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

На правах рукописи

Bon Coryn

Ван Сыци

Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, и их карбонилирование в суперкислотах

1.4.3. Органическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н. Зонов Ярослав Викторович

Новосибирск - 2023

оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1. Карбонилирование фторорганических соединений по связям C-OR и	
С-Наl при насыщенном атоме углерода (обзор литературы)	10
1.1.1. Карбонилирование по связи C(<i>sp</i> ³)-OR	10
1.1.2. Карбонилирование по связи С(<i>sp</i> ³)–На1	11
1.2. Карбонилирование фторорганических соединений по связям C(<i>sp</i> ³)–OR и	
$C(sp^3)$ –Hal в бензильном положении	18
1.2.1. Карбонилирование по связи C(<i>sp</i> ³)–OR	18
1.2.2. Карбонилирование по связи С(<i>sp</i> ³)–На1	20
1.2.3. Превращения, аналогичные карбонилированию по связи C(<i>sp</i> ³)–OR	33
1.2.4. Превращения, аналогичные карбонилированию по связи C(<i>sp</i> ³)–Hal	
ГЛАВА 2. Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих	
ОН-группы в бензильных положениях (Обсуждение результатов)	49
2.1. Синтез одноатомных спиртов	50
2.2. Синтез диолов	55
ГЛАВА 3. Карбонилирование полифторированных алкилароматических спиртов,	
содержащих ОН-группы в бензильных положениях, в суперкислотах	58
3.1. Карбонилирование моно- и бис(полифторарил)метанолов	
3.2. Карбонилирование третичных перфторированных 1,1-диарилалкан-1-олов	62
3.3. Карбонилирование вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов	66
3.4. Карбонилирование полифторированных алкилароматических диолов	73
3.5. Карбонилирование полифторированных бензоциклобутен-1-олов	77
3.6. Реакции элиминирования HF из полифторированных карбоновых кислот	
и их метиловых эфиров	83
ГЛАВА 4. Строение соединений	88

ГЛАВА 5. Экспериментальная часть	
5.1. Физико-химические методы анализа	92
5.2. Исходные соединения	93
5.3. Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих	
ОН-группы в бензильных положениях	93
5.3.1. Синтез одноатомных спиртов	93
5.3.2. Синтез диолов	
5.4. Карбонилирование полифторированных алкилароматических спиртов,	
содержащих ОН-группы в бензильных положениях, в суперкислотах	
5.5. Реакции элиминирования HF из полифторированных карбоновых кислот	
и их метиловых эфиров	136
Выводы	139
Список сокращений и условных обозначений	141
Список литературы	142
Приложение 1	

Введение

Актуальность темы исследования.

Химия фторорганических соединений начала свое интенсивное развитие с середины XX века. Этому способствовали потребности развивающихся отраслей промышленности, таких как атомная и аэрокосмическая, в новых материалах с улучшенными эксплуатационными свойствами. К настоящему моменту фторсодержащие органические продукты, благодаря их характеристикам, нашли широкое применение в самых различных областях деятельности человека не только как материалы с уникальными физико-химическими свойствами для науки и техники, но и как эффективные препараты для медицины и сельского хозяйства с разнообразным спектром биологической активности [1–10]. Это обуславливает повышенный интерес к химии фторорганических соединений, как с прикладной, так и с теоретической точки зрения, и делает актуальным поиск новых путей их синтеза и модификации.

