (гексан-хлороформ 1:1). Т. пл. 263,4°C с разложением. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 7,65 – 7,73 (м, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7,75 – 7,83 (м, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 7,97 – 8,05 (м, 2H,  $\text{H}^{8,11}$ ), 8,05 – 8,11 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ), 8,19 – 8,25 (м, 1H,  $\text{H}^3$ ), 8,76 (с, 1H,  $\text{H}^{12}$ ), 8,93 (с, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8,99 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 107,8 (т,  $J = 243,5$  Гц,  $C^5$ ), 115,6 (с,  $C^2$ ), 117,9 (с, CN), 124,8 (с,  $C^{6a}$ ), 125,5 (с,  $C^{12}$ ), 127,5 (т,  $J = 4,6$  Гц,  $C^4$ ), 128,5 (с,  $C^{12b}$ ), 128,6 (с,  $C^1$ ), 128,8 (с,  $C^9$ ), 129,3 (с,  $C^{11}$ ), 130,3 (с,  $C^8$ ), 130,7 (с,  $C^{10}$ ), 131,1 (с,  $C^3$ ), 132,3 (с,  $C^{12a}$ ), 132,6 (с,  $C^7$ ), 133,1 (с,  $C^{7a}$ ), 133,4 (т,  $J = 6,1$  Гц,  $C^{4a}$ ), 136,4 (с,  $C^{11a}$ ), 184,1 (т,  $J = 25,7$  Гц,  $C^6$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : -101,8 (с). Рассчитано для  $(\text{C}_{19}\text{H}_9\text{F}_2\text{NO})^+$ : 305,0647. Найдено: 305,0642. ИК-спектр ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2235  $\nu(\text{CN})$ , 1703  $\nu(\text{CO})$ , 1621, 1593, 1568, 1443, 1298, 1263, 1156, 1118, 1039, 1004, 937, 905, 829, 782, 757, 473. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 285$  нм (4,70),  $\lambda_{\text{max}} = 398$  нм (3,46).

## 2-Сульфамонил-5,5-дифтортетрафен-6(5H)-он (249д)



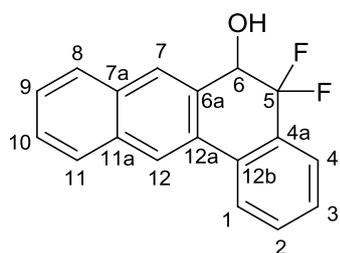
Выход 180 мг (50%). Оранжевый порошок разлагается без плавления (хлороформ-этилацетат 1:1). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 6,90 (уш. с,  $\text{NH}_2$ ), 7,67 - 7,75 (м, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7,75 - 7,83 (м, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 8,07 - 8,12 (м, 2H,  $\text{H}^{8,11}$ ), 8,18 - 8,26 (м, 2H,  $\text{H}^{3,4}$ ), 8,75 (с, 1H,  $\text{H}^{12}$ ), 8,79 (с, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8,84 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц, ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ : 107,9 (т,  $J = 243,8$  Гц,  $\text{C}^5$ ), 122,1 (с,  $\text{C}^{12}$ ), 124,3 (с,  $\text{C}^1$ ), 125,0 (т,  $J = 1,9$  Гц,  $\text{C}^{12b}$ ), 126,1 (с,  $\text{C}^3$ ), 127,3 (т,  $J = 4,8$  Гц,  $\text{C}^4$ ), 128,1 (с,  $\text{C}^9$ ), 128,5 (с,  $\text{C}^{11}$ ), 129,1 (с,  $\text{C}^{12a}$ ), 129,7 (с,  $\text{C}^8$ ), 130,1 (с,  $\text{C}^{10}$ ), 130,8 (с,  $\text{C}^7$ ), 132,0 (т,  $J = 23,5$  Гц,  $\text{C}^{4a}$ ), 132,4 (с,  $\text{C}^{7a}$ ), 133,2 (т,  $J = 5,8$  Гц,  $\text{C}^{6a}$ ), 136,6 (с,  $\text{C}^{11a}$ ), 147,9 (с,  $\text{C}^2$ ), 184,5 (т,  $J = 26,0$  Гц,  $\text{C}^6$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц, ацетон- $d_6$ ),  $\delta$ : -101,2 (с). Рассчитано для  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{NO}_3\text{S}$  (%): С, 60,16; Н, 3,09; N, 3,90; F, 10,57; S, 8,92. Найдено (%): С, 60,55; Н, 3,08; N, 3,76; F, 10,64; S, 8,84. ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3371  $\nu(\text{NH})$ , 3269  $\nu(\text{NH})$ , 1719  $\nu(\text{CO})$ , 1622, 1574, 1445, 1387, 1318, 1262, 1163, 1121, 1054, 1022, 996, 932, 894, 821, 752, 655, 597, 472. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 286$  нм (4,35),  $\lambda_{\text{max}} = 396$  нм (3,18).

### Восстановление и модификация 5,5-дифтортетрафен-6(5H)-онов

#### Восстановление **249a** с помощью $\text{NaBH}_4$

К раствору **249a** (100 мг, 0,36 ммоль) в изопропанол (40 мл) добавляли  $\text{NaBH}_4$  (27 мг, 0,71 ммоль). Полученную смесь перемешивали при 25°C в течение 24 часов, растворитель удаляли на ротационном испарителе. Остаток растворяли в смеси  $\text{Et}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, 20 мл) и добавляли разбавленную водную  $\text{HCl}$  до достижения pH водной фазы ~3. Смесь экстрагировали  $\text{Et}_2\text{O}$  (3  $\times$  10 мл), объединенную органическую фазу промывали водой и сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель отгоняли и остаток затем перекристаллизовывали из смеси гексан-хлороформ (1:1), получая **253**.

#### 5,6-Дигидро-5,5-дифтортетрафен-6-ол (**253**)



Выход 82 мг (80%). Желтые кристаллы. Т. пл. 145,1°C с разложением. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ : 4,34 (д,  $J = 6,2$  Гц, 1H, OH), 5,15 (дт,  $J = 16,3, 5,7$  Гц, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7,47 - 7,57 (м, 3H,  $\text{H}^{2,3,9}$ ), 7,62 - 7,69 (м, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 7,79 - 7,83 (м, 1H,  $\text{H}^{11}$ ), 7,88 - 7,99 (м, 2H,  $\text{H}^{1,4}$ ), 8,07 - 8,15 (м, 2H,  $\text{H}^{8,12}$ ), 8,39 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ : 71,4 (дд,  $J = 27,7$  Гц,  $\text{C}^6$ ), 120,2 (дд,  $J = 242,8$  Гц,  $\text{C}^5$ ), 124,8 (с,  $\text{C}^{12}$ ), 125,4 - 125,8 (м,  $\text{C}^{1,4}$ ), 127,8 (с,  $\text{C}^9$ ), 127,9 (с,  $\text{C}^{11}$ ), 128,0 (с,  $\text{C}^8$ ), 128,8 (с,  $\text{C}^{10}$ ), 129,3 (с,  $\text{C}^3$ ), 129,8 (с,  $\text{C}^7$ ), 130,2 (с,  $\text{C}^{12a}$ ), 130,7 (т,  $J = 23,3$  Гц,  $\text{C}^{4a}$ ), 132,9 (с,  $\text{C}^2$ ), 133,2 (т,  $J = 3,9$  Гц,  $\text{C}^{6a}$ ), 134,1 (с,  $\text{C}^{7a}$ ), 134,5 (с,  $\text{C}^{11a}$ ), 134,8 (т,  $J = 5,4$  Гц,  $\text{C}^{12b}$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ : -115,7 - -111,5 (ABX-система, 2F, диастереотопные). Рассчитано для  $(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O})^+$ : 282,0851. Найдено: 282,0850. ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3587, 3319, 3225, 3051, 1442, 1282, 1232, 1201, 1165, 1130, 1107, 1059, 980, 887, 810, 763, 476. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 267$  нм (4,27),  $\lambda_{\text{max}} = 298$  нм (3,86).

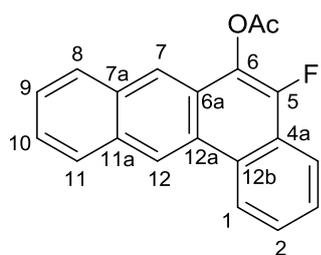
*Ароматизация 249a-d*

**Восстановление дитионитом натрия:** К раствору  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в дегазированной смеси  $\text{H}_2\text{O}$  (2 мл) и *i*-PrOH или MeCN (2 мл) добавляли раствор **249a-d** (0,5 ммоль) в 4 мл органического растворителя (см. Таблица 6) в атмосфере аргона. Смесь интенсивно перемешивали при 25°C в течение заданного времени и органическую фазу анализировали с помощью  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии.

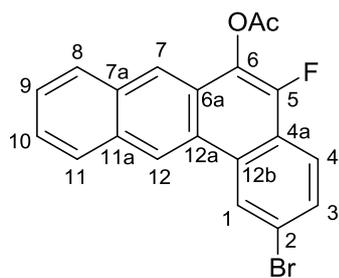
**Восстановление ФАСК:** дегазированную смесь **249a-d** (0,5 ммоль) и формамидинсульфиновой кислоты в безводном ДМФА (10 мл) перемешивали в атмосфере аргона (см. Таблица 6) и анализировали с помощью  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопии.

*Ацилирование 250a,b*

Неочищенный раствор **250a,b** в ДМФА, полученный путем восстановления **249a,b** с помощью ФАСК, охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. К смеси прибавляли  $\text{NEt}_3$  (350  $\mu\text{l}$ , 2,5 ммоль, 5 экв.) и DMAP (61 мг, 0,5 ммоль, 1 экв.), перемешивали на ледяной бане в течение 30 мин. При 0°C к смеси по каплям прибавляли  $\text{AcCl}$  (180  $\mu\text{l}$ , 2,5 ммоль, 5 экв.), после чего смесь нагревалась до комнатной температуры. Реакционную смесь перемешивали при 25°C в течение 20 часов. После этого добавляли 5 мл 1 М  $\text{HCl}$  водн. и смесь экстрагировали толуолом (2  $\times$  20 мл). Органическую фазу промывали водой, насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и рассолом. После осушения органической фазы над  $\text{MgSO}_4$  растворитель отгоняли в вакууме, продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле.

**5-Фтортетрафен-6-ил ацетат (254a)**

Выход 87 мг (57%). Желтые кристаллы (хлороформ). Т. пл. 167,6-167,7°C. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 2,61 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,47 - 7,57 (м, 2H,  $\text{H}^{8,9}$ ), 7,58 - 7,70 (м, 2H,  $\text{H}^{10,11}$ ), 7,93 - 8,04 (м, 2H,  $\text{H}^{2,3}$ ), 8,05 - 8,15 (м, 1H,  $\text{H}^1$ ), 8,28 (с, 1H,  $\text{H}^{12}$ ), 8,59 - 8,70 (м, 1H,  $\text{H}^4$ ), 8,97 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : 20,4 (с,  $\text{CH}_3$ ), 120,3 (д,  $J = 8,4$  Гц,  $\text{C}^4$ ), 120,9 (д,  $J = 6,1$  Гц,  $\text{C}^7$ ), 122,9 (с,  $\text{C}^{12}$ ), 123,4 (д,  $J = 17,9$  Гц,  $\text{C}^{4a}$ ), 123,8 (д,  $J = 2,2$  Гц,  $\text{C}^2$ ), 124,8 (с,  $\text{C}^{12b}$ ), 126,0 (с,  $\text{C}^{12a}$ ), 126,5 (с,  $\text{C}^1$ ), 127,0 (с,  $\text{C}^3$ ), 127,7 (с,  $\text{C}^9$ ), 128,3 (с,  $\text{C}^{11}$ ), 128,4 (с,  $\text{C}^8$ ), 128,5 (с,  $\text{C}^{10}$ ), 128,5 (м,  $\text{C}^6$ ), 129,5 (д,  $J = 5,3$  Гц,  $\text{C}^{6a}$ ), 131,4 (с,  $\text{C}^{7a}$ ), 131,8 (с,  $\text{C}^{10a}$ ), 146,6 (д,  $J = 252,5$  Гц,  $\text{C}^5$ ), 168,4 (с,  $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ ),  $\delta$ : -142,3 (с). Рассчитано для  $(\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{FO}_2)^+$ : 304,0894. Найдено: 304,0892. ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1762  $\nu(\text{CO})$ , 1656, 1374, 1332, 1278, 1210, 1145, 1101, 1039, 874, 753, 467. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 349$  нм (3,76),  $\lambda_{\text{max}} = 357$  нм (3,72),  $\lambda_{\text{max}} = 388$  нм (3,05).

**2-Бром-5-фтортетрафен-6-ил ацетат (2546)**

Выход 64 мг (35%). Коричневые кристаллы (гексан-хлороформ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 2,64 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7,64 - 7,73 (м, 2H,  $\text{H}^{8,9}$ ), 7,91 - 8,07 (м, 2H,  $\text{H}^{3,4}$ ), 8,18 - 8,30 (м, 2H,  $\text{H}^{10,11}$ ), 8,60 (с, 1H,  $\text{H}^{12}$ ), 9,29 (с, 1H,  $\text{H}^1$ ), 9,63 (с, 1H,  $\text{H}^7$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 20,4 (с,  $\text{CH}_3$ ), 120,4 (д,  $J = 8,4$  Гц,  $\text{C}^4$ ), 122,1 - 122,5 (м,  $\text{C}^{2,4a}$ ) 123,0 (д,  $J = 5,5$  Гц,  $\text{C}^1$ ) 123,7 (с,  $\text{C}_3$ ) 124,9 (м,  $\text{C}^{12a,b}$ ) 126,4 (с,  $\text{C}^9$ ) 126,7 (с,  $\text{C}^{11}$ ) 127,3 (с,  $\text{C}^8$ ) 127,7 (с,  $\text{C}^{10}$ ) 128,6 (с,  $\text{C}^{12}$ ) 128,9 (д,  $J = 12,5$  Гц,  $\text{C}^6$ ) 131,1 (с,  $\text{C}^7$ ) 131,2 (д,  $J = 4,8$  Гц,  $\text{C}^{6a}$ ) 131,5 (с,  $\text{C}^{7a}$ ) 132,1 (с,  $\text{C}^{11a}$ ) 146,2 (д,  $J = 252,4$  Гц,  $\text{C}^5$ ) 168,2 (с,  $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр  $^{19}\text{F}$  ЯМР (282 МГц, ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : -142,4 (с). Рассчитано для  $(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{BrFO}_2)^+$ : 381,9999. Найдено: 381,9988. ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1770  $\nu(\text{CO})$ , 1654, 1376, 1330, 1195, 1149, 1108, 1084, 1033, 869, 808, 752, 467. УФ-спектр ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 340$  нм (5,80),  $\lambda_{\text{max}} = 355$  нм (5,73),  $\lambda_{\text{max}} = 393$  нм (5,04).

## 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  $\Omega$  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 *o*-хинодиметаном. Предложены два эффективных метода ароматизации первичных аддуктов циклоприсоединения, обеспечивающих полную конверсию исходного аддукта. Обнаружено, что *O*-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), полученные для 5-фтортетрафен-6-ил ацетатов методом УФ-спектроскопии, позволяют рассматривать замещенные тетрафены в качестве потенциальных полупроводниковых материалов.

## Список литературы

1. Diao, Y., Tee, B.C-K., Giri, G., Xu, J., Kim, D.H., Becerril, H.A., Stoltenberg, R.M., Lee, T.H., Xue, G., Mannsfeld, S.C.B., Bao, Z. Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains // *Nat. Mater.* - 2013. - V. 12. - № 7. - P. 665–671.
2. Sowade, E., Mitra, K.Y., Ramon, E., Martinez-Domingo, C., Villani, F., Loffredo, F., Gomes, H.L., Baumann, R.R. Up-scaling of the manufacturing of all-inkjet-printed organic thin-film transistors: device performance and manufacturing yield of transistor arrays // *Org. Electron.* - 2016. - V. 30. - P. 237–246.
3. Facchetti A. Made to order // *Nat. Mater.* - 2013. - V. 12 - № 7. P. 598–600.
4. Lucas, B., Trigaud, T., Videlot-Ackermann, C. Organic transistors and phototransistors based on small molecules // *Polym. Int.* - 2012. - V. 61. - № 3. - P. 374–389.
5. Braga, D., Horowitz, G. High-performance organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* - 2009. - V. 21. - № 14–15. - P. 1473–1486.
6. Takeya, J., Yamagishi, M., Tominari, Y., Hirahara, R., Nakazawa, Y. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels // *Appl. Phys. Lett.* - 2007. - V. 90 - № 10. - P. 102120.
7. Berger, R., Resnati, G., Metrangolo, P., Weber, E., Hulliger, J. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties // *Chem. Soc. Rev.* - 2011. - V. 40. - № 7. - P. 3496–3508.
8. Babudri, F., Farinola, G.M., Naso, F., Ragni, R. Fluorinated organic materials for electronic and optoelectronic applications: the role of the fluorine atom // *Chem. Commun.* - 2007. - № 10. - P. 1003–1022.
9. Fuchibe, K., Shigeno, K., Zhao, N., Aihara, H., Akisaka, R., Morikawa, T., Fujita, T., Yamakawa, K., Shimada, T., Ichikawa, J. Pinpoint-fluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (F-PAHs): syntheses of difluorinated subfamily and their properties // *J. Fluor. Chem.* - 2017. - V. 203. - P. 173–184.
10. Zhang, Q., Kelly, M.A., Bauer, N., You, W. The curious case of fluorination of conjugated polymers for solar cells // *Acc. Chem. Res.* - 2017. - V. 50. - № 9. - P. 2401–2409.
11. Rice, J.E., Cai, Z.W. An intramolecular arene-triflate coupling reaction for the regiospecific synthesis of substituted benzofluoranthenes // *J. Org. Chem.* - 1993. - V. 58. - № 6. - P. 1415–1424.
12. Tang, X.-Q., Harvey, R.G. A convenient synthesis of benzo[s]picene // *J. Org. Chem.* - 1995. - V. 60. - № 11. - P. 3568–3568.
13. Zhang, F.-J., Cortez, C., Harvey, R.G. New synthetic approaches to polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic oxidized metabolites: derivatives of benzo[s]picene, benzo[*rst*]pentaphene, and dibenzo[*b,def*]chrysene // *J. Org. Chem.* - 2000. - V. 65. - № 13. - P. 3952–

3960.