Кислотно-катализируемое карбонилирование полифторированных соединений – это малоизученная область химии фторорганичеких соединений, возможность его осуществления недавно была впервые показана в Лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН на примере превращений полифторбензоциклоалкенов в системе CO–SbF₅. B ланной диссертационной работе рассматривается возможность кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, как способ их превращения в α-арилзамещенные алифатические карбоновые кислоты и их производные. Последние представляют интерес, поскольку среди их представителей, содержащих атомы фтора как в алифатической, так и в ароматической части молекулы, имеются соединения, проявляющие высокую биологическую активность, или использующиеся для синтеза таковых [1-8]. Примеры биологически активных соединений имеются также и среди галогенированных бензоциклоалкен-1-карбоновых кислот [9-13]. Благодаря физико-химическим свойствам. обусловленным уникальным наличием перфторарильного фрагмента, полифторированные α-арилзамещенные карбоновые кислоты находят применение при создании различных перспективных функциональных материалов: органических полупроводников и фотолюминесцентных материалов [14-16], газовых сенсоров [17], а также супрамолекулярных самоассоциирующихся структур на основе π -стекинга для биомединских применений [18, 19]. Кроме того, наличие полифторированного ароматического цикла открывает возможности для дальнейшей модификации путем S_NAr замещения атомов фтора. Таким образом, изучение возможности кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов представляется актуальной задачей как с точки зрения расширения области применения данного синтетического метода, так и для изучения реакционной способности полифторированных карбокатионов, являющихся

интермедиатами в данном превращении.

Степень разработанности темы.

В настоящее время в углеводородном ряду известно большое число примеров реакций кислотно-катализируемого карбонилирования спиртов, алкилгалогенидов и других соединений, протекающих через присоединение СО к карбокатионам, генерируемым из них в кислотных системах, приводящих к образованию карбоновых кислот или их производных. В то же время, несмотря на широкое разнообразие фторсодержащих карбокатионов, возможность кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных соединений лишь недавно была показана в работах, выполненных в нашей лаборатории на примере карбонилирования полифторированных бензоциклоалкенов (ряда бензоциклобутена, индана и тетралина) и бензоцикобутен-1-онов в системе CO-SbF₅. Было обнаружено, что реакции соединений ряда бензоциклобутена сопровождались скелетными трансформациями четырехчленного цикла. В более ранних работах упоминалось лишь о чрезвычайно легком протекании обратной реакции декарбонилирования полифторированных ацилгалогенидов под действием кислот Льюиса. Известные примеры кислотно-катализируемого карбонилирования фторорганических соединений ограничивались лишь реакциями моно- и дифторзамещенных диарилкарбинолов (Ar₂RCOH, R = H, СН₃), а также адамантилгалогенидов с одним полифторалкильным заместителем, удаленным от реакционного центра.

Другие варианты карбонилирования – катализируемое комплексами переходных металлов карбонилирование по связи $C(sp^3)$ -X (X = Hal, OR), а также гидрокарбоксилирование и гидрокарбалкоксилирование алкенов с использованием СО, имеют достаточно ограниченный круг субстратов в ряду фторорганических соединений. Имеющиеся примеры Pd- или Со-катализируемого карбонилирования первичных бензильных производных $ArCH_2X$ (X = Cl, Br, I, OH, OCOOR) или аллиловых спиртов относятся к субстратам, содержащим лишь один атом фтора или трифторметильную группу в арильном или ненасыщенном фрагменте. Pd-, Ru- или Coкарбонилирование гидрокарбоксилирование катализируемое алкилиодидов, a также и гидрокарбалкоксилирование перфторалкилзамещенных этиленов было использовано для получения алифатических карбоновых кислот и их производных, содержащих атомы фтора в у- или более удаленных положениях. Имеется лишь один пример синтеза эфиров β-дифторзамещенных αарилпропионовых кислот путем Рd-катализируемого гидрокарбалкоксилирования 1,1-дифтор-2арилэтиленов [20].

Таким образом, реакции карбонилирования для полифторированных алкилароматических спиртов ранее описаны не были.

Цель и задачи работы

Изучение реакции кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных

алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, с целью выяснения возможностей ее использования для синтеза α-арилзамещенных алифатических карбоновых кислот и их производных.

Основными задачами настоящей работы являлись:

1. Синтез полифторированных алкилароматических спиртов и диолов, содержащих ОНгруппы в бензильных положениях, с различным строением алифатического фрагмента и характером замещения в ароматическом цикле путем восстановления полифторированных кетонов и производных карбоновых кислот;

2. Подбор условий, позволяющих осуществлять реакцию карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов и диолов;

3. Изучение карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов различных структурных типов:

- полифторированных моно- и диарилметанолов с различным характером замещения в ароматическом цикле

- полифторированных вторичных 1-арилалкан-1-олов с различным строением алифатического фрагмента, в том числе бензоциклоалкен-1-олов

- перфторированных третичных 1,1-диарилалкан-1-олов с различным строением алифатического фрагмента, в том числе 1-фенилбензоциклоалкен-1-олов

- полифторированных диолов с различным строением алифатических фрагментов, в том числе бензоциклоалкендиолов;

4. Изучение возможности карбонилирования бензоциклобутен-1-олов с превращением четырехчленного цикла или его сохранением;

5. Выделение продуктов превращений и установление строения полученных новых соединений.

Научная новизна.

Показана возможность карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов различных структурных типов (Ar_FCH₂OH, (Ar_F)₂CHOH, Ar_FCH(OH)CF₂R, (Ar_F)₂C(OH)CF₂R, где Ar_F = C₆F₅ или тетрафторфенил с полифторалкильным заместителем) в реакции с монооксидом углерода в присутствии ряда суперкислот с образованием α -арилкарбоновых кислот. Найдено, что для первичных и вторичных спиртов может быть достигнута полная конверсия в продукт карбонилирования.

Найдено, что взаимодействие полифторированных алкилароматических диолов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, с монооксидом углерода в присутствии таких суперкислот как FSO₃H–SbF₅ или TfOH–SbF₅ может приводить к присоединению двух молекул CO с образованием дикарбоновых кислот, либо к присоединению одной молекулы CO

6

с образованием шестичленных лактонов (при *орто*-расположении двух гидроксиалкильных группы).

Обнаружена возможность превращения вторичных полифторированных 1-арилалкан-1олов, содержащих атомы фтора в β -положении к гидроксильной группе, в присутствии FSO₃H– SbF₅, TfOH–SbF₅ в α , β -непредельные или аренкарбоновые кислоты в результате карбонилирования с сопутствующим элиминированием HF. Выявлен ряд факторов, влияющих на степень протекания данного процесса.

Показана возможность получения ряда кетокарбоновых или дикарбоновых кислот в результате карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов в присутствии FSO₃H–SbF₅ или TfOH–SbF₅ с сопутствующим замещением атомов фтора в безильном положении фторированного алкильного заместителя на кислородсодержащую функцию.

Установлено, что взаимодействие полифторированных бензоциклобутен-1-олов, а также циклических сульфоэфиров бензоциклобутен-1,2-диолов с СО в присутствии FSO₃H–SbF₅, как правило, сопровождается раскрытием четырехчленного цикла. Кроме того, найдены примеры карбонилирования с сохранением четырехчленного цикла, его расширения до пятичленного, а также образования полициклических соединений, содержащих в структуре антраценовый фрагмент.

Предложен метод синтеза полифторированных бензоциклоалкенолов и бензоциклоалкендиолов с четырех-, пяти- и шестичленным алифатическим циклом, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, восстановлением моно- и дикарбонильных производных полифторбензоциклоалкенов с использованием LiBH₄ в диэтиловом эфире.

Теоретическая и практическая значимость.

Расширена область возможного применения кислотно-катализируемого карбонилирования как метода функционализации спиртов в ряду фторсодержащих органических соединений. Проанализированы особенности превращений полифторированных алкилароматических спиртов в реакции с СО в присутствии суперкислот, выявлен ряд закономерностей, влияющих на выход продукта карбонилирования и селективность процесса. На основе реакции карбонилирования спиртов разработаны препаративные методы синтеза ранее не описанных полифторированных α-арилзамещенных карбоновых кислот с насыщенным или α,β-непредельным алифатическим фрагментом и ряда их эфиров, дикарбоновых кислот, аренкарбоновых кислот, изохроманонов.

Методология и методы исследования.