14. Wegner, H.A., Scott, L.T., de Meijere, A.A. New Suzuki–Heck-type coupling cascade: indeno[1,2,3]-annulation of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Org. Chem.* - 2003. - V. 68. - № 3. - P. 883–887.

15. Reisch, H.A., Bratcher, M.S., Scott, L.T. Imposing curvature on a polyarene by intramolecular palladium-catalyzed arylation reactions: a simple synthesis of dibenzo[*a,g*]corannulene // *Org. Lett.* - 2000. - V. 2. - № 10. - P. 1427–1430.

16. Wang, L., Shevlin, P.B. Palladium-mediated formation of bowl-shaped PAHs: synthesis of *as*-Indaceno[3,2,1,8,7,6,-*pqrstuv*]picenes // *Org. Lett.* - 2000. - V. 2. - № 23. - P. 3703–3705.

17. Harvey, R.G., Dai, W., Zhang, J.-T., Cortez, C. Synthesis of potentially carcinogenic higher oxidized metabolites of dibenz[*a,j*]anthracene and benzo[*c*]chrysene // *J. Org. Chem.* - 1998. - V. 63. - № 23. - P. 8118–8124.

18. Peña, D. Perez, D., Guitian, E., Castedo, L. Synthesis of hexabenzotriphenylene and other strained polycyclic aromatic hydrocarbons by palladium-catalyzed cyclootrimerization of arynes // *Org. Lett.* - 1999. - V. 1. - № 10. - P. 1555–1557.

19. Peña, D. Perez, D., Guitian, E., Castedo, L. Selective palladium-catalyzed cocyclootrimerization of arynes with dimethyl acetylenedicarboxylate: a versatile method for the synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Org. Chem.* - 2000. - V. 65. - № 21. - P. 6944–6950.

20. Diels, O., Alder, K. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe // *Justus Liebig's Ann. der Chemie.* - 1928. - V. 460. - № 1. - P. 98–122.

21. Duret, G., Le Fouler, V., Bisseret, P., Bizet, V., Blanchard, N. Diels–Alder and formal Diels–Alder cycloaddition reactions of ynamines and ynamides // *Eur. J. Org. Chem.* - 2017. - № 46. - P. 6816–6830.

22. Hou, I.C.-Y., Hu, Y., Narita, A., Mullen, K. Diels–Alder polymerization: a versatile synthetic method toward functional polyphenylenes, ladder polymers and graphene nanoribbons // *Polym. J.* - 2018. - V. 50. - № 1. - P. 3–20.

23. Nicolaou, K.C., Snyder, S.A., Montagnon, T., Vassilikogiannakis, G. The Diels–Alder reaction in total synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - V. 41. - № 10. - P. 1668–1698.

24. Bouchez, L.C, Rusch, M., Larraufie, M.-H. Diels–Alder cycloaddition in medicinal chemistry // *Curr. Org. Chem.* - 2016. - V. 20. - № 22. - P. 2358–2378.

25. Png, Z.M., Zeng, H., Ye, Q., Xu, J. Inverse electron-demand Diels–Alder reactions: principles and applications // *Chem. Asian J.* - 2017. - V. 12. - № 17. - P. 2142–2159.

26. Lam, Y., Stanway, S., Gouverneur, V. Recent progress in the use of fluoroorganic compounds in pericyclic reactions // *Tetrahedron.* - 2009. - V. 65. - № 48. - P. 9905–9933.

27. 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-BF<sub>4</sub>: toward “dry” processes // *Eur. J. Org. Chem.* - 2017. - V. 2017. - № 17. - P. 2469–2474.

28. Zaikin, P.A., Dyan, O.T., Fadeev, D.S., Gatilov, Y.V., Borodkin, G.I. 1,1-Difluoronaphthalene-2(1*H*)-ones in Diels-Alder reaction // *J. Fluor. Chem.* - 2017. - V. 199. - P. 20–29.

29. Dyan, O.T., Zaikin, P.A., Fadeev, D.S., Gatilov, Y.V., Borodkin, G.I. 1,1-Difluoronaphthalen-2(1*H*)-ones as building blocks for fluorinated tetraphenes // *J. Fluor. Chem.* - 2018. - V. 210. - № 2010. - P. 88–93.

30. Harvey, R. Advances in the synthesis of polycyclic aromatic compounds // *Curr. Org. Chem.* - 2004. V. 8. - № 4. - P. 303–323.

31. Bendikov, M., Wudl, F., Perepichka, D.F. Tetrathiafulvalenes, oligoacenes and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics // *Chem. Rev.* - 2004. - V. 104. - № 11. - P. 4891–4946.

32. Anthony, J.E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics // *Chem. Rev.* - 2006. V. 106. - № 12. - P. 5028–5048.

33. Anthony, J.E. The larger acenes: versatile organic semiconductors // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. V. 47. - № 3. - P. 452–483.

34. Zade, S.S., Bendikov, M. Heptacene and beyond: the longest characterized acenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2010. - V. 49. - № 24. - P. 4012–4015.

35. Suresh, C.H., Gadre, S.R. Clar's aromatic sextet theory revisited via molecular electrostatic potential topography // *J. Org. Chem.* - 1999. - V. 64. - № 7. - P. 2505–2512.

36. Pérez, D., Peña, D., Guitián, E. Aryne cycloaddition reactions in the synthesis of large polycyclic aromatic compounds // *Eur. J. Org. Chem.* - 2013. - V. 2013. - № 27. - P. 5981–6013.

37. Fuchibe, K., Jyono, H., Fujiwara, M., Kudo, T., Yokota, M., Ichikawa, J. Domino Friedel-Crafts-type cyclizations of difluoroalkenes promoted by the  $\alpha$ -cation-stabilizing effect of fluorine: an efficient method for synthesizing angular PAHs // *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17. - № 43. - P. 12175–12185.

38. Zhang, L., Cao, Y., Colella, N.S., Liang, Y., Bredas, J.-L., Houk, K.N., Briseno, A.L. Unconventional, chemically stable, and soluble two-dimensional angular polycyclic aromatic hydrocarbons: from molecular design to device applications // *Acc. Chem. Res.* - 2015. - V. 48. - № 3. - P. 500–509.

39. Fan, X.-L., Wang, X.-Q., Li, H.-D. Structural and electronic properties of linear and angular polycyclic aromatic hydrocarbons // *Phys. Lett. A.* - 2014. - V. 378. - № 20. - P. 1379–1382.

40. Chen, H., Chao, I. Effect of perfluorination on the charge-transport properties of organic semiconductors: density functional theory study of perfluorinated pentacene and sexithiophene // *Chem. Phys. Lett.* - 2005. - V. 401. - № 4–6. - P. 539–545.

41. Glowatzki, H., Heimel, G., Vollmer, A., Wong, S.L., Chen, W., Wee, A.T.S, Rabe, J.P., Koch, N. Impact of fluorination on initial growth and stability of pentacene on Cu(111) // *J. Phys. Chem. C*. - 2012. - V. 116. - № 14. - P. 7726–7734.
42. Koch, N., Vollmer, A., Duhm, S., Sakamoto, Y., Suzuki, T. The effect of fluorination on pentacene/gold interface energetics and charge reorganization energy // *Adv. Mater.* - 2007. - V. 19. - № 1. - P. 112–116.
43. Katz, H.E., Lovinger, J., Johnson, J., Kloc, C., Siegrist, T., Li, W., Lin, Y.-Y., Dodabalapur, A. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility // *Nature*. - 2000. - V. 404. - № 6777. - P. 478–481.
44. Swartz, C.R., Parkin, S.R., Bullock, J.E., Anthony, J.E., Mayer, A.C., Malliaras, G. Synthesis and characterization of electron-deficient pentacenes // *Org. Lett.* - 2005. - V. 7. - № 15. - P. 3163–3166.
45. Chen, H.-Z., Shi, M.-M., Aernouts, T., Wang, M., Borghs, G., Heremans, P. A novel organic n-type material: fluorinated perylene diimide // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. - 2005. - V. 87. - № 1–4. - P. 521–527.
46. Delgado, M.C.R., Pigg, K.R., da Silva Filho, D.A., Gruhn, N.E., Sakamoto, Y., Suzuki, T., Osuna, R.M., Casado, J., Hernandez, V., Navarrete, J.T.L., Martinelli, N.G., Cornil, J., Sanchez-Carrera, R.S., Coropceanu, V., Bredas, J.-L. Impact of perfluorination on the charge-transport parameters of oligoacene crystals // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. - V. 131. - № 4. - P. 1502–1512.
47. Sakamoto, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Gao, Y., Fukai, Y., Inoue, Y., Sato, F., Tokito, S. Perfluoropentacene: high-performance p–n junctions and complementary circuits with pentacene // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126. - № 26. - P. 8138–8140.
48. Di Donato, E., Fornari, R.P., Di Motta, S., Li, Y., Wang, Z., Negri, F. n-Type charge transport and mobility of fluorinated perylene bisimide semiconductors // *J. Phys. Chem. B*. - 2010. - V. 114. - № 16. - P. 5327–5334.
49. Wittig, G., Pohmer, L. Über das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol // *Chem. Ber.* - 1956. - V. 89. - № 5. - P. 1334–1351.
50. Kitamura, C., Abe, Y., Kawatsuki, N., Yoneda, A., Asada, K., Kobayashi, T., Naito, H. Influence of alkyl chain length on the solid-state packing and fluorescence of 1,4,5,8-tetra(alkyl)anthracenes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 2007. - V. 474. - № 1. - P. 119–135.
51. Kitamura, C., Matsumoto, C., Kawatsuki, N., Yoneda, A., Asada, K., Kobayashi, T., Naito, H. Study on facile synthesis, crystal structure, and solid-state fluorescence of dicyclohexane-annelated anthracene // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* - 2008. - V. 81. - № 6. - P. 754–756.
52. Kitamura, T., Yamane, M., Inoue, K., Todaka, M., Fukatsu, N., Meng, Z., Fujiwara, Y. A new and efficient hypervalent iodine–benzyne precursor, (phenyl)[o-(trimethylsilyl)phenyl]iodonium triflate: generation, trapping reaction, and nature of benzyne // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - V. 121. - №

50. - P. 11674–11679.

53. Chan, S.-H., Yick, C.-Y., Wong, H.N.. 5,6-Bis(trimethylsilyl)benzo[*c*]furan: an isolable versatile building block for linear polycyclic aromatic compounds // *Tetrahedron*. - 2002. - V. 58. - № 46. - P. 9413–9422.

54. Hayes, M.E., Shinokubo, H., Danheiser, R.L. Intramolecular [4+2] cycloadditions of benzyne with conjugated enynes, arenynes, and dienes // *Org. Lett.* - 2005. - V. 7. - № 18. - P. 3917–3920.

55. Chen, Z., Müller, P., Swager, T.M. Syntheses of soluble,  $\pi$ -stacking tetracene derivatives // *Org. Lett.* - 2006. - V. 8. - № 2. - P. 273–276.

56. Kitamura, C., Tsukuda, H., Yoneda, A., Kawase, T., Kobayashi, T., Naito, H. 1,4,7,10-tetraisoalkyltetracenes: tuning of solid-state optical properties and fluorescence quantum yields by peripheral modulation // *Eur. J. Org. Chem.* - 2010. - № 16. - P. 3033–3040.

57. Bula, R.P., Oppel, I.M., Bettinger, H.F. Thermal generation of pentacenes from soluble 6,13-dihydro-6,13-ethenopentacene precursors by a Diels-Alder-retro-Diels-Alder sequence with 3,6-disubstituted tetrazines // *J. Org. Chem.* - 2012. - V. 77. - № 7. - P. 3538–3542.

58. Haneda, H., Eda, S., Aratani, M., Hamura, T. Dibromoisobenzofuran as a formal equivalent of didehydroisobenzofuran: reactive platform for expeditious assembly of polycycles // *Org. Lett.* - 2014. - V. 16. - № 1. - P. 286–289.

59. Mondal, R., Shah, B.K., Neckers, D.C. Photogeneration of heptacene in a polymer matrix // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - № 30. - P. 9612–9613.

60. Mondal, R., Adhikari, R.M., Shah, B.K., Neckers, D.C. Revisiting the stability of hexacenes // *Org. Lett.* - 2007. - V. 9. - № 13. - P. 2505–2508.

61. Chun, D., Cheng, Y., Wudl, F. The most stable and fully characterized functionalized heptacene // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - V. 47. - № 44. - P. 8380–8385.

62. Sauer, J., Heinrichs, G. Kinetik und umsetzungen von 1.2.4.5-tetrazinen mit winkelgespannten und elektronenreichen doppelbindungen // *Tetrahedron Lett.* - 1966. - V. 7. - № 41. - P. 4979–4984.

63. Suh, S.-E., Barros, S.A., Chenoweth, D.M. Triple aryne-tetrazine reaction enabling rapid access to a new class of polyaromatic heterocycles. // *Chem. Sci.* - 2015. - V. 6. - P. 5128–5132.

64. Duong, H.M., Bendikov, M., Steiger, D., Zhang, Q., Sonmez, G., Yamada, J., Wudl, F. Efficient synthesis of a novel, twisted and stable, electroluminescent “twistacene” // *Org. Lett.* - 2003. - V. 5. - № 23. - P. 4433–4436.

65. Rodríguez-Lojo, D., Pena, D., Perez, D., Guitian, E. Aryne-mediated syntheses of structurally related acene derivatives. // *Org. Biomol. Chem.* - 2010. - V. 8. - № 15. - P. 3386–3388.

66. Criado, A., Pena, D., Cobas, A., Guitian, E. Domino Diels-Alder cycloadditions of arynes:

- new approach to elusive perylene derivatives // *Chem. Eur. J.* - 2010. - V. 16. - № 32. - P. 9736–9740.
67. Paraskar, A.S., Reddy, A.R., Patra, A., Wijsboom, Y.H., Gidron, O., Shimon, L.J.W., Leitun, G., Bendikov, M. Rubrenes: planar and twisted. // *Chemistry.* - 2008. - V. 14. - № 34. - P. 10639–10647.
68. Kitamura, C., Ohara, T., Yoneda, A., Kawase, T., Kobayashi, T., Naito, H. Synthesis and solid-state optical properties of 2,3-dialkyl- and 2,3,8,9-tetraalkyltetracenes // *Chem. Lett.* - 2011. - V. 40. - № 1. - P. 58–59.
69. Watanabe, M., Chao, T.-H., Chien, C.-T., Liu, S.-W., Chang, Y.J., Chen, K.-Y., Chow, T.J. 2-Halo-substituted tetracenes: their generation and single crystal OFET characteristics // *Tetrahedron Lett.* - 2012. - V. 53. - № 18. - P. 2284–2287.
70. Bénard, C.P., Geng, Z., Matthew, A.H., VanCrey, K., Fallis, A.G. Double Diels–Alder strategies to soluble 2,9- and 2,9,6,13-tetraethynylpentacenes, photolytic [4+4] cycloadditions, and pentacene crystal packing // *J. Org. Chem.* - 2007. - V. 72. - № 19. - P. 7229–7236.
71. Tang, M.L., Okamoto, T., Bao, Z. High-performance organic semiconductors: asymmetric linear acenes containing sulphur // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - № 50. - P. 16002–16003.
72. Liu, Y.Y., Song, C.-L., Zeng, W.-J., Zhou, K.-G., Shi, Z.-F., Ma, C.-B., Yang, F., Gong, X. High and balanced hole and electron mobilities from ambipolar thin-film transistors based on nitrogen-containing oligoacenes // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - V. 132. - № 46. - P. 16349–16351.
73. Song, C.L., Ma, C.-B., Yang, F., Zeng, W.-J., Zhang, H.-L., Gong, X. Synthesis of tetrachloro-azapentacene as an ambipolar organic semiconductor with high and balanced carrier mobilities // *Org. Lett.* - 2011. - V. 13. - № 11. - P. 2880–2883.
74. Miao, Q. N-Heteropentacenes and N-heteropentacenequinones: from molecules to semiconductors // *Synlett.* - 2012. - V. 23 - № 3. - P. 326–336.
75. Li, J., Jiao, C., Huang, K.-W., Wu, J. Lateral extension of  $\pi$  conjugation along the bay regions of bisanthene through a Diels-Alder cycloaddition reaction // *Chem. Eur. J.* - 2011. - V. 17. - № 51. - P. 14672–14680.
76. Chen K.-Y., Hsieh, H.-H., Wu, C.-C., Hwang, J.-J., Chow, T.J. A new type of soluble pentacene precursor for organic thin-film transistors // *Chem. Commun.* - 2007. - № 10. - P. 1065–1067.
77. Chuang, T., Hsieh, H.-H., Chen, C.-K., Wu, C.-C., Lin, C.-C., Chou, P.-T., Chao, T.-H., Chow, T.J. Photogeneration and thermal generation of pentacene from soluble precursors for OTFT applications // *Org. Lett.* - 2008. - V. 10. - № 13. - P. 2869–2872.
78. Saïdi-Besbes, S., Grelet, É., Bock, H. Soluble and liquid-crystalline ovalenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2006. - V. 45. - № 11. - P. 1783–1786.
79. Li J., Chang, J.-J., Tan, H.-S., Jiang, H., Chen, X., Chen, Z., Zhang, J., Wu, J. Disc-like 7,14-dicyano-ovalene-3,4:10,11-bis(dicarboximide) as a solution-processible n-type semiconductor for air stable field-effect transistors // *Chem. Sci.* - 2012. - V. 3. - № 3. - P. 846-850.