Для выполнения работы использовались методы органического синтеза, включающие реакции восстановления, карбонилирования, замещения и другие. Выделение и очистка полученных соединений осуществлялись методами экстракции, перегонки, сублимации, хроматографии и кристаллизации. Для установления состава, строения и чистоты полученных соединений использовались физико-химические методы исследования: спектроскопия ЯМР ¹⁹F, ¹H и ¹³C, ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения, PCA, а также микроанализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Реакции полифторированных алкилароматических спиртов и диолов, содержащих ОНгруппы в бензильных положениях, с монооксидом углерода в среде суперкислот, включающие карбонилирование и сопутствующие превращения.

2. Методы получения полифторированных бензоциклоалкенолов восстановлением кетонов.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью выполнения экспериментов и воспроизводимостью их результатов, а также использованием современных физико-химических методов для анализа состава реакционных смесей и установления структур синтезированных соединений. Строение впервые полученных веществ подтверждено методами спектроскопии ЯМР ¹H, ¹⁹F, ИК, масс-спектрометрии высокого разрешения, данными РСА и микроанализа.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации, выполнении экспериментальной части исследования, обработке экспериментальных данных, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовка научных статей к публикации, представление докладов на конференциях.

Публикации и апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 5 конференциях. По материалам диссертационной работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Структура диссертации.

Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 92 схемы, 7 рисунков и 1 таблицу. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (152 литературных источников) и приложения.

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к.х.н. Зонову Ярославу Викторовичу за постановку задачи исследования, чуткое руководство, неоценимую помощь в написании диссертационной работы и всестороннюю поддержку.

Автор благодарит коллектив Лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН за дружную рабочую атмосферу, а также всех сотрудников Центра спектральных исследований

8

НИОХ СО РАН за регистрацию ЯМР-, ИК- и масс-спектров, выполнение РСА и анализа методом ГХ-МС, а также сотрудников Лаборатории микроанализа за выполнение элементного анализа соединений.

ГЛАВА 1. Карбонилирование фторорганических соединений по связям C–OR и C– Наl при насыщенном атоме углерода (обзор литературы)

В обзоре рассмотрены имеющиеся литературные данные по карбонилированию фторорганических соединений по связям С-ОR (спирты и их эфиры) и С-Наl при насыщенном атоме углерода с участием монооксида углерода или его источников, приводящие к образованию карбоновых кислот и их производных. Круг рассматриваемых фторорганических соединений включает субстраты, содержащие один и более атомов фтора при α-, β-, γ- или δатоме углерода относительно реакционного центра. Для бензильных производных также включены субстраты, содержащие атомы фтора в ароматическом цикле или его бензильных положениях, что охватывает ситуации, когда электронные эффекты атома фтора могут оказывать значимое влияние на реакционный центр, учитывая их трансляцию через π-систему (кратная связь, бензольный цикл). Наибольшее число примеров подобных реакций фторорганических соединений относится к превращениям по бензильному положению. Поэтому с целью сопоставления реакции карбонилирования и других методов химических трансформаций, приводящих к такому же как и карбонилирование результату, в данном обзоре в том числе рассмотрены реакции фторсодержащих бензильных производных по связям С-ОК и C-Hal, в которых в рамках одностадийного химического превращения происходит формирование фрагмента C-COX (X = OR, SR, NR₂, Hal) с образованием новой углеродуглеродной связи, что приводит к α-арилкарбоновым кислотам и их производным.

1.1. Карбонилирование фторорганических соединений по связям C(*sp*³)–OR и C(*sp*³)– Наl в положении, отличном от бензильного

В данном разделе рассмотрены известные примеры карбонилирования по связям $C(sp^3)$ -OR и $C(sp^3)$ -Hal фторорганических соединений различной структуры, за исключением бензильных производных. Реакции последних, как наиболее многочисленная группа, будут рассмотрены в отдельном разделе.