80. Chen, H.-C., Hsu, C.-P., Reek, J.N.H., Williams, R., Brouwer, A.M. Highly soluble benzo[ghi]perylene triimide derivatives: stable and air-insensitive electron acceptors for artificial photosynthesis // *ChemSusChem*. - 2015. - V. 8. - № 21. - P. 3639–3650.
81. Clar, E., Zander, M. Syntheses of coronene and 1 : 2-7 : 8-dibenzocoronene // *J. Chem. Soc.* - 1957. - P. 4616-4620.
82. Alibert-Fouet, S., Seguy, I., Bobo, J.-F., Destruel, P., Bock, H. Liquid-crystalline and electron-deficient coronene oligocarboxylic esters and imides by twofold benzogenic Diels-Alder reactions on perylenes // *Chem. Eur. J.* - 2007. - V. 13. - № 6. - P. 1746–1753.
83. Yin, J., Qu, H., Zhang, K., Luo, J., Zahng, X., Chi, C., Wu, J. Electron-deficient triphenylene and trinaphthylene carboximides // *Org. Lett.* - 2009. - V. 11. - № 14. - P. 3028–3031.
84. Li, Y., Xu, L., Liu, T., Yu, Y., Liu, H., Li, Y., Zhu, D. Anthraceno-perylene bisimides: the precursor of a new acene // *Org. Lett.* - 2011. - V. 13. - № 20. - P. 5692–5695.
85. Mazaheripour, A., Dibble, D.J., Umerani, M.J., Park, Y.S., Lopez, R., Laidlaw, D., Vargas, E., Ziller, J.W., Gorodetsky, A.A. An aza-Diels-Alder approach to crowded benzoquinolines // *Org. Lett.* - 2016. - V. 18. - № 2. - P. 156–159.
86. Yan, Q., Zhou, Y., Ni, B.-B., Ma, Y., Wang, J., Pei, J., Cao, Y. Organic semiconducting materials from sulfur-hetero benzo[*k*]fluoranthene derivatives: synthesis, photophysical properties, and thin film transistor fabrication // *J. Org. Chem.* - 2008. - V. 73. - № 14. - P. 5328–5339.
87. Asao, N., Asano, T., Yamamoto, Y. Do more electrophilic aldehydes/ketones exhibit higher reactivity toward nucleophiles in the presence of Lewis acids? // *Angew. Chemie.* - 2001. - V. 113 - № 17. - P. 3306–3308.
88. Leuger, J., Blond, G., Frohlich, R., Billard, T., Haufe, G., Langlois, B.R. Synthetic applications of alpha-fluoroalkylated enones. 1. Use as dienophiles in Diels-Alder cycloadditions. // *J. Org. Chem.* - 2006. - V. 71. - № 7. - P. 2735–2739.
89. Kobrina, L. Fluorinated cyclohexadienones as versatile synthons for preparation of organofluorine compounds // *Russ. Chem. Bull.* - 2002. - V. 51. - № 10. - P. 1775–1795.
90. Bogachev, A.A., Kobrina, L.S., Meyer, O.G.J., Haufe, G. Diels–Alder reactions of polyfluorinated 2,4-cyclohexadienones with  $\alpha$ - and  $\beta$ -fluorostyrenes // *J. Fluor. Chem.* - 1999. - V. 97 - № 1–2. - P. 135–143.
91. Kende, A.S., MacGregor, P. Reaction of sodium 2,6-dimethylphenoxide with an ambident electrophile: medium effect and mechanism // *J. Am. Chem. Soc.* - 1961. - V. 83 - № 20. - P. 4197–4204.
92. Phipps, R.J., Toste, F.D. Chiral anion phase-transfer catalysis applied to the direct enantioselective fluorinative dearomatization of phenols // *J. Am. Chem. Soc.* - 2013. - V. 135 - № 4. - P. 1268–1271.

93. Borodkin, G.I., Zaikin, P.A., Shubin, V.G. Eco-friendly fluorination of aromatic compounds with F-TEDA-BF<sub>4</sub> reagent in water // *Chem. Sust. Devel.* - 2011. - V. 19. - № 6. - P. 593–598.
94. Lidström, P., Tierney, J., Wathney, B., Westman, J. Microwave assisted organic synthesis— a review // *Tetrahedron.* - 2001. - V. 57. - № 45. - P. 9225–9283.
95. Boul, P.J., Reutenauer, P., Lehn, J.-M. Reversible Diels–Alder reactions for the generation of dynamic combinatorial libraries // *Org. Lett.* - 2005. - V. 7 - № 1. - P. 15–18.
96. Breslow, R. Hydrophobic effects on simple organic reactions in water // *Acc. Chem. Res.* - 1991. - V. 24 - № 6. - P. 159–164.
97. Rideout, D.C., Breslow, R. Hydrophobic acceleration of Diels-Alder reactions // *J. Am. Chem. Soc.* - 1980. - V. 102 - № 26. - P. 7816–7817.
98. Breslow, R., Maitra, U. On the origin of product selectivity in aqueous Diels-Alder reactions // *Tetrahedron Lett.* - 1984. - V. 25. - № 12. - P. 1239–1240.
99. Reichardt, C., Weltho, T. Empirical Parameters of Solvent Polarity // *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. - 2010. - P. 425–508.
100. Reichardt, C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes // *Green Chem.* - 2005. - V. 7. - № 5. - P. 339–351.
101. Kumar, A. Salt effects on Diels–Alder reaction kinetics // *Chem. Rev.* - 2001. - V. 101. - № 1. - P. 1–20.
102. Beniwal, V., Manna, A., Kumar, A. spectacular rate enhancement of the Diels-Alder reaction at the ionic liquid/n-hexane interface // *ChemPhysChem.* - 2016. - V. 17. - № 13. - P. 1969–1972.
103. Berson, J.A., Hamlet, Z., Mueller, W.A. The correlation of solvent effects on the stereoselectivities of Diels-Alder reactions by means of linear free energy relationships. A new empirical Measure of solvent polarity // *J. Am. Chem. Soc.* - 1962. - V. 84. - № 2. - P. 297–304.
104. Schatz, J., Sauer, J. Die dienophile reaktivität der C = S-bindung in (4 + 2)-cycloadditionen: Kinetische studie mit thiobenzophenonen und thiofluorenon // *Tetrahedron Lett.* - 1994. - V. 35. - № 27. - P. 4767–4770.
105. Guney, T., Lee, J.J., Kraus, G.A. First inverse electron-demand Diels–Alder methodology of 3-chloroindoles and methyl coumalate to carbazoles // *Org. Lett.* - 2014. - V. 16. - № 4. - P. 1124–1127.
106. Ruzziconi, R., Buonerba, F. Recent advances in the synthesis of regioselectively fluorinated homo- and heterocyclic compounds by complementary cyclization methods // *J. Fluor. Chem.* - 2013. - V. 152. - P. 12–28.
107. Cava, M.P., Deana, A.A., Muth, K. Condensed cyclobutane aromatic compounds. VIII. The mechanism of formation of 1,2-dibromobenzocyclobutene; A new Diels-Alder synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* - 1959. - V. 81. - № 24. - P. 6458–6460.

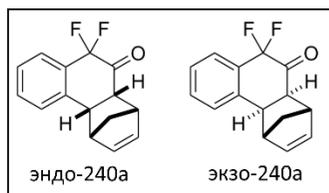
108. Segura, J.L., Martín, N. o-Quinodimethanes: efficient intermediates in organic synthesis // *Chem. Rev.* - 1999. V. 99. - № 11. - P. 3199–3246.
109. Takahashi T., Takenobu, T., Takeya, J., Iwasa, Y. Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal // *Adv. Funct. Mater.* - 2007. - V. 17. - № 10. - P. 1623–1628.
110. Tang, S.-Y., Shi J., Guo, Q.-X. Accurate prediction of rate constants of Diels–Alder reactions and application to design of Diels–Alder ligation // *Org. Biomol. Chem.* - 2012. - V. 10. - № 13. - P. 2673–2682.
111. Sarotti, A.M. Unraveling polar Diels–Alder reactions with conceptual DFT analysis and the distortion/interaction model // *Org. Biomol. Chem.* - 2014. - V. 12. - № 1. - P. 187–199.
112. Schmidt, M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* - 1993. - V. 14. - № 11. - P. 1347–1363.
113. Schaftenaar, G., Noordik, J.H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures // *J. Comput. Aided. Mol. Des.* - 2000. - V. 14. - № 2. - P. 123–134.
114. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* - 1993. - V. 98. - № 7. - P. 5648–5652.
115. Zhao, Y., Truhlar, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function // *Theor. Chem. Acc.* - 2008. - V. 120. - № 1–3. - P. 215–241.
116. Aidas, K. et al. The Dalton quantum chemistry program system // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* - 2014. - V. 4. - № 3. - P. 269–284.
117. Weisz, A., Mandelbaum, A. Dehydrobromination of 1,2-dibromocyclohexane and related compounds by lithium carbonate in hexamethylphosphoric triamide. An improved synthesis of 1,3-cyclohexadiene and some deuterium-labeled analogs // *J. Org. Chem.* - 1984. - V. 49. - № 14. - P. 2648–2650.
118. Казанский, Б.А. Синтезы органических препаратов. Сборник 2. Издательст. Москва, 1994. 189 с.

## Список сокращений и условных обозначений

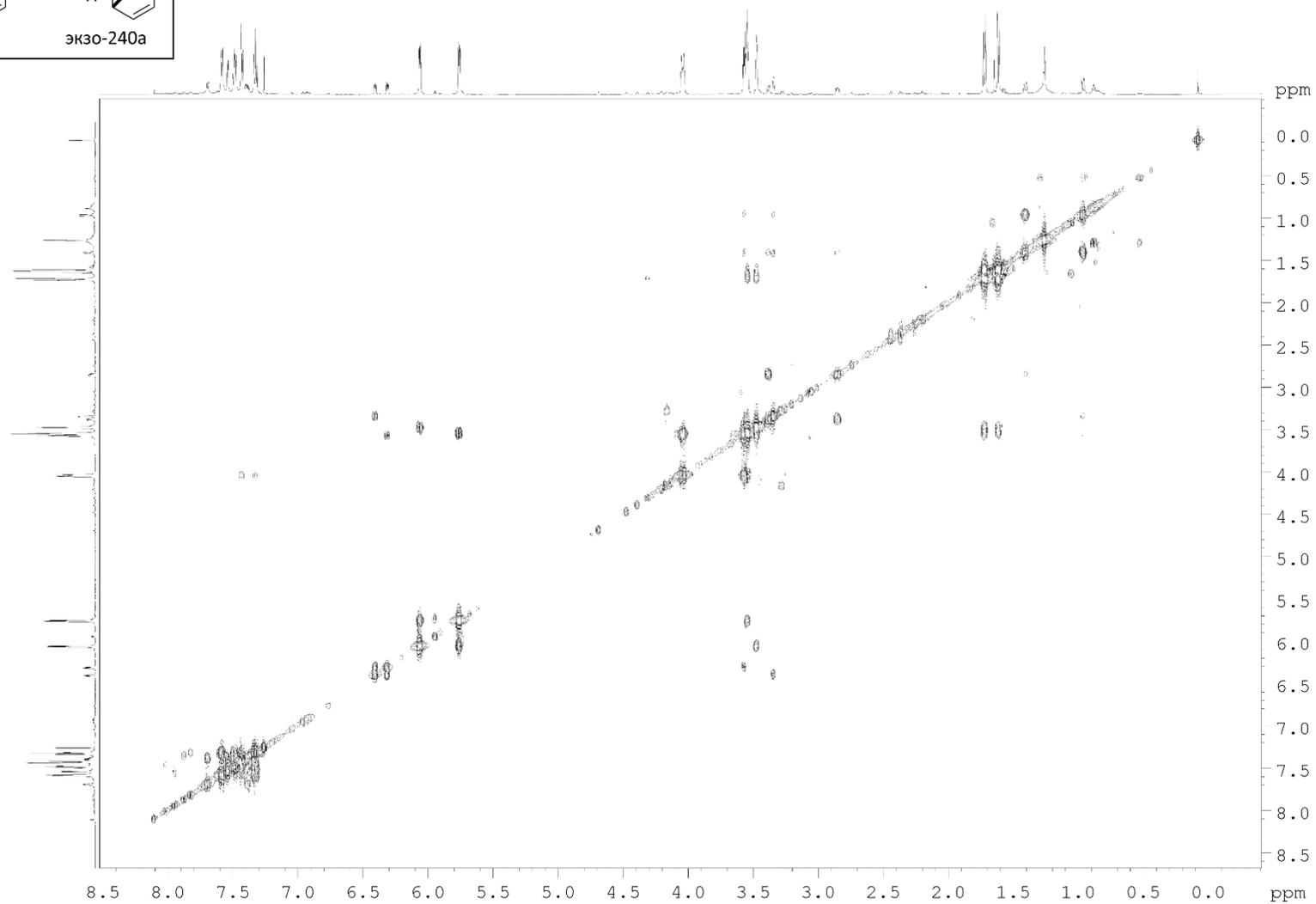
AIBN	азобисизобутиронитрил
$\beta$ -CD	$\beta$ -циклодекстрин
BHT	2,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>n</i> -крезол
bmimBF <sub>4</sub>	1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат
bmimOTf	1-бутил-3-метилимидазолий трифлат
COSY	гомоядерная корреляционная спектроскопия
DBU	диазабциклоундецен
DBPO	дибензоилпероксид
DDQ	2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон
DFT	теория функционала плотности
DMAP	4-диметиламинопиридин
$\Delta E^\ddagger$	энергия активации реакции
emimNTf <sub>2</sub>	1-метил-3-этилимидазолий бис(трифторметансульфон)имид
F-TEDA-BF <sub>4</sub>	1-фтор-4-хлорметил-1,4-дiazониабцикло[2.2.2]октана бис(тетрафторборат)
$\Delta G^\ddagger$	свободная энергия Гиббса активации реакции
$\Delta_r G$	свободная энергия Гиббса реакции
Hal	галоген
HMBC	гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия
HSQC	гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия
LED	светодиод
LTMP	2,2,6,6-тетраметилпиперидид лития
<i>m</i> -PCBA	<i>мета</i> -хлорнадбензойная кислота
NMO	4-метилморфолин- <i>N</i> -оксид
NOE	ядерный эффект Оверхаузера
<i>N/X</i>	<i>эндо/экзо</i>
PMMA	полиметилметакрилат
TBAF	фторид тетрабутиламмония
TBAT	тетрабутиламмоний трифенилдифторсиликат
TIPS	триизопропилсилилэтинил
ZPVE	энергия нулевых колебаний
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
ДМСО	диметилсульфоксид

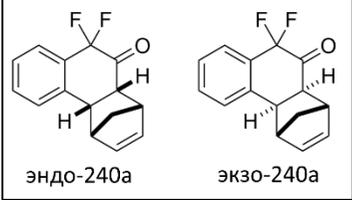
ДМФА	N,N-диметилформаид
КССВ	константа спин-спиного взаимодействия
МВ	микроволное излучение
НСМО	низшая свободная молекулярная орбиталь
ПАС	полициклические ароматические соединения
РСА	рентгеноструктурный анализ
ТГФ	тетрагидрофуран
ТМЭДА	N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин
ФАСК	формаидинсульфиновая кислота
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

## Приложение 1. Двумерные ЯМР-спектры

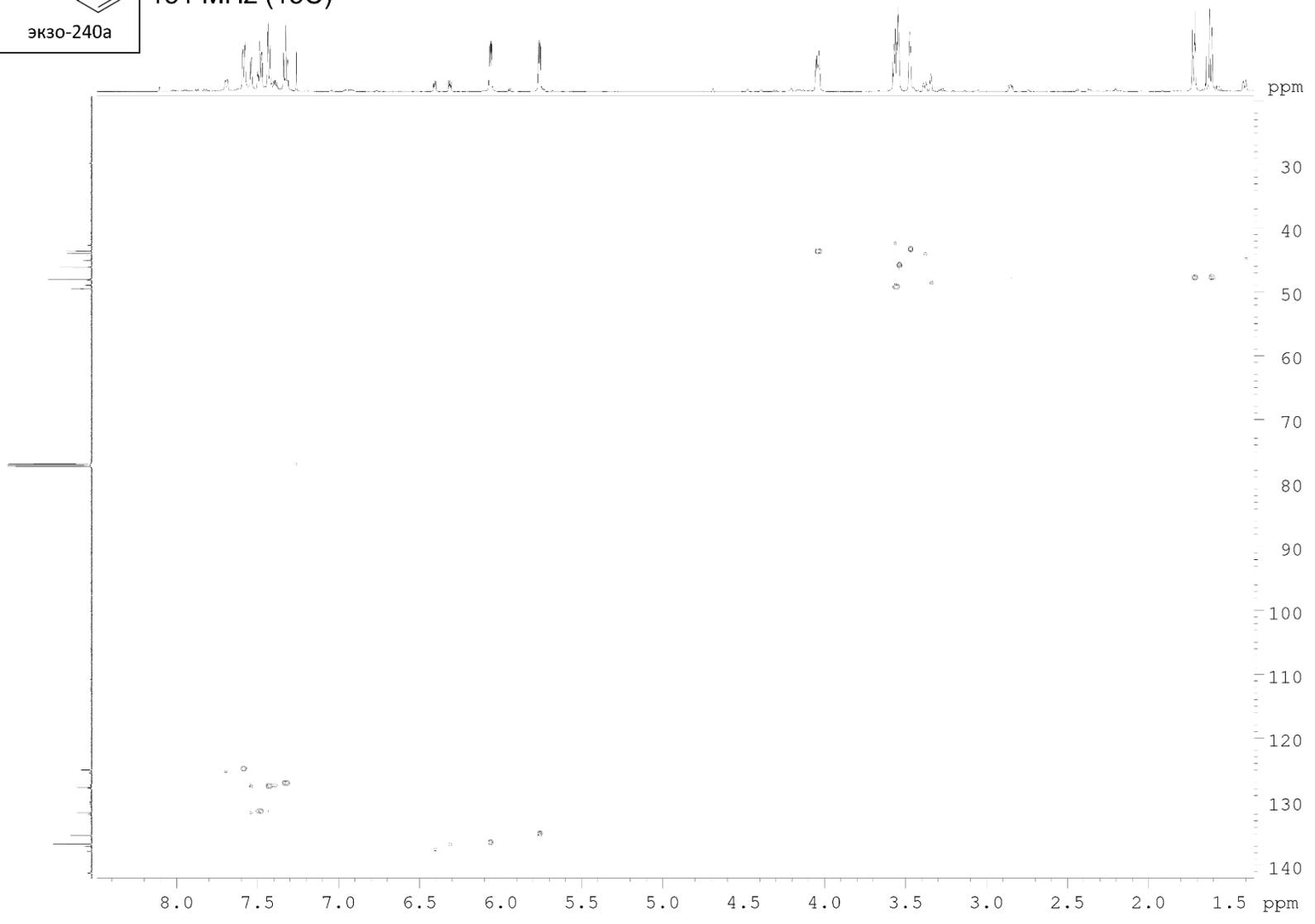


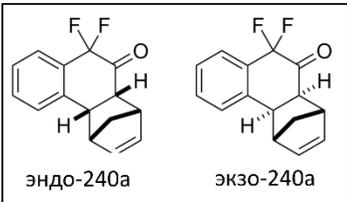
$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY  
CDCl<sub>3</sub>  
600 MHz



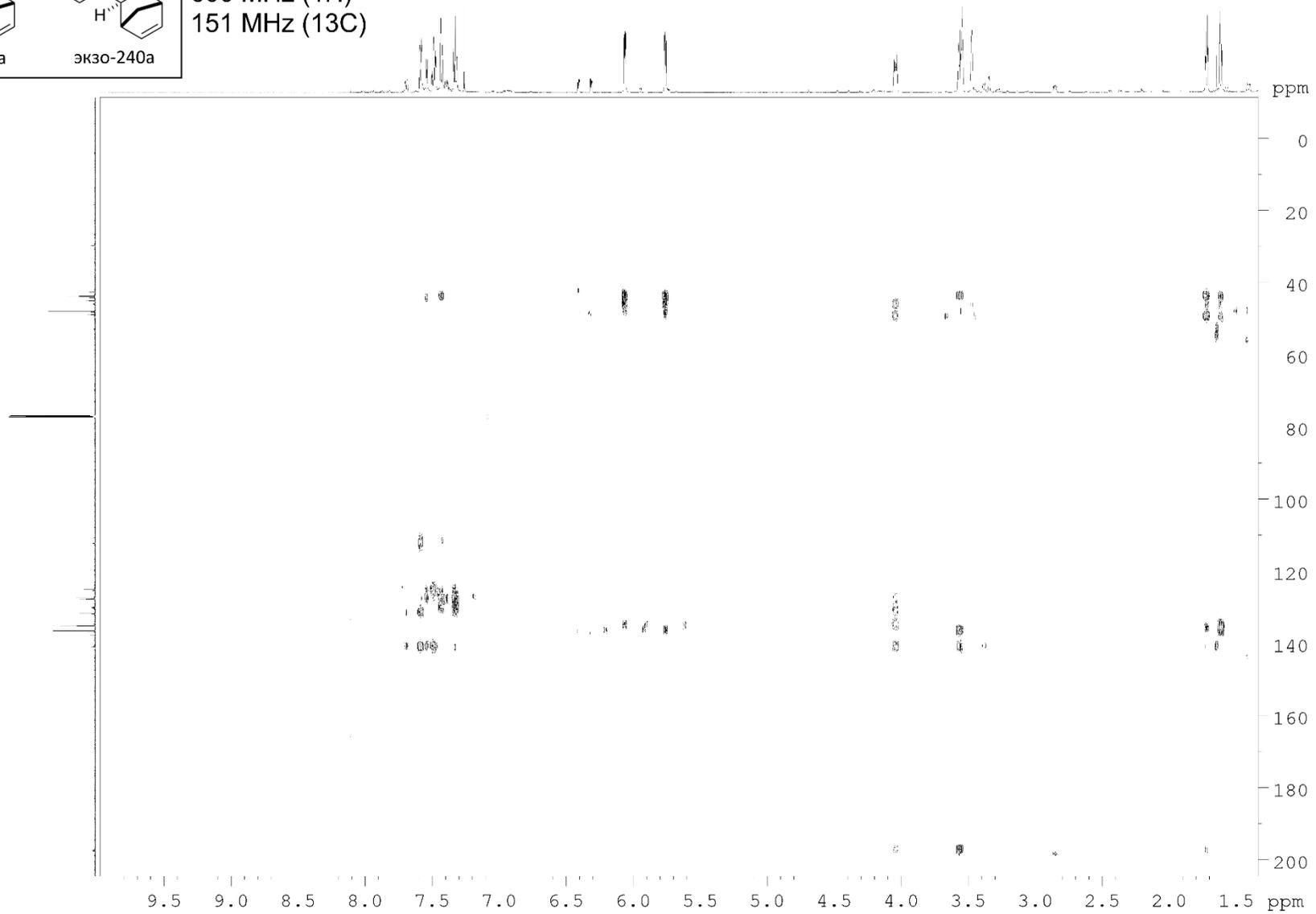


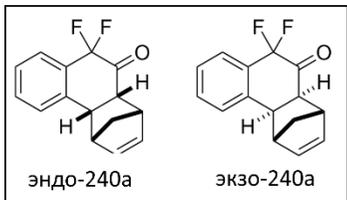
HSQC  
CDCl<sub>3</sub>  
600 MHz (1H)  
151 MHz (13C)



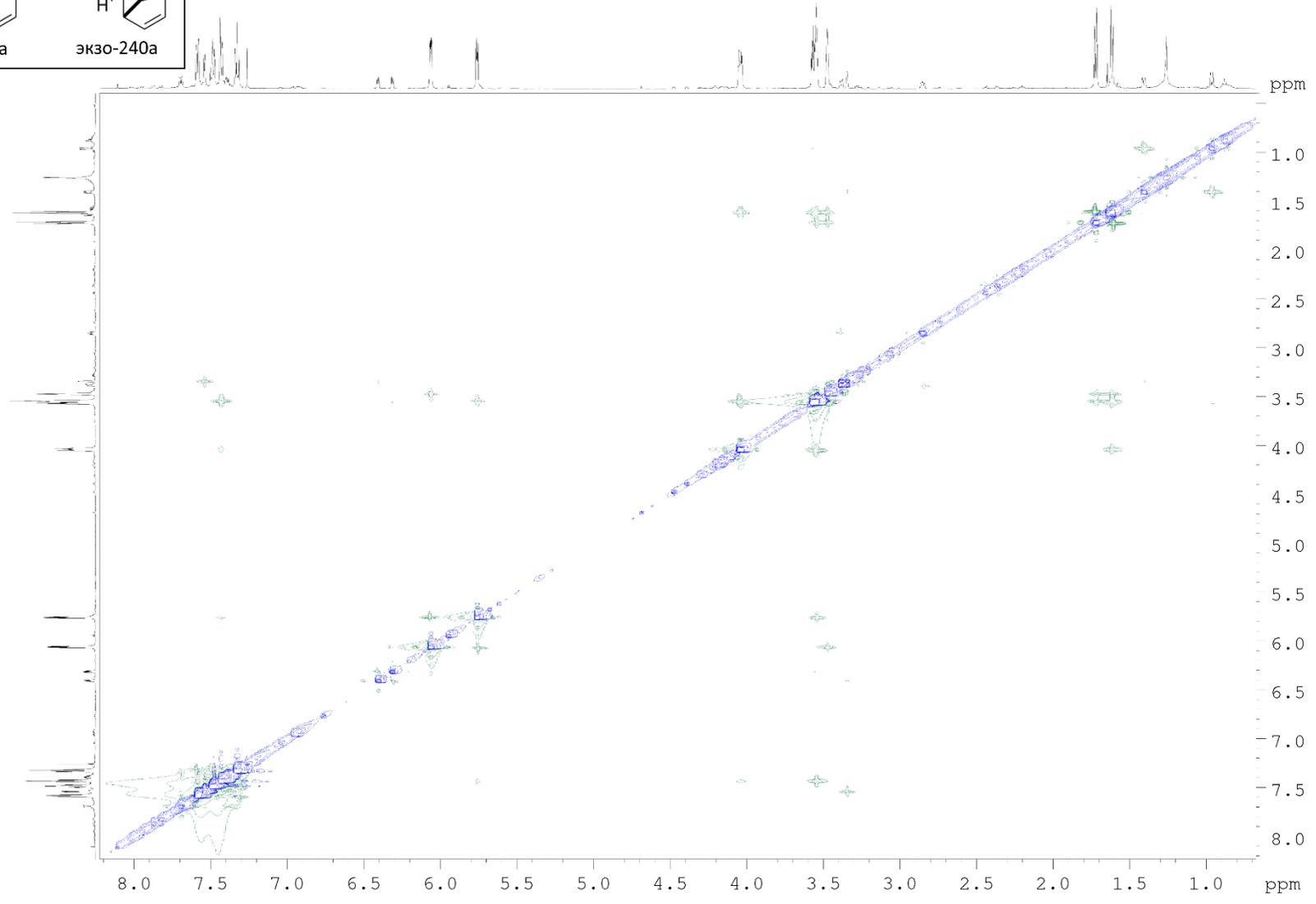


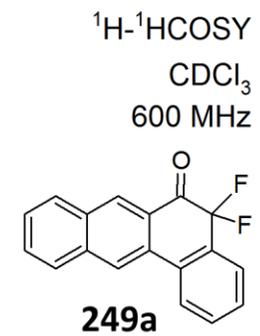
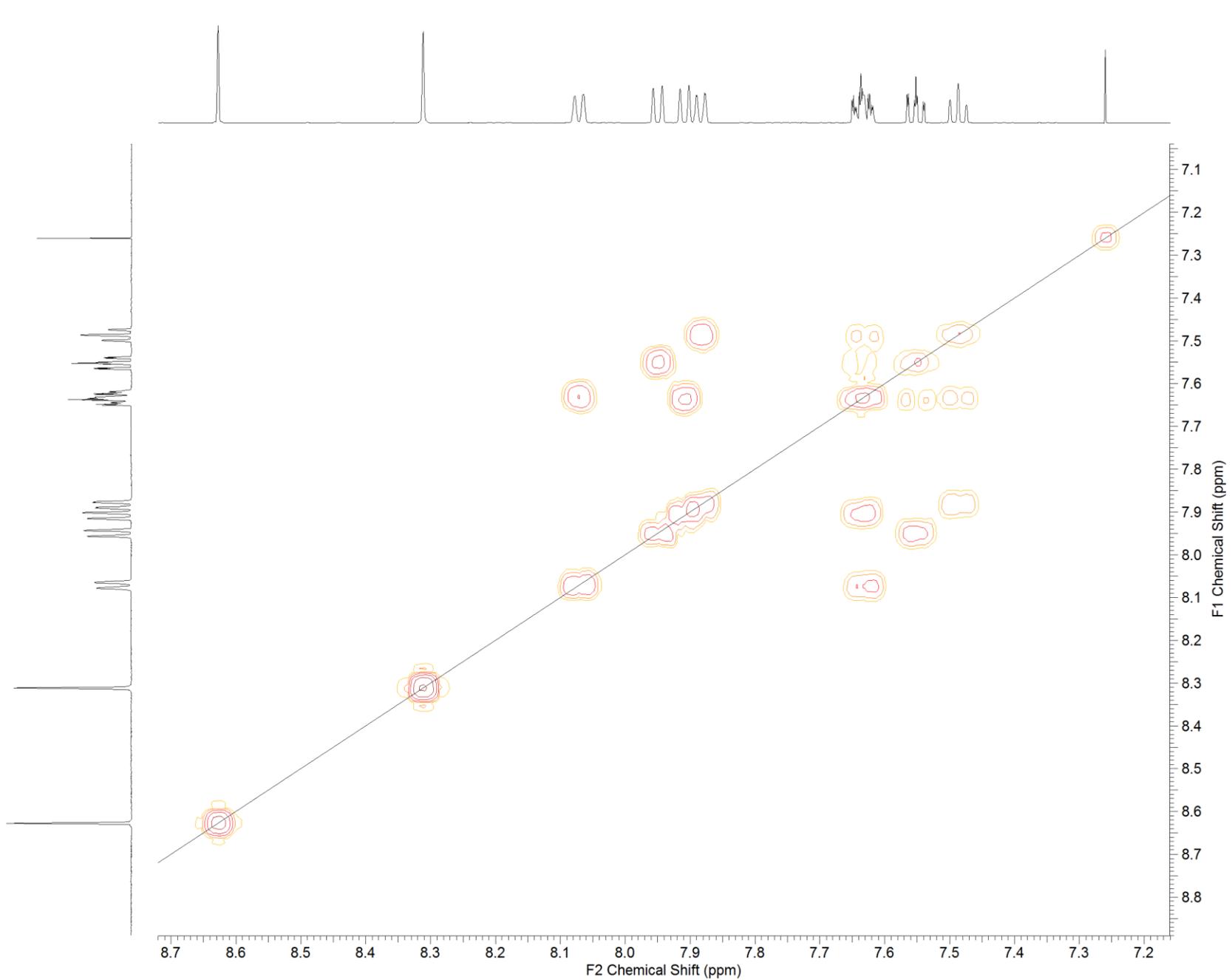
HMBC  
CDCl<sub>3</sub>  
600 MHz (1H)  
151 MHz (13C)

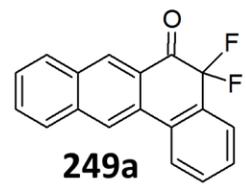
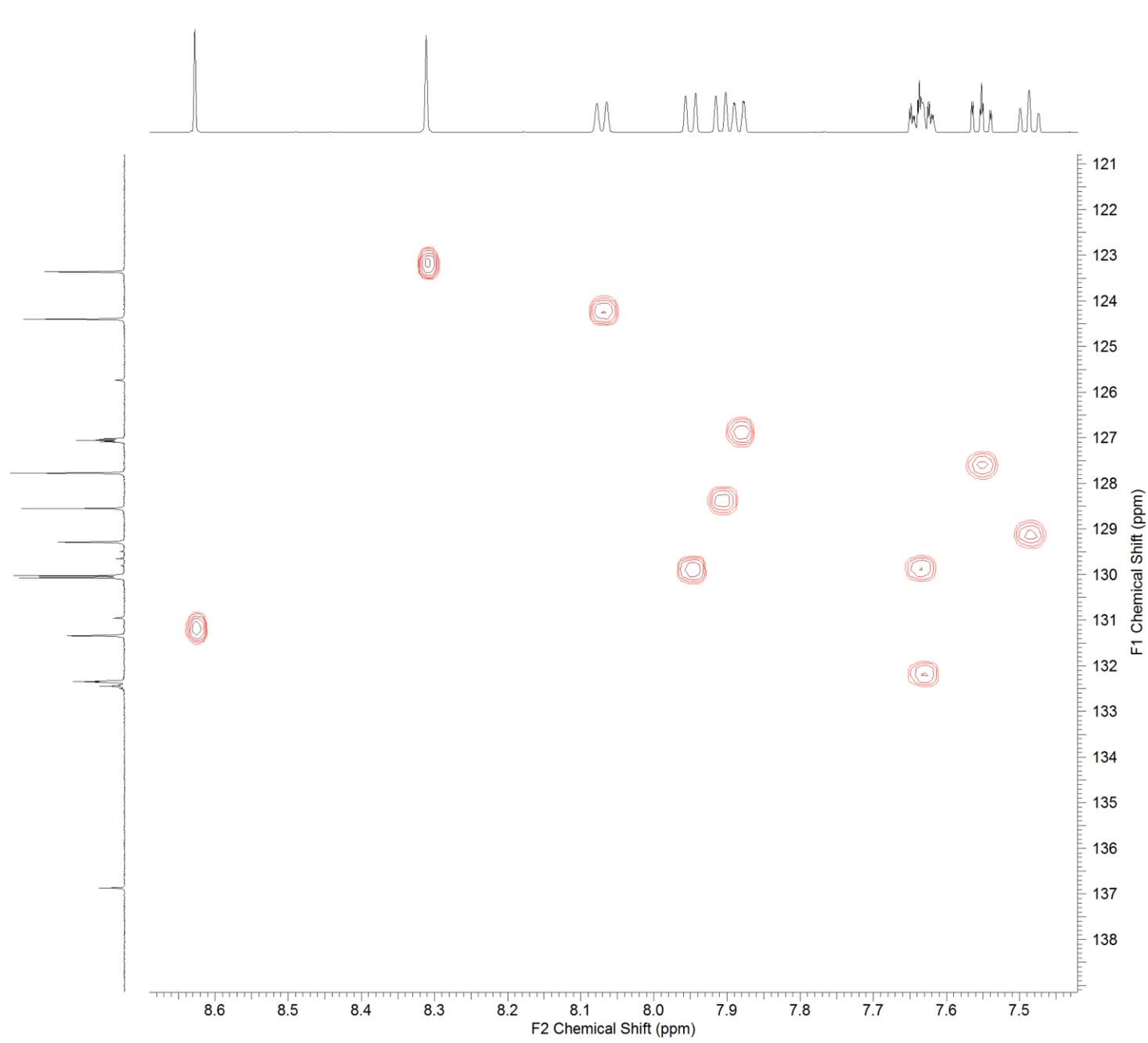