1.1.1. Карбонилирование по связи C(sp³)-OR

Известно всего несколько примеров карбонилирования фторорганических соединений по связям C–OR не в бензильном положении. Это Pd-катализируемые реакции фторсодержащих эфиров аллиловых спиртов. Так, карбонилирование фосфата монофторзамещенного спирта **1** в этаноле, катализуруемое соединениями Pd⁰, приводит к эфиру β,γ-ненасыщенной кислоты при этом исходная конфигурация двойной связи не сохраняется (Схема 1) [21].



В другом примере описана реакция карбонилирования карбоната аллилового спирта **2** в близких условиях с целью получения биологически активных структурных аналогов дипептидов. Введение сразу двух достаточно объемных заместителей к атому азота способствует стереоселективному протеканию реакции без изменения конфигурации двойной связи [22]. Механизм данных превращений принципиально не отличается от рассмотренного ниже на Схеме 12 механизма карбонилирования карбонатов бензиловых спиртов.

1.1.2. Карбонилирование по связи C(sp³)–Hal

Примеров использования реакции карбонилирования для модификации фторорганических субстратов по связям С–Hal не в бензильном положении несколько больше, чем по связям С– OR. При этом помимо катализируемых металлокомплексами превращений, которые составляют большинство известных примеров, также известны случаи реализации других механизмов карбонилирования. Так для адамантилфторида **3** известно превращение с высоким выходом в соответствующую адамантанкарбоновую кислоту в реакции Коха-Хаафа в смеси муравьиной и серной кислот (Схема 2) [23]. Последняя способствует генерации адамантильного катиона за счет отрыва фторид-иона, который присоединяет СО, образующийся при разложении муравьиной кислоты. Другие примеры карбонилирования галогенадамантанов включают реакции пентафторпропилзамещенных бромидов **4** с образованием моно- и дикарбоновых кислот (Схема 2). Выходы кислот снижаются с увеличением акцепторной способности заместителя R. Для увеличения выхода дикарбоновой кислоты использовалась добавка AgNO₃, облегчающая образование карбокатиона [24].



Схема 2

Достаточно необычным вариантом карбонилирования без использования катализаторов на основе переходных металлов является радикальное карбонилирование огидроксиалкилиодидов **5** с образованием пяти–семичленных лактонов (Схема 3) [25]. В основе превращения лежит цепной радикальный процесс, в качестве инициатора которого используется AIBN в присутствии аллилтрибутилолова. Ввиду обратимости присоединения CO алкильными радикалами, для эффективного карбонилирования требуется достаточно высокое давление CO, а необратимое внутримолекулярное взаимодействие иодангидрида с OH-группой позволяет направить обратимые превращения радикальных интермедиатов в сторону образования конечного продукта.



Схема 3

Для полифторированных алкилиодидов с насыщенным алифатическим фрагментом, содержащим атомы фтора у *γ*- и более удаленных атомов углерода, разработано значительное

12

число вариантов катализируемого металлокомплексами карбонилирования по связям C–I. Несмотря на возможность β-гидридного элиминирования в интермедиатах, полученных после окислительного присоединения таких иодидов к металлокомплексу, удается подобрать условия, когда внедрение CO по связи C–Met успешно конкурирует с элиминированием, приводящим к алкену. Так, описаны различные варианты карбонилирования первичных и вторичных иодалканов с перфторалкильным фрагментом, присоединенным к β-атому углерода, катализируемые комплексами Pd, Co, Rh, протекающие в водно-спиртовой среде или в спиртах и приводящие к соответствующим карбоновым кислотам или их эфирам (Cxema 4) [26]. Помимо типа катализатора, на выход продуктов существенно влияет и выбор используемого основания. Из дииодпроизводных в аналогичных условиях были получены дикарбоновые кислоты [27].



Схема 4

Карбонилирование полифторированных алкилиодидов в присутствии палладиевого катализатора и ряда первичных и вторичных аминов позволяет осуществить присоединение сразу двух молекул СО с образованием амидов α-кетокислот. При этом продукты монокарбонилирования также образуются, но, как правило, в существенно меньших количествах (Схема 5) [28].