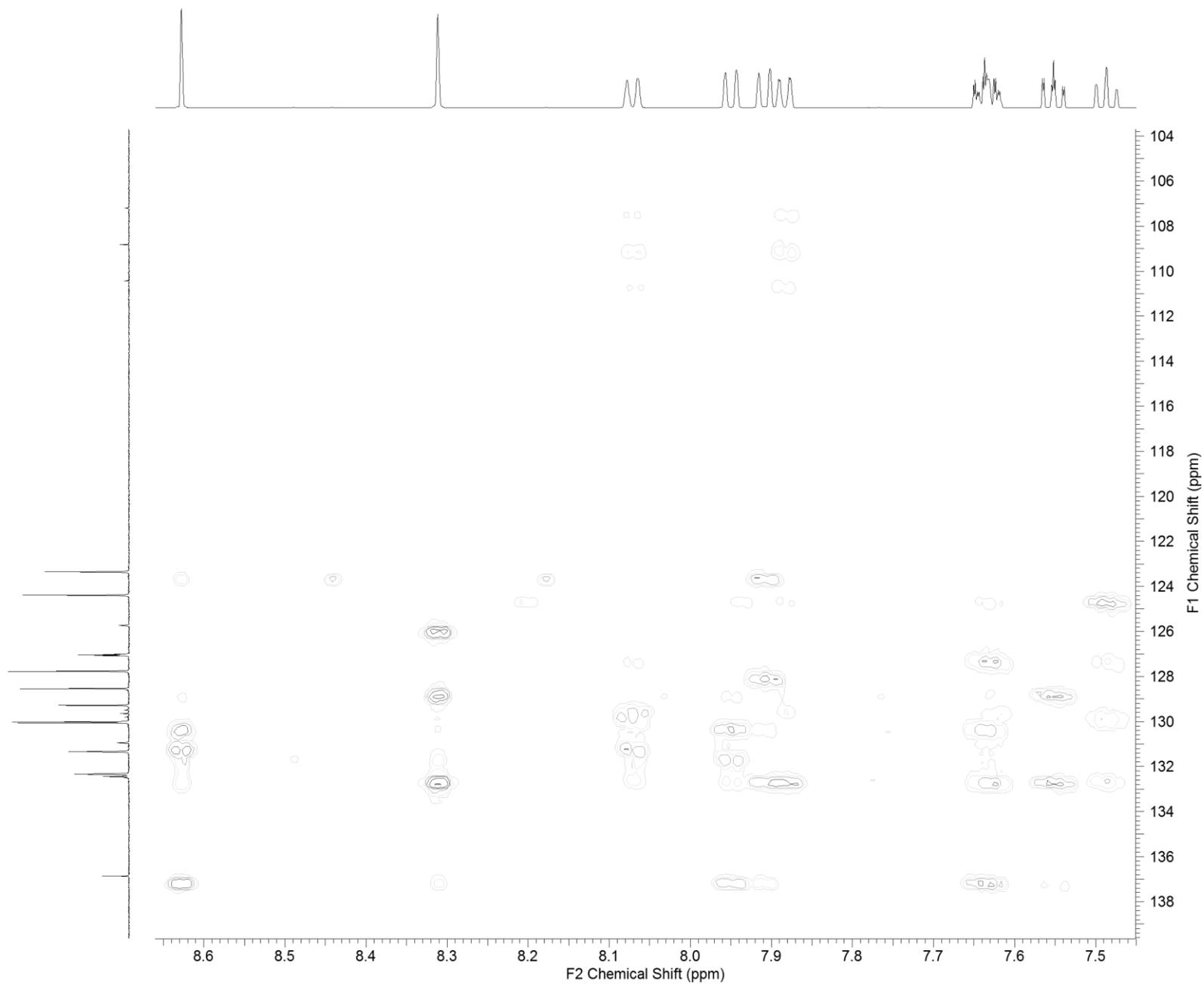
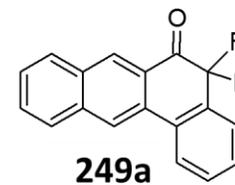
NOESY  
CDCl<sub>3</sub>  
600 MHz



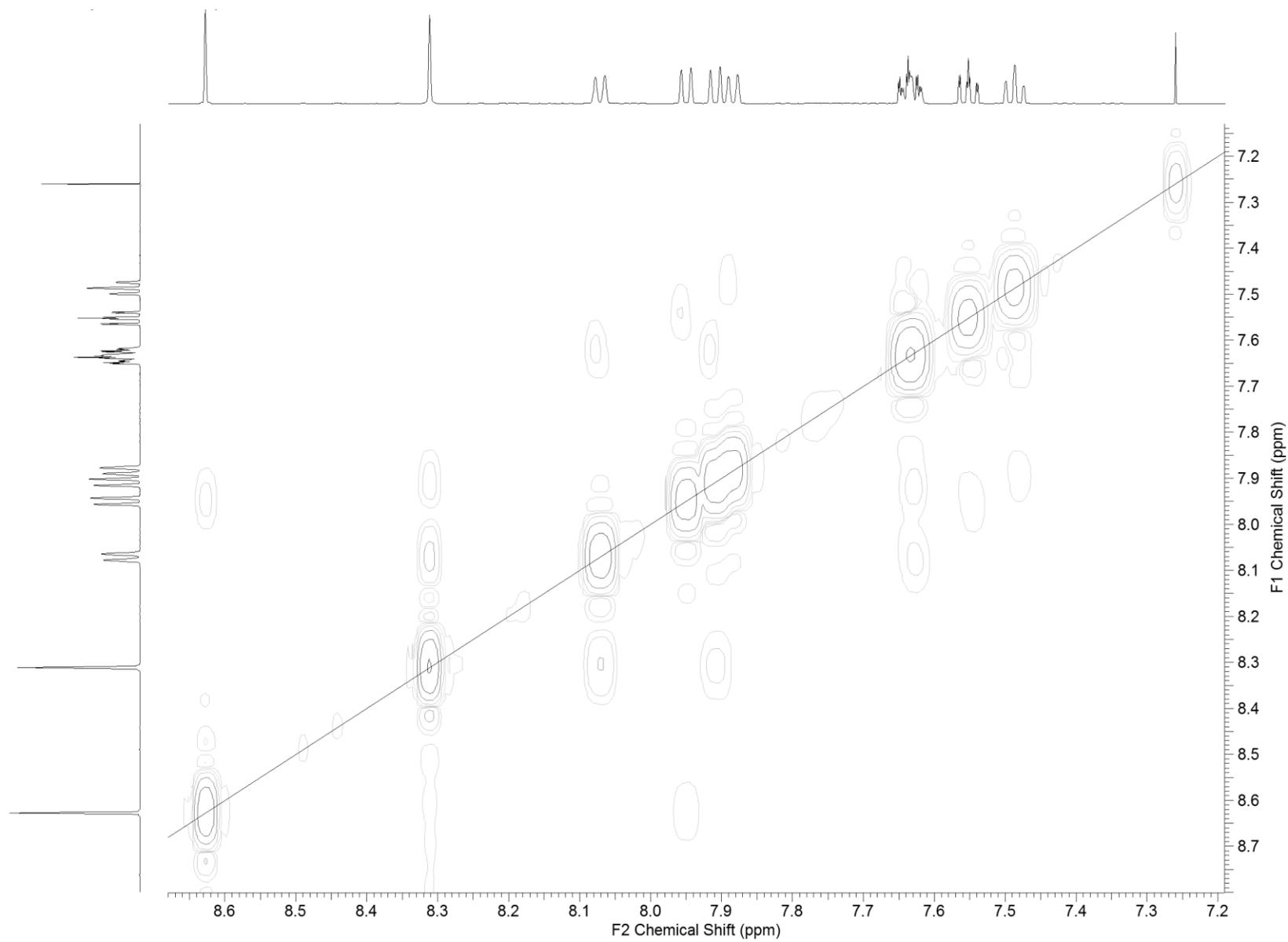
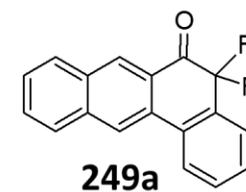




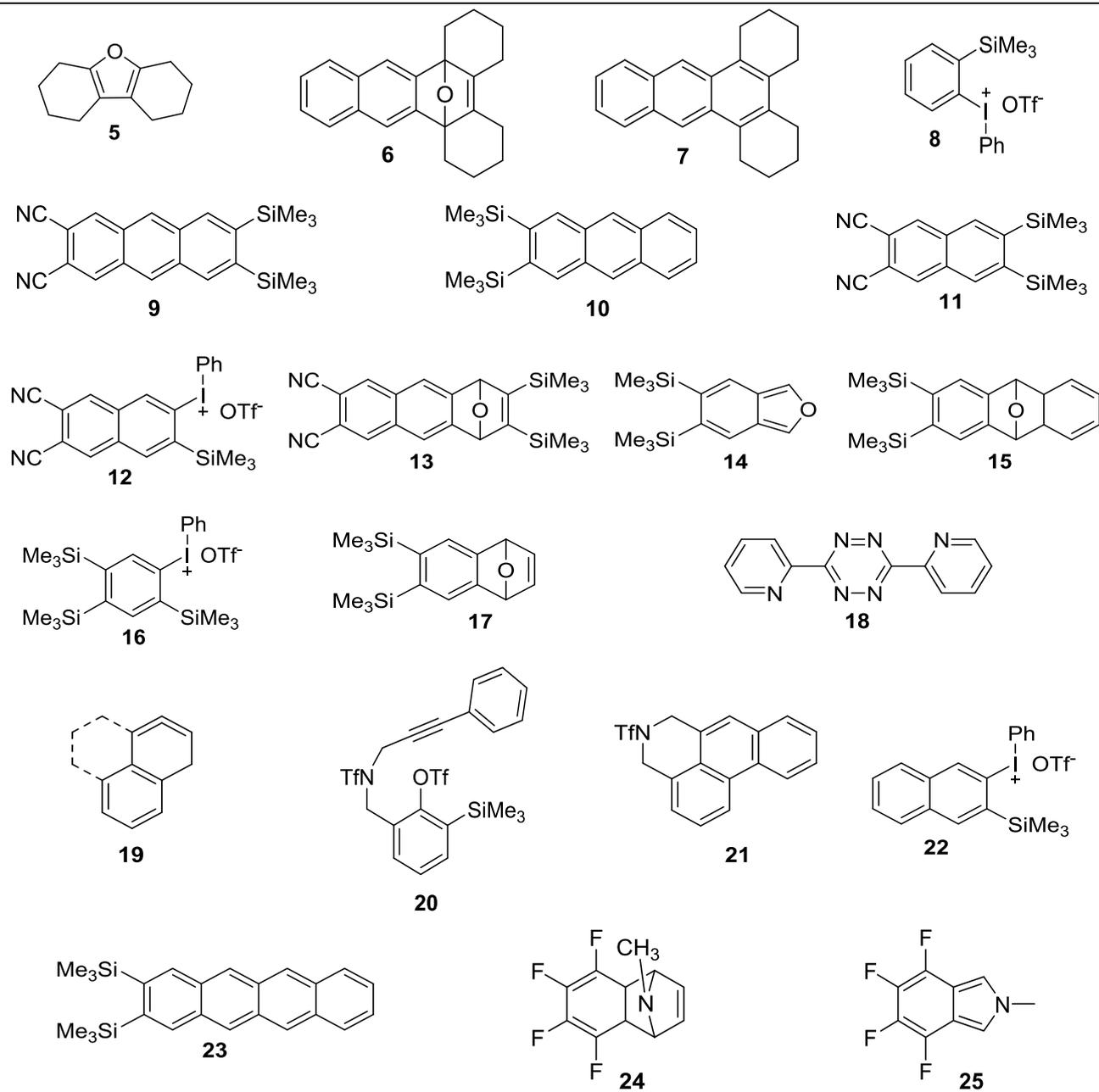
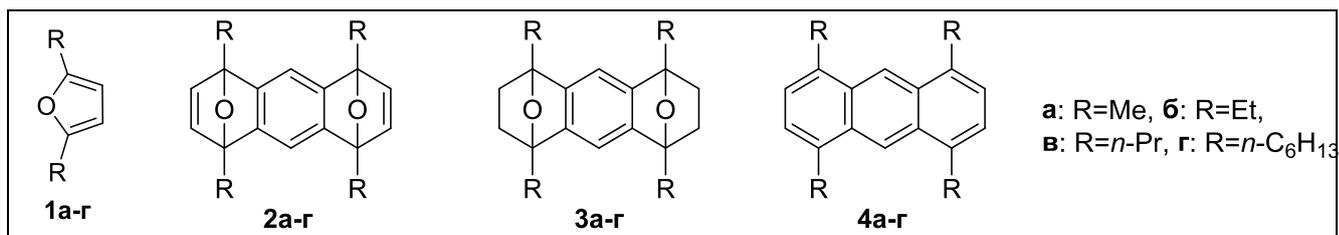
HMBC  
CDCl<sub>3</sub>  
151 MHz (<sup>13</sup>C)  
600 MHz (<sup>1</sup>H)

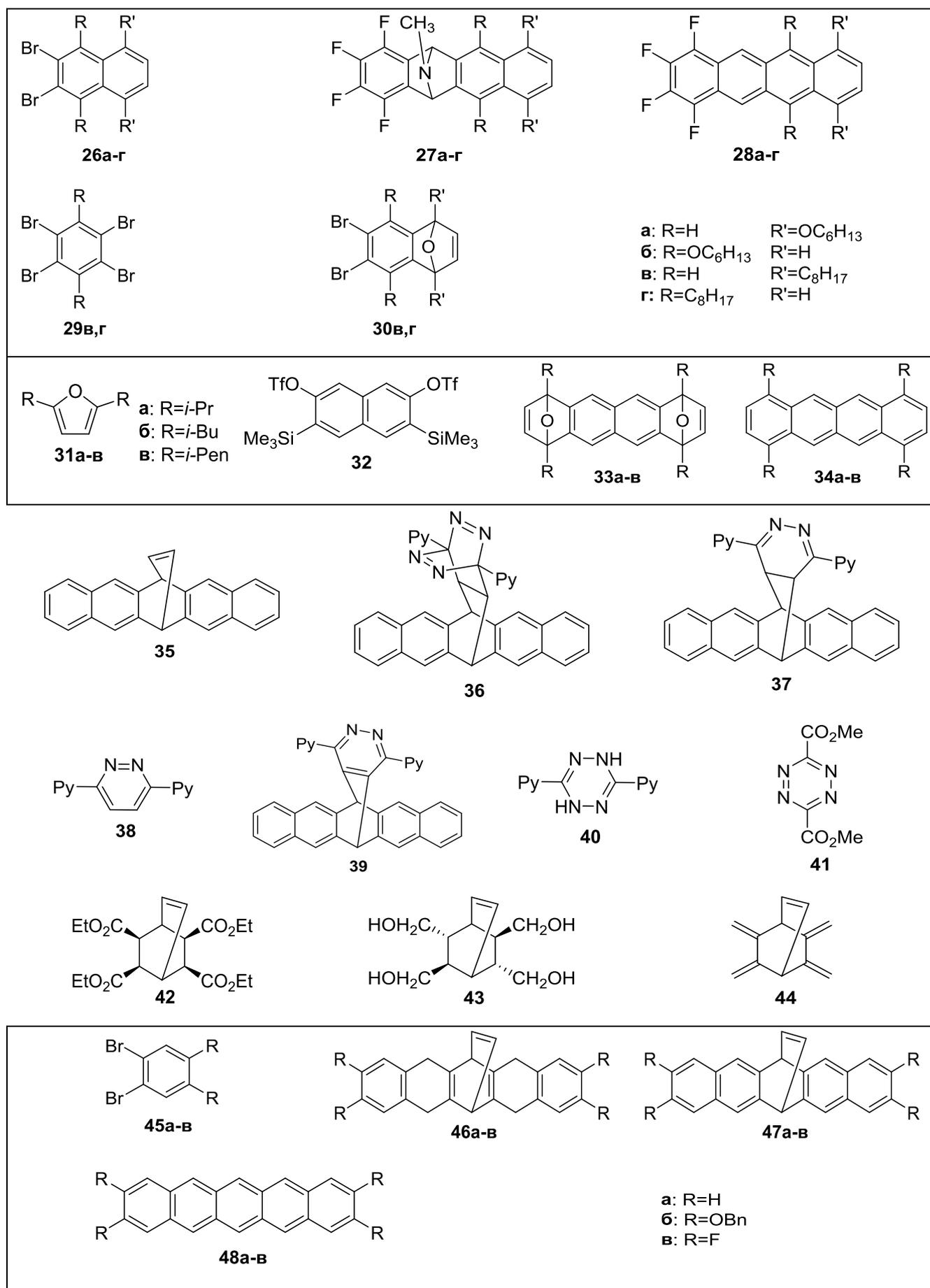


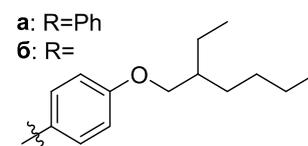
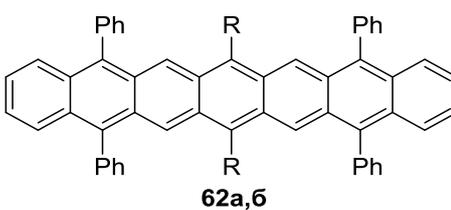
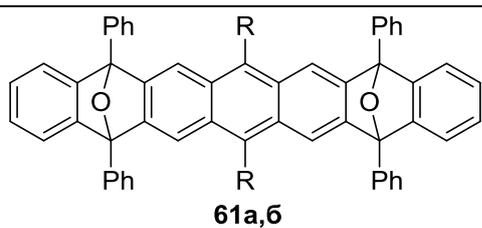
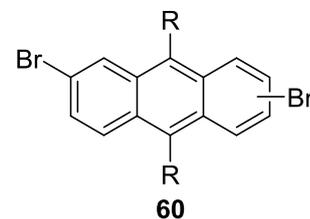
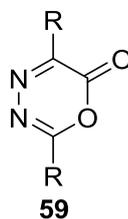
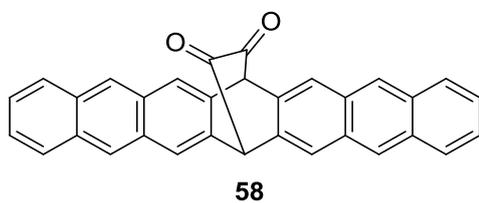
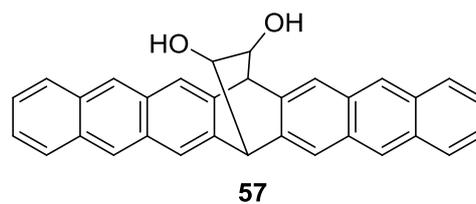
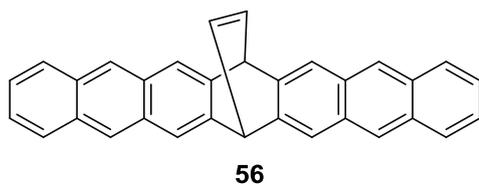
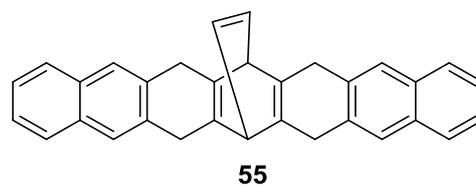
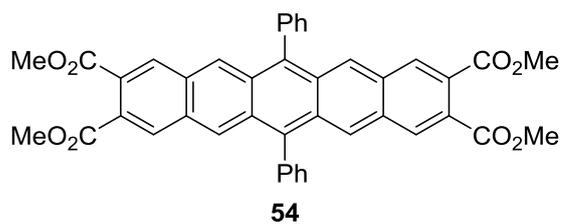
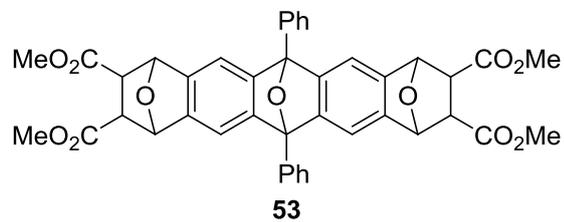
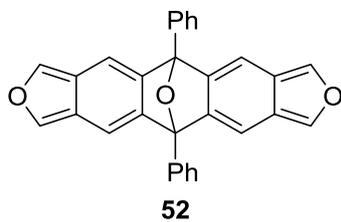
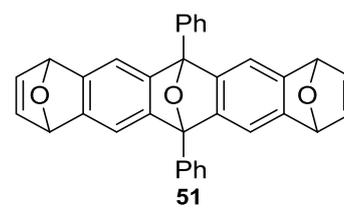
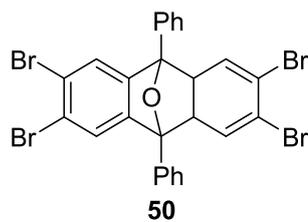
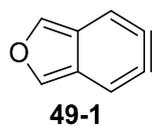
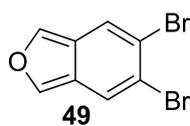
NOESY  
CDCl<sub>3</sub>  
600 MHz

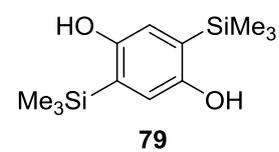
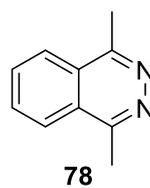
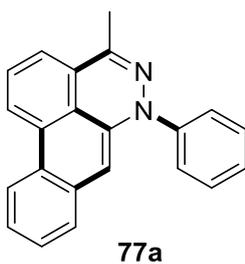
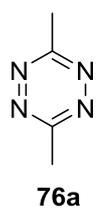
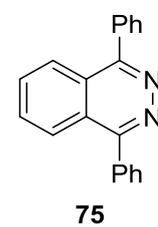
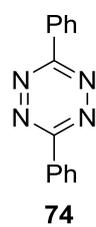
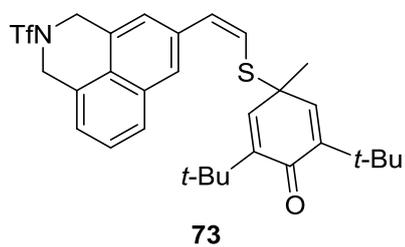
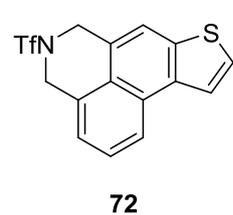
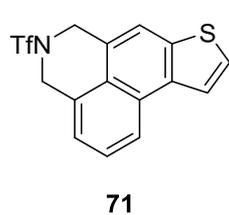
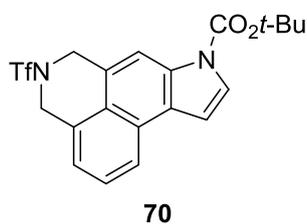
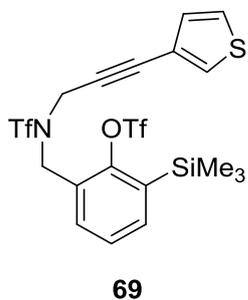
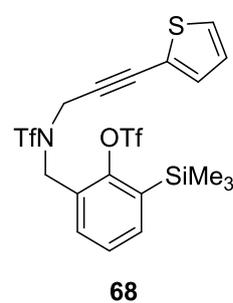
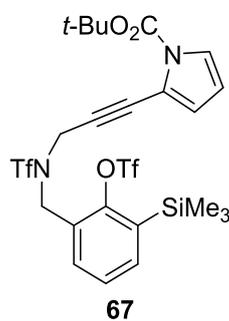
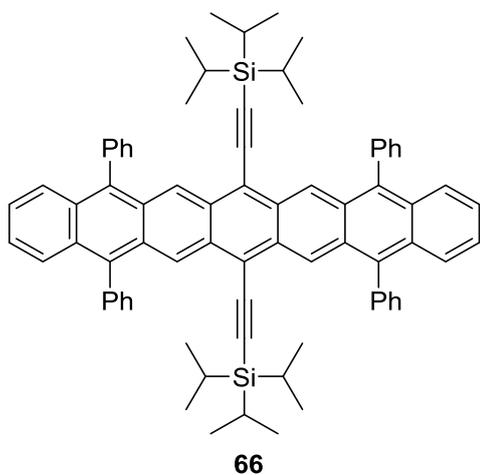
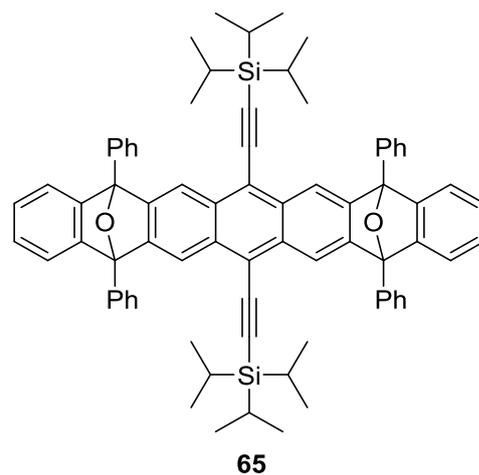
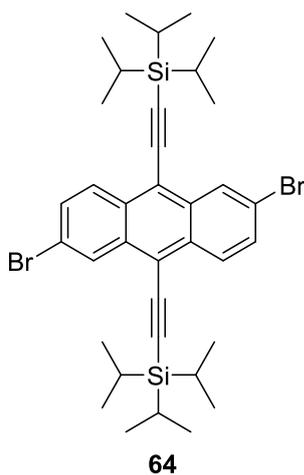
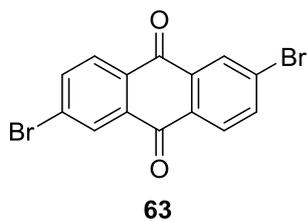


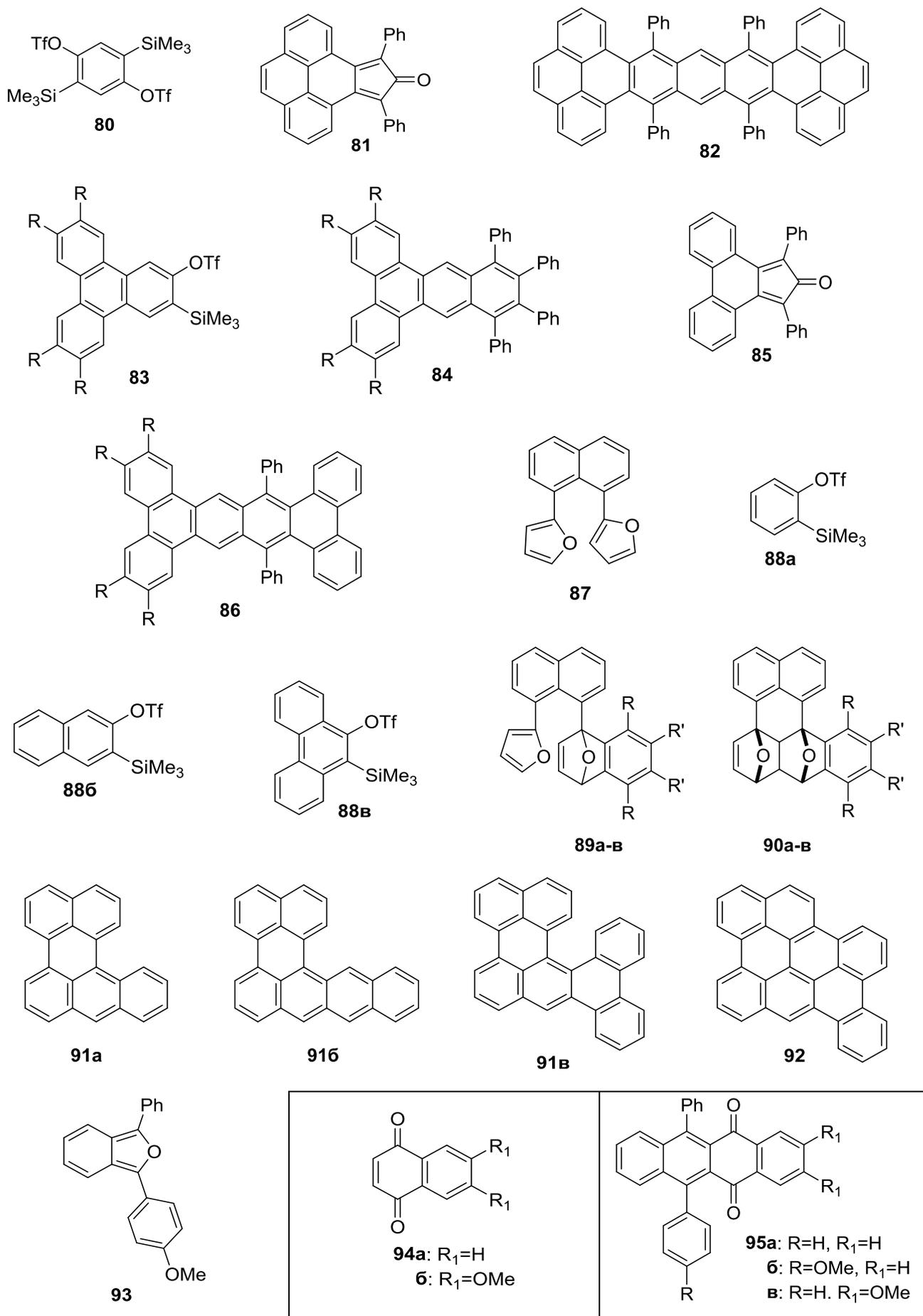
## Приложение 2. Список структур

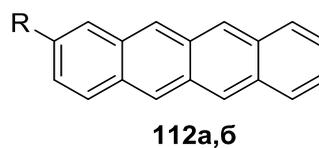
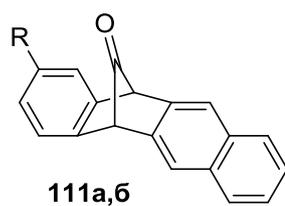
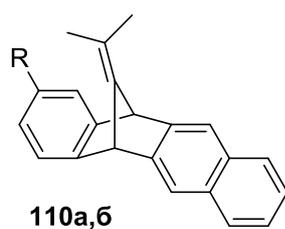
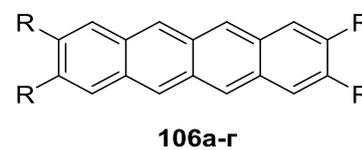
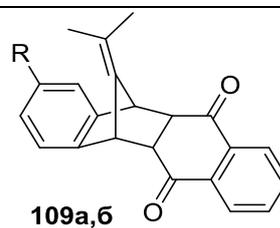
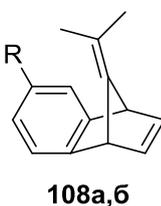
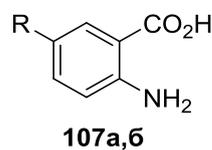
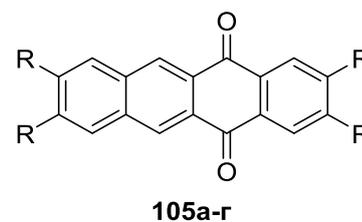
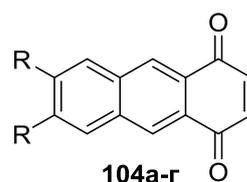
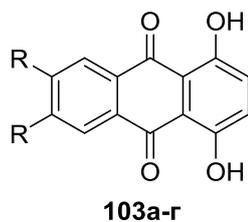
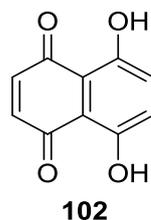
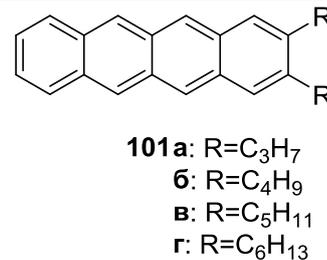
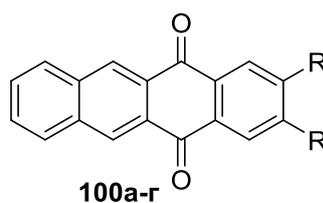
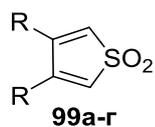
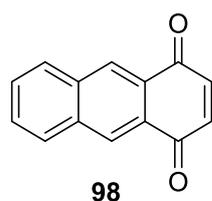
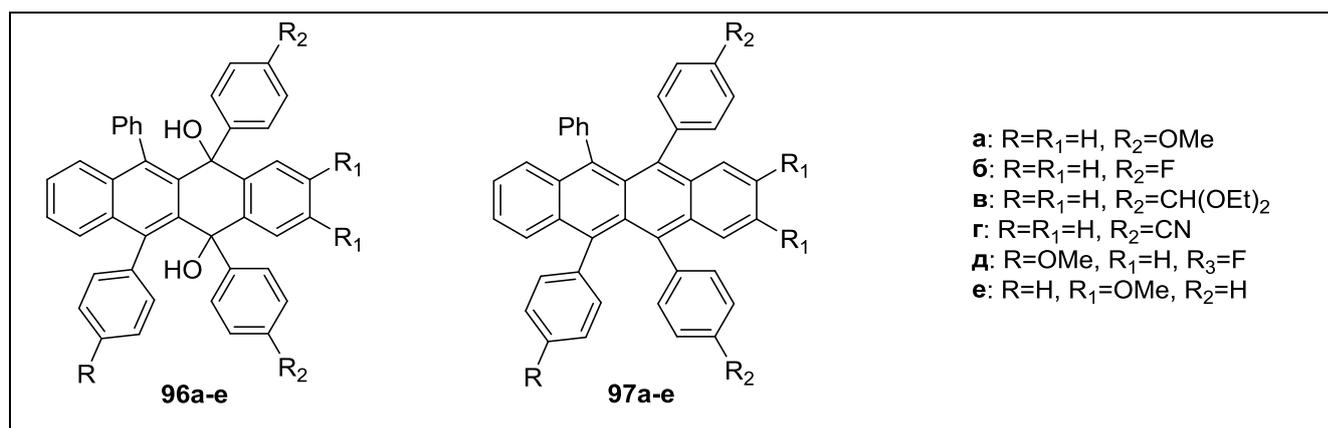




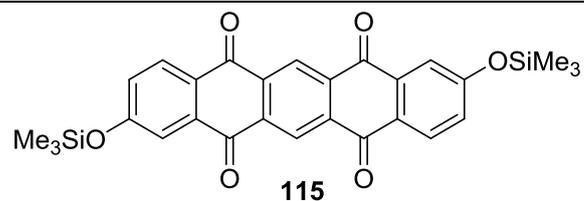
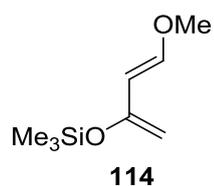
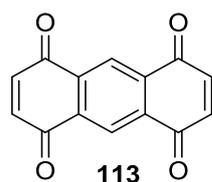


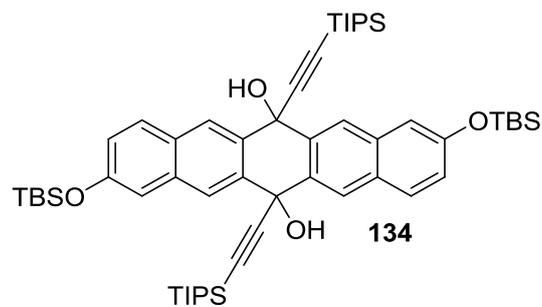
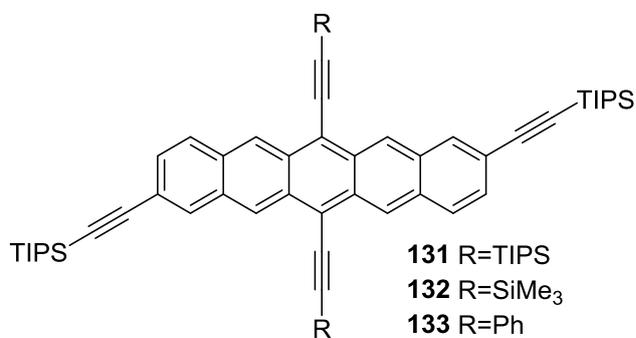
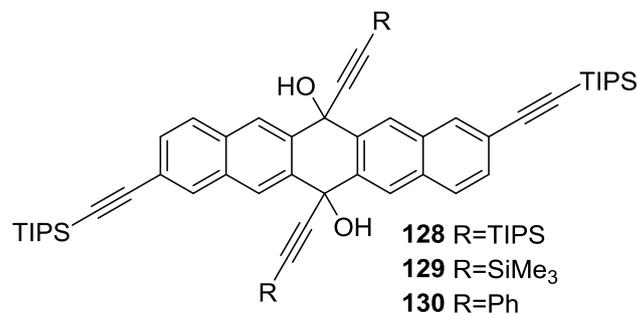
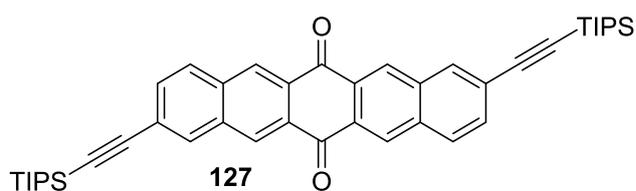
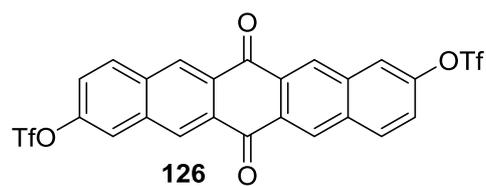
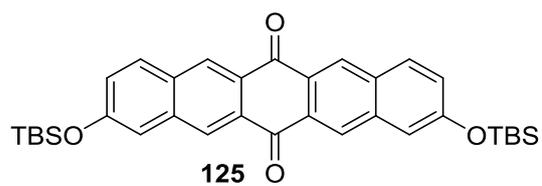
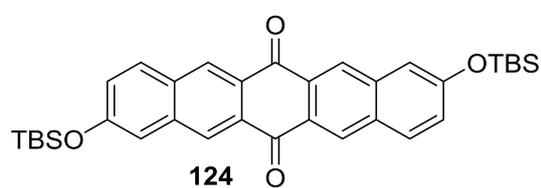
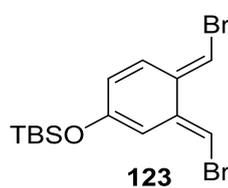
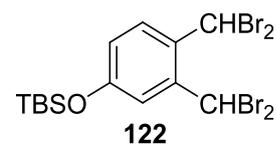
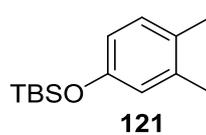
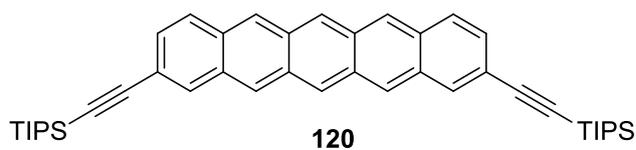
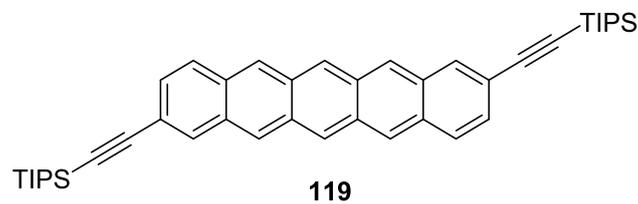
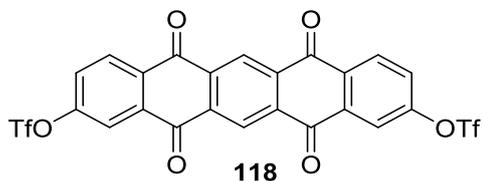
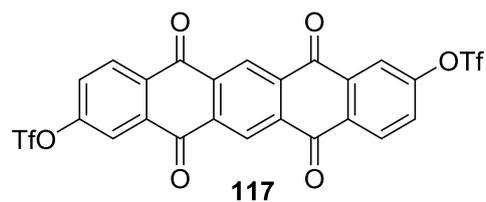
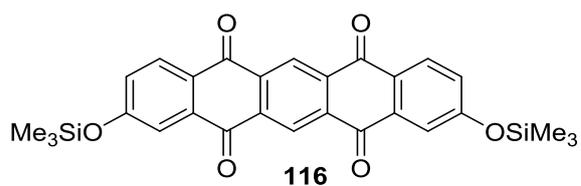