Схема 5

Каталитическая система на основе Rh позволяет осуществить карбонилирование иодбутана **6** уже при атмосферном давлении. Реакция проводится в присутствии фенола, в результате чего продуктом является фениловый эфир соответствующей кислоты, полученный с практически количественным выходом. Предложенный авторами работы механизм, включающий участие комплексов Rh^I, представлен на Схеме 6 [29]. В подобной каталитической системе из иодбутана **6** и тиофенола был получен тиоэфир, при этом для того, чтобы подавить нежелательную реакцию $S_N 2$ замещения с участием субстратов, требуется более высокое давление CO и тщательный подбор условий [30].



Схема 6

Еще одна каталитическая система, применимая в том числе для карбонилирования полифторированных алкилиодидов, была разработана с использованием пинцетного комплекса рутения [31]. Относительно невысокий выход сложного эфира 7 авторы объясняют высокой летучестью продукта (Схема 7). Данная каталитическая система показала высокую селективностью и совместимость с различными гетероциклическими фрагментами.



Схема 7

Иодалканы с перфторалкильным фрагментом у β -атома, которые являются субстратами в реакциях карбонилирования, представленных на схемах 3, 4, 5 и 7, обычно синтезируются присоединением соответствующих перфтоалкилиодидов к алкенам в реакциях радикального типа. Использование каталитических систем на основе палладия позволяет совместить это превращение с карбонилированием в рамках одного процесса, что позволяет исключить стадию синтеза промежуточного полифторированного алкилиодида, а сразу получать производные карбоновых кислот с перфторалкильным фрагментом у β -атома углерода из перфториодалкана, алкена и СО в присутствии спиртов или аминов. Так была предложена фотохимическая система на основе PdCl₂(PPh₃)₂, позволяющая осуществлять четырехкомпонентную реакцию с образованием перфторалкилзамещенных эфиров **8** с использованием облучения ксеноновой лампы (Схема 8); излучение здесь применяется, по-видимому, для активации промежуточных комплексов палладия. Следует отметить, что в данном случае требуется достаточно высокое давление СО. В аналогичных условиях при использовании омега-гидроксиалкенов в качестве субстратов осуществлен синтез лактонов **9** [32].

$$C_{6}F_{13}I + R + EtOH \xrightarrow{CO (45 \text{ arm.}),} C_{6}F_{13}I + K_{2}CO_{3}, DMAP \xrightarrow{K_{2}CO_{3}, DMAP} C_{6}F_{13} \xrightarrow{R} OEt$$

 $R = C_6 H_{13} (84\%), PhC_2 H_4 (76\%)$



Недавно была предложена каталитическая система, позволяющая осуществлять подобные превращения без фотохимического воздействия и даже при атмосферном давлении СО. В качестве субстратов был протестирован широкий спектр перфторированных алкилиодидов и алкенов, содержащих различные алкильные заместители, в том числе несущие карбонильную, сложноэфирную, амидную функции и атом брома, в результате чего был синтезирован широкий набор эфиров **10** (Схема 9). Помимо фенолов в реакции также могут быть использованы алифатические спирты [35]. В несколько модифицированных условиях и при более высоком давлении СО могут быть получены соответствующие ариламиды **11**. В качестве N-нуклеофилов могут выступать алифатические амины, сульфонамиды, производные гидразина. Для ряда

алифатических аминов отмечено образование заметных количеств продукта двойного карбонилирования - α-кетоамида [33].



Схема 9

Помимо перфторалкилиодидов в качестве фторированных галогенидов в подобных Рdкатализируемых четырехкомпонентных реакциях карбонилирования также могут использоваться эфиры и амиды бромдифторуксусной кислоты, что позволяет получать различные производные 2,2-дифторглутаровой кислоты **12** (Схема 9) [33]. Представленные на Схеме 9 реакции имеют схожий механизм, который проиллюстрирован на примере последнего превращения. Палладиевый катализатор выполняет здесь несколько функций. Во-первых, он выступает в роли восстановителя, после переноса электрона от которого генерируются перфторалкильные радикалы, которые далее присоединяются к алкену. Во-вторых, он участвует в дальнейших превращениях образующихся при этом радикальных интермедиатов.