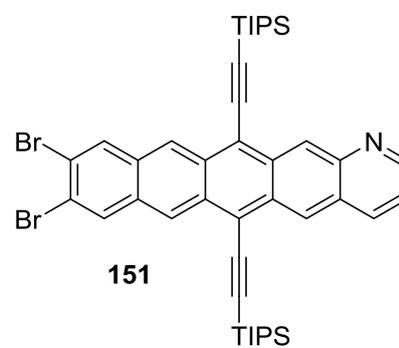
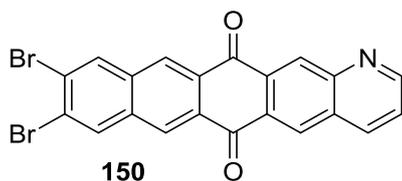
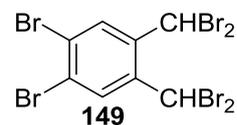
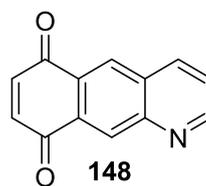
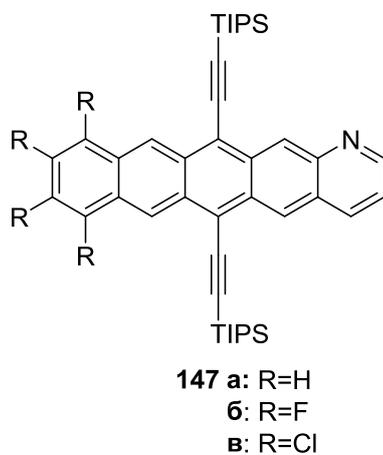
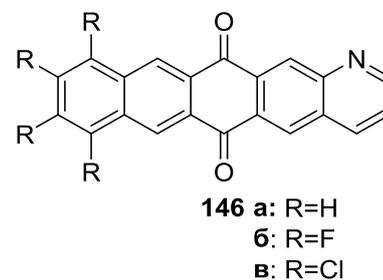
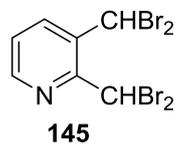
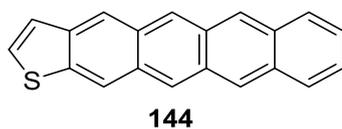
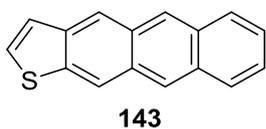
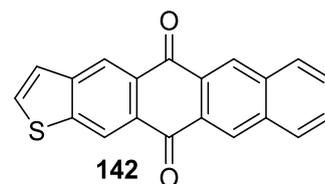
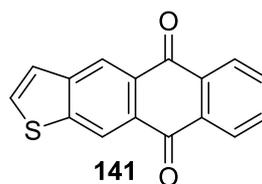
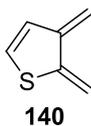
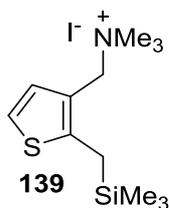
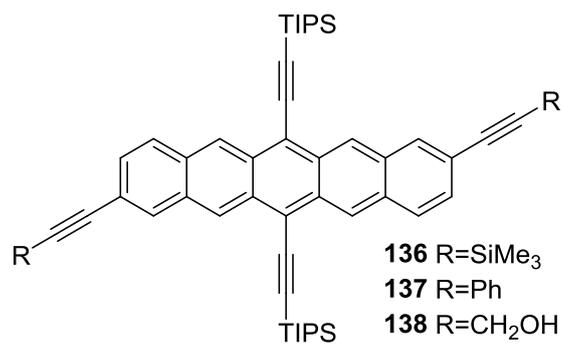
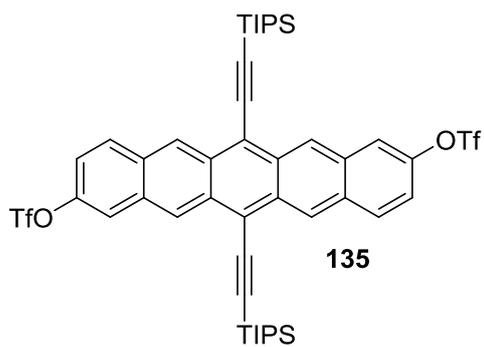


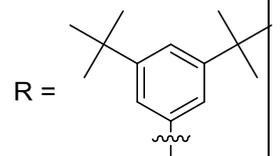
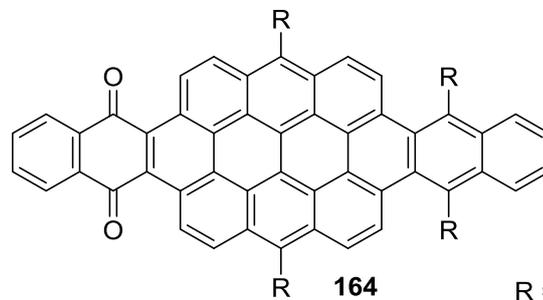
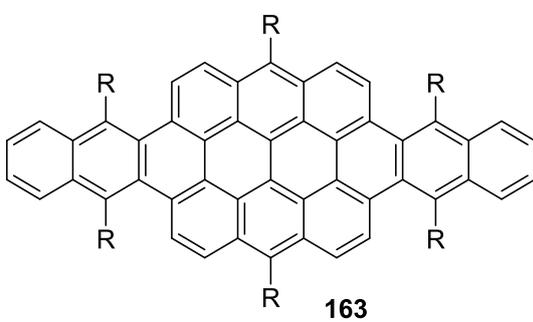
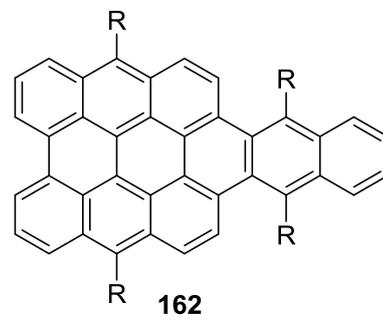
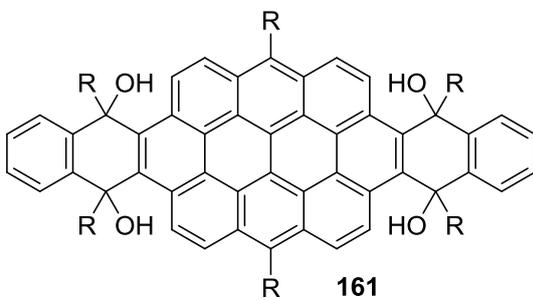
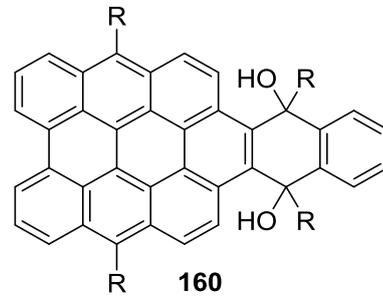
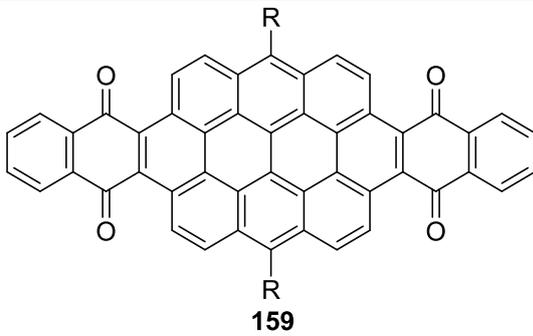
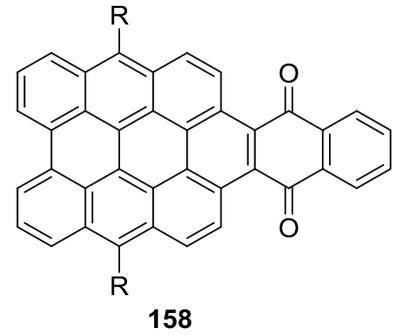
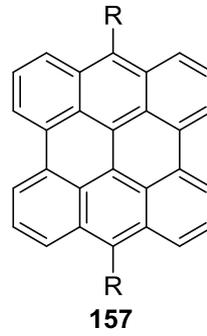
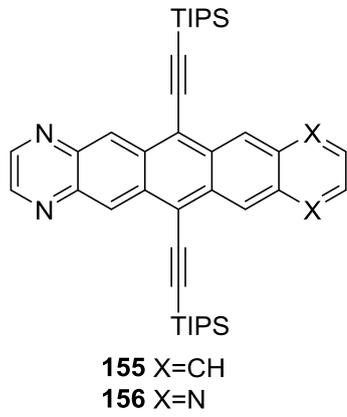
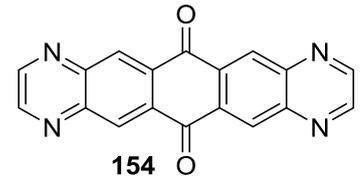
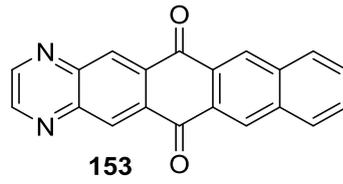
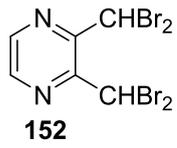


**a:** R=Cl  
**б:** R=Br

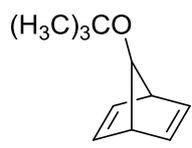




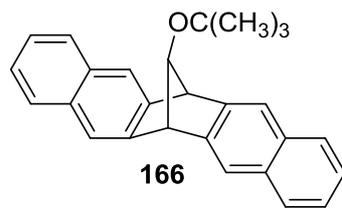




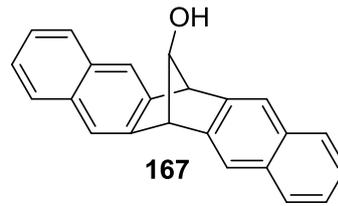
116



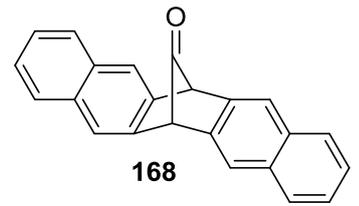
165



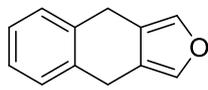
166



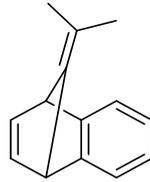
167



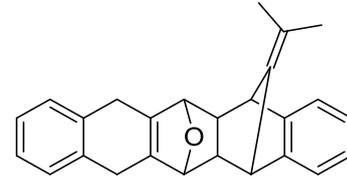
168



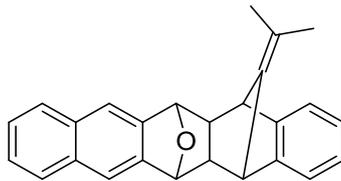
169



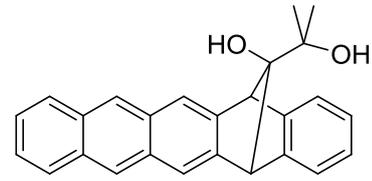
170



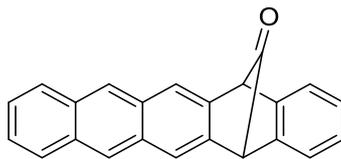
171



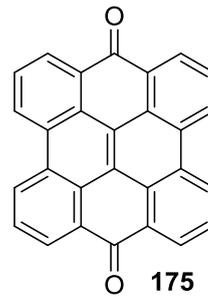
172



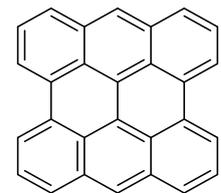
173



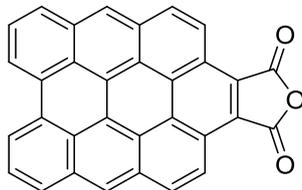
174



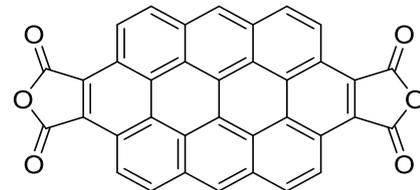
175



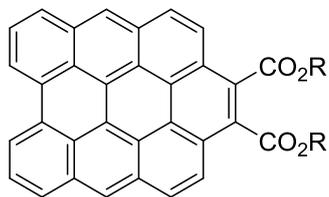
176



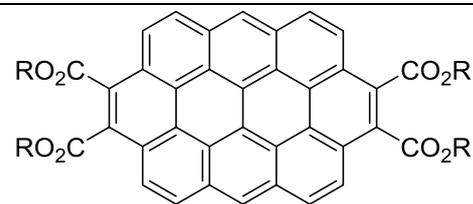
177



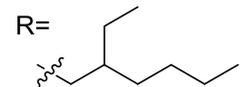
178

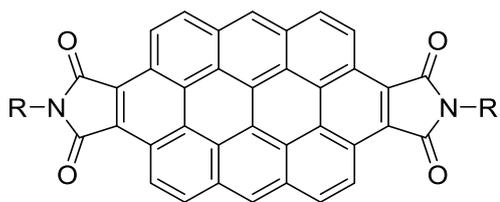


179

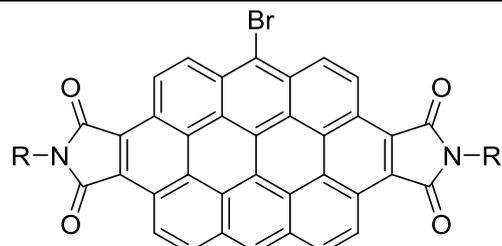


180

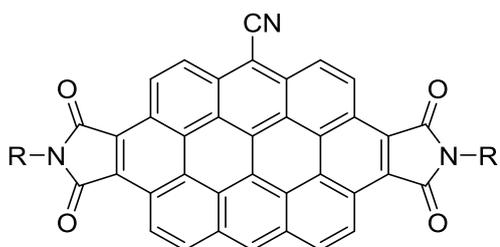




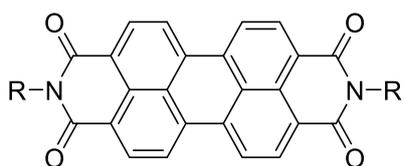
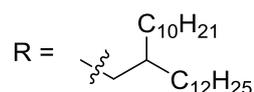
181



182

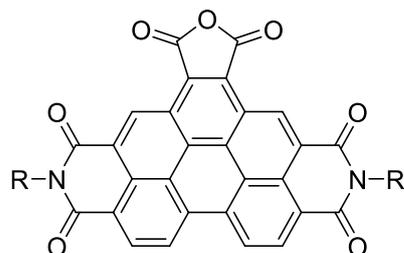


183

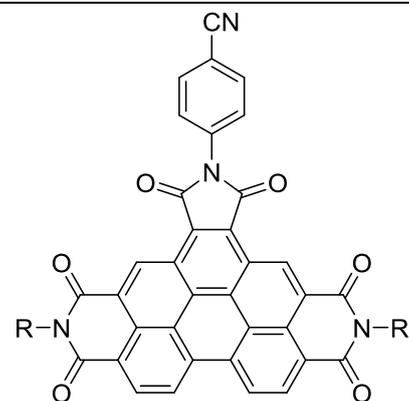


184a-г

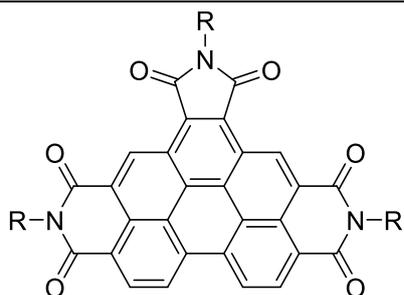
- а: R = 3-пентил  
б: R = *n*-додецил  
в: R = *n*-октил  
г: R = *n*-бутил



185a-г

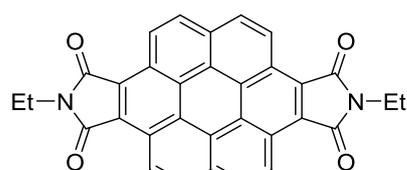


187a-г

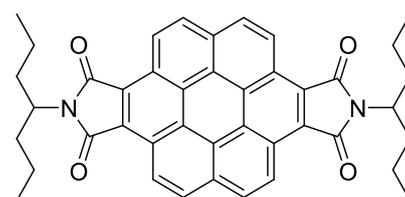


186

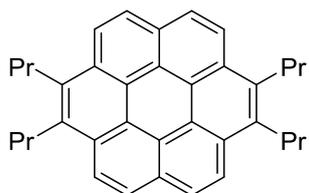
R = 3-пентил



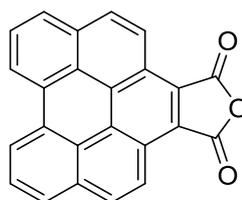
188a



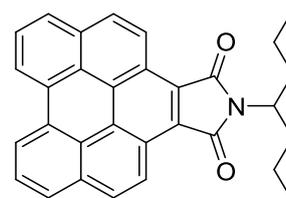
188b



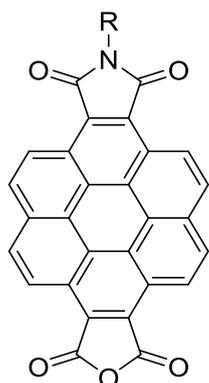
189



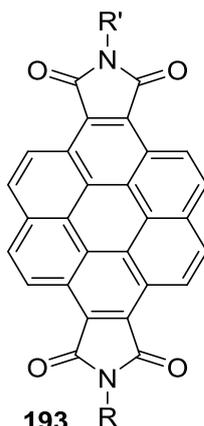
190



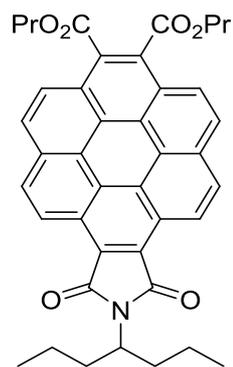
191



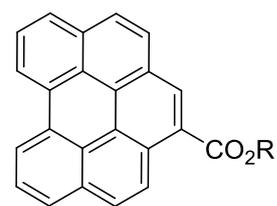
192



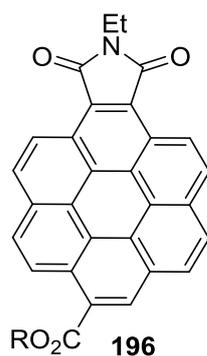
193



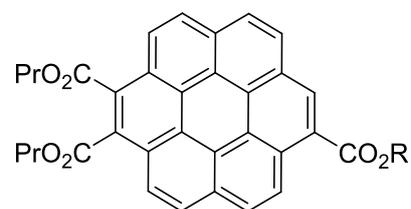
194



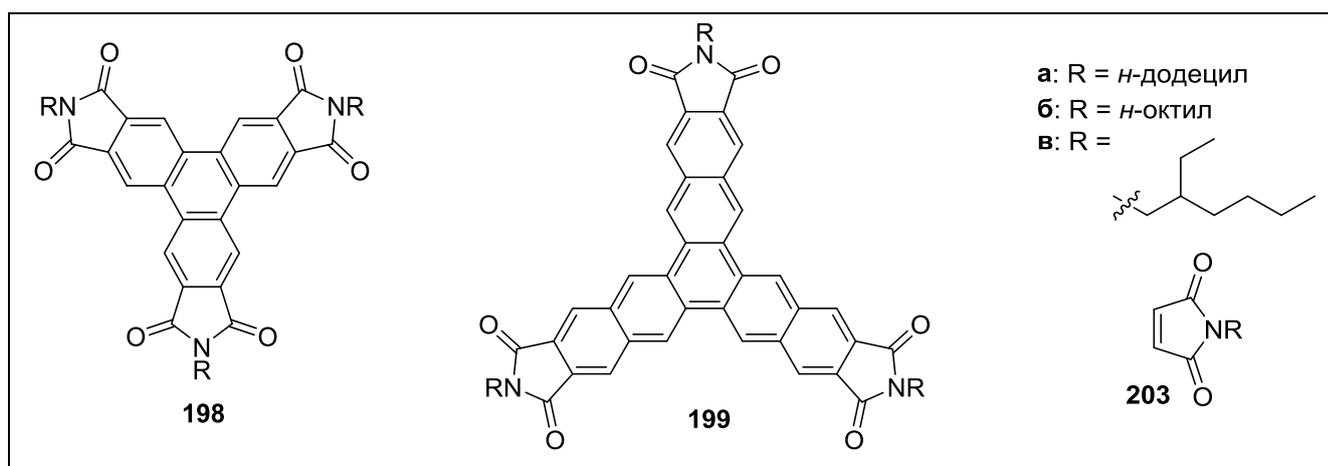
195



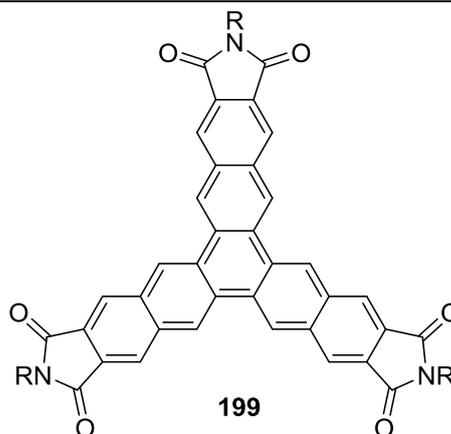
196



197



198

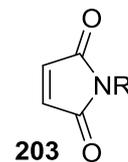
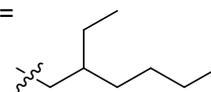


199

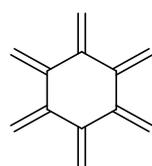
a: R = *n*-додецил

б: R = *n*-октил

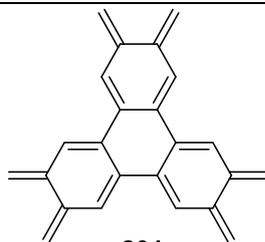
в: R =



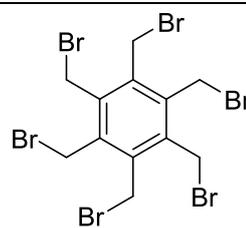
203



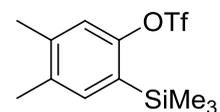
200



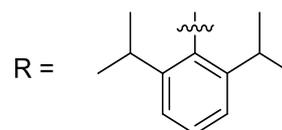
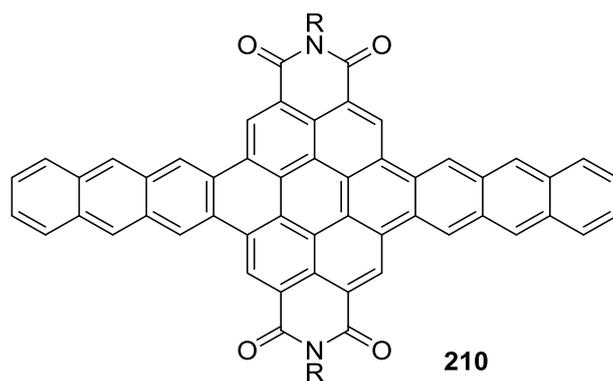
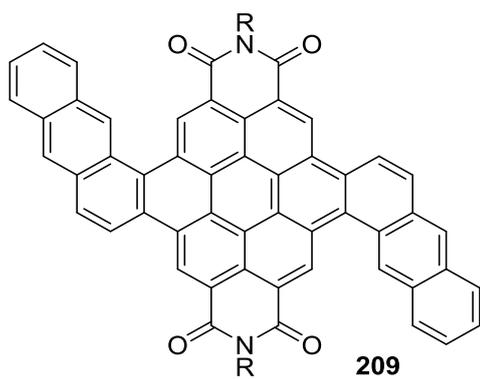
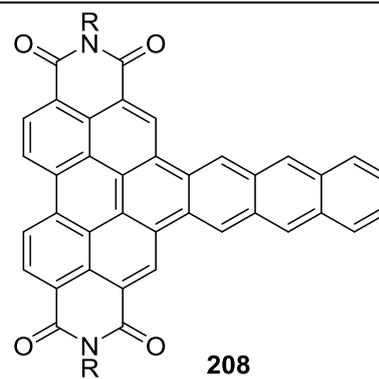
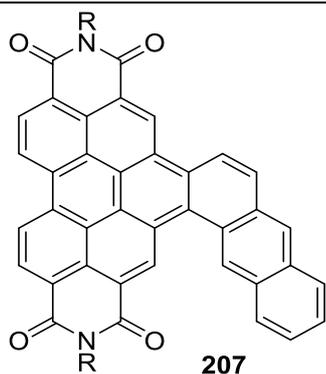
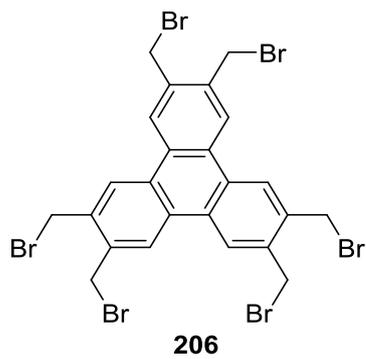
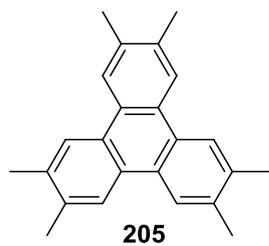
201

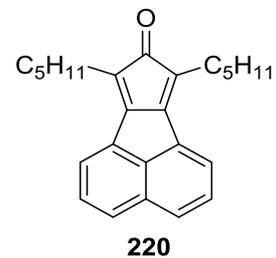
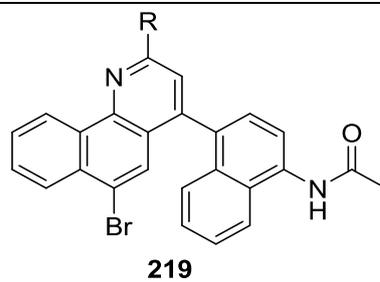
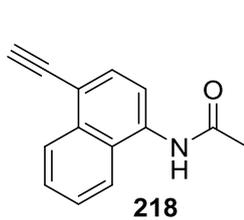
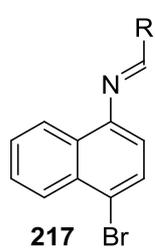
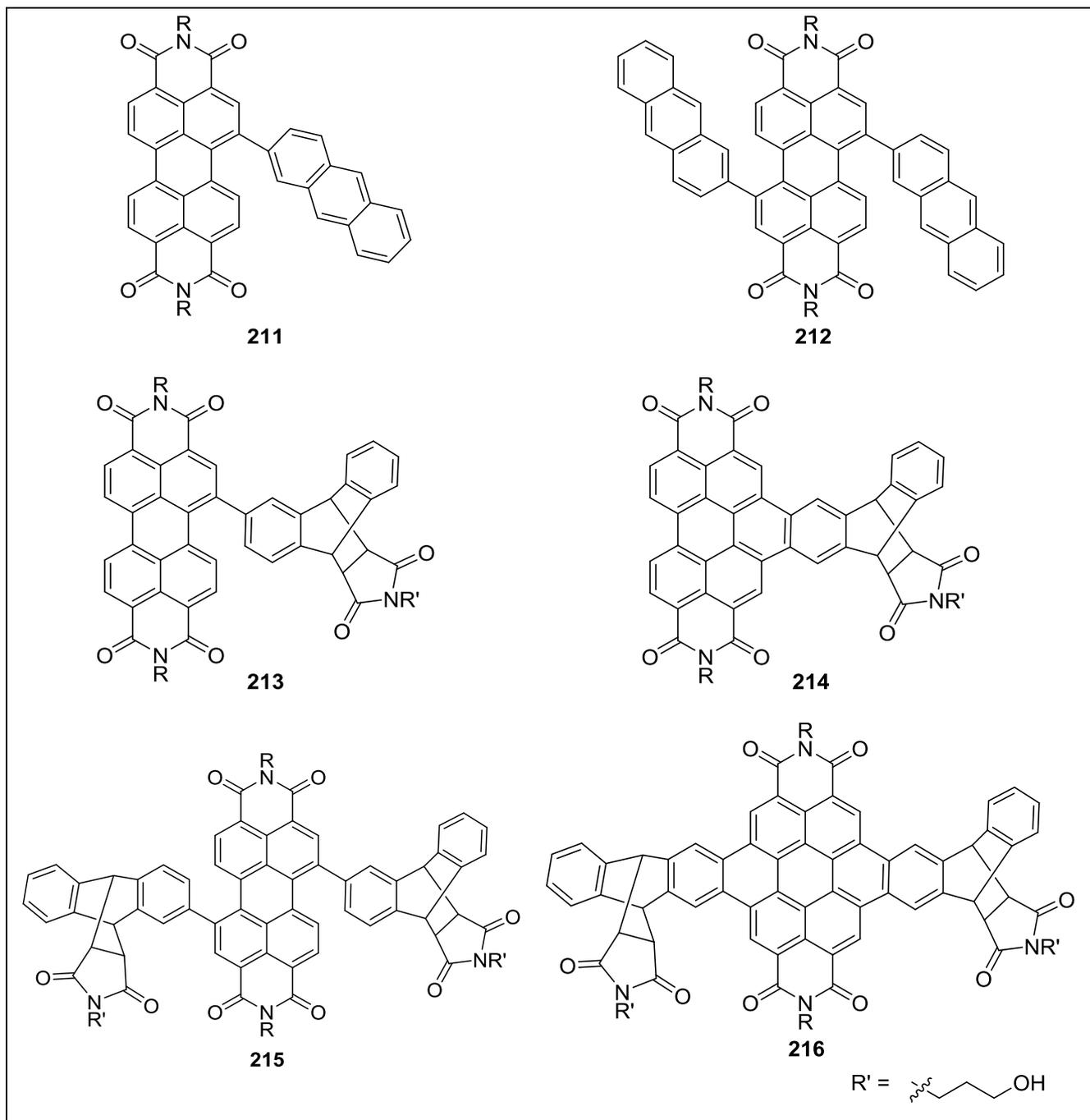


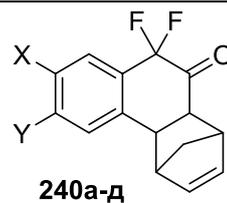
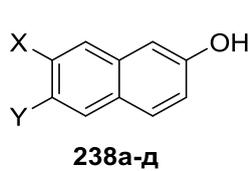
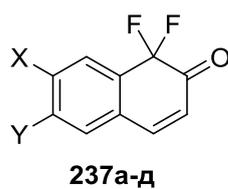
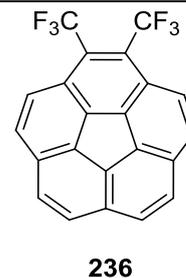
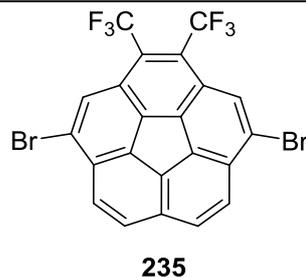
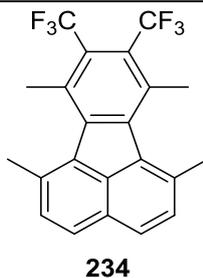
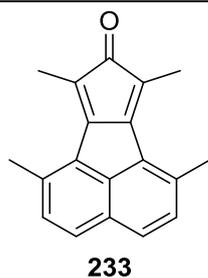
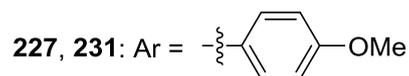
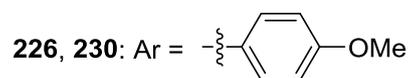
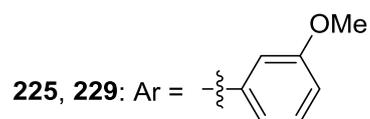
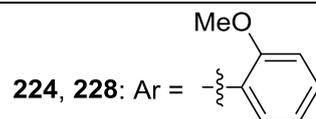
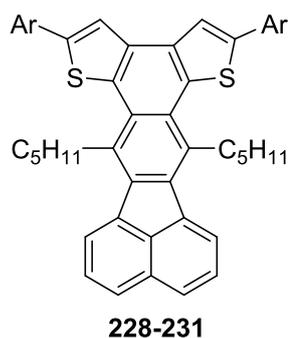
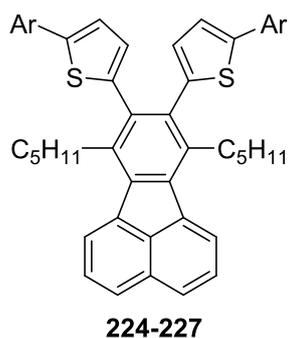
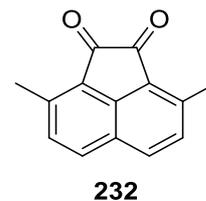
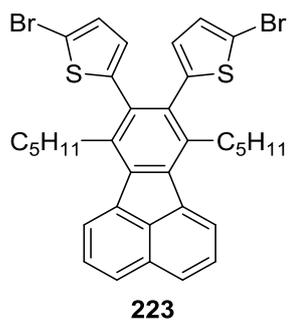
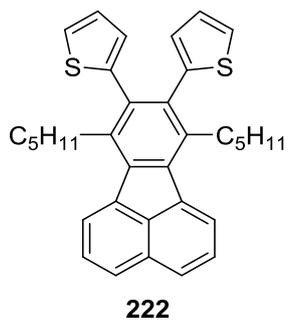
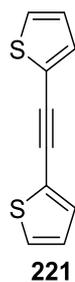
202



204







**a:** X=Y=H  
**б:** X=H, Y=Br  
**в:** X=Br, Y=H  
**г:** X=H, Y=CN  
**д:** X=H, Y=SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