Таким образом, большая часть известных примеров катализируемого металлокомплексами карбонилирования по связям C-Hal, не находящимся в бензильном положении, относится к карбонилированию полифторированных алкилиодидов с насыщенным алифатическим Для фторированных аллилгалогенидов фрагментом. такие примеры отсутствуют, однако известно катализируемое палладием превращение фторсодержащего αгалогенкетона 13 в соответствующий β-кетоэфир [34] (схема 10). Отсутствие возможности для β-гидридного элиминирования, как и в случае бензил- или аллилгалогенидов, способствует гладкому протеканию реакции.



Схема 10

1.2. Карбонилирование фторорганических соединений по связям C(*sp*³)–OR и C(*sp*³)– Наl в бензильном положении

1.2.1. Карбонилирование по связи C(sp³)-OR

Единственным известным примером карбонилирования фторорганических соединений с участием OR-группы в бензильном положении, протекающим в условиях кислотного катализа без использования металлокомплексных катализаторов, является карбонилирование вторичных и третичных фторзамещенных диарилкарбинолов в реакции с серной и муравьиной кислотами, приводящее к кислотам **14** (Схема 11) [35]. В реакции используется CO, генерируемый *in situ*, авторы показали что отключение перемешивания реакционной массы после добавления муравьиной кислоты приводит к образованию пересыщенного раствора CO, что позволяет добиться повышения эффективности карбонилирования и выхода соответствующих кислот. Вариант проведения реакции в замкнутом сосуде под давлением, что также могло повысить концентрацию растворенного CO, авторами не рассматривается.





Известные методы карбонилирования фторсодержащих бензиловых спиртов и их эфиров с использованием металлокомплексного катализа относятся к Pd-катализируемым реакциям. Для вовлечения в реакцию карбонилирования бензиловых спиртов их OH-группа должна быть проацилирована, что может достигаться либо на предварительном этапе синтеза сложных эфиров, либо непосредственно в реакционной системе. Так, в предложенном в работе [36] методе (Схема 12) бензиловые спирты активируются взаимодействием с диметилкарбонатом в присутствии основания, а образующийся *in situ* смешанный карбонат включается в каталитический цикл. Реакция проводится в среде метанола, поэтому продуктами реакции являются метиловые эфиры кислот **15**, образующиеся с хорошими выходами.

В другом методе карбонилирование смешанного бензилфенилкарбоната проводится в инертном растворителе, а продуктами реакции являются фениловые эфиры кислот **16** (Схема 12) [37]. Добавлением в систему требуемого спирта можно получить соответсвующий сложный эфир. В отличие от предыдущей реакции, подобранная эффективная каталитическая система позволяет достигать высоких выходов продуктов карбонилирования уже при атмосферном

давлении СО. Использование карбонатов в качестве исходных субстратов приводит к тому, что единственным побочным продуктом реакции является углекислый газ. Предполагаемый авторами механизм процесса приведен на Схеме 12. Можно отметить, что авторы пытались распространить найденную реакцию на эфиры алифатических спиртов, в частности был испытан (2,2,2-трифтоэтил)фенилкарбонат, но в данном случае карбонилирования не наблюдалось.



Схема 12

Весьма близким, с точки зрения механизма, к реакциям Pd-катализируемого карбонилирования карбонатов бензиловых спиртов является превращение napaфторбензилового спирта в эфир *пара*-фторфенилуксусной кислоты в реакции с диэтилоксолатом в присутствии основания и палладиевого катализатора (Схема 12) [38]. Реакция также включает стадию активации ОН-группы путем ее этерификации с участием диэтилоксолата, однако образования молекул СО в данном случае не происходит, палладиевый катализатор переносит в бензильное положение группу COOEt, образующуюся после декарбоксилирования оксолатного фрагмента.

Еще одним интересным вариантом карбонилирования фторсодержащих бензиловых спиртов является Pd-катализируемое превращение 1-арилаллиловых спиртов 17 в кислоты 18 в присутствии смеси уксусного ангидрида и муравьиной кислоты (Схема 13) [39]. Уксусный ангидрид ацилирует спирты, активируя их для дальнейшего карбонилирования, источником СО

для которого служит муравьиная кислота. В ходе реакции целиком происходит изомеризация аллильного фрагмента, в результате чего карбонилирование происходит по менее замещенному концу аллильного фрагмента с образованием только *E*-изомеров кислот **18**. Аналогичный результат может быть получен, если вместо спиртов **17** использовать коричные спирты **19**. Данный результат объясняется образованием в обоих случаях в качестве интермедиата палладиевых комплексов, в которых палладий связан не с конкретным атомом углерода, а координирован с аллильной π -системой в целом.



Схема 13

1.2.2. Карбонилирование по связи C(*sp*³)–Hal

Для фторсодержащих бензилгалогенидов известно большое реакций число карбонилирования по связи $C(sp^3)$ -Hal. Среди них присутствуют как реакции, катализируемые металлокомплексами, субстратами которых выступают малофторированные для бензилгалогениды, так и реакции карбонилирования полифторированных соединений, катализируемые пятифтористой сурьмой как мощной кислотой Льюиса.

Кислотно-катализируемое карбонилирование полифторированных соединений было обнаружена и изучено в Лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН на примере превращений полифторбензоциклоалкенов (бензоциклобутен, индан, тетралин) и их производных в системе CO–SbF₅. Найденные превращения являются первым примером, демонстрирующим возможность карбонилирования перфторированных соединений, причем все превращения были выполнены при атмосферном давлении СО. В более ранних работах встречались лишь примеры, свидетельствующие о чрезвычайно легком протекании обратной реакции - декарбонилирования полифторированных ацилгалогенидов под действием SbF₅. (Схема 14) [40, 41].

Во всех описанных примерах карбонилирование 1-R-перфторинданов (R = H, CF_3 , C_2F_5 , C_6F_5) и 1-R-перфтортетралинов ($R = C_2F_5$, C_6F_5) в системе CO–SbF₅ протекает по замещенному положению пятичленного цикла и приводит к фторангидридам **20** (Схема 15). Данное превращение, по-видимому, носит обратимый характер, глубина конверсии зависит от сочетания стерического и электронного влияния заместителя R, а также используемого количества SbF₅. Для соединений тетралинового ряда отмечается заметно меньшая величина конверсии в сравнении с соответствующими инданами, что объясняется, вероятно, менее благоприятным стерическим влиянием в полифторированном шестичленном цикле. Кислоты, образующиеся при гидролизе фторангидридов **20**, как правило, неустойчивы и легко декарбоксилируются, за исключением гидропроизводного **21**. Однако обработка метанолом либо реакционной массы, либо экстракта, полученного после ее водной обработки и содержащего фторангидриды **20**, позволяет получать соответствующие эфиры [42].



Схема 15

Полифторинданы 22, не содержащие в бензильном положении фрагмента CFR, в системе CO–SbF₅ присоединяют две молекулы CO с образованием фторангидридов дикарбоновых кислот 23, конверсия в данных превращениях не превышает 60%. В процессе водной обработки реакционной массы фторангидриды 23 превращаются в соответсвующие монокарбоновые кислоты в результате гидролиза и декарбоксилирования одной из СООН групп (Схема 16). Обработка реакционной массы метанолом позволяет получить эфиры дикарбоновых кислот 24.

Для инданов с перфторированным алифатическим циклом карбонилированию подвергается только одна из двух бензильных CF₂-групп. Направление карбонилирования производных перфториндана с заместителем в ароматическом цикле согласуется с образованием более стабильного карбокатионного интермедиата [42]. В отличие от этого, получить продукты карбонилирования из перфтортетралина или его 6-CF₃ или 6-CH₃ производных не удается.



Гетероциклический аналог перфториндана - соединение **25** демонстрирует несколько отличное от перфториндана поведение в системе CO–SbF₅ при избытке пятифтористой сурьмы. Так, его карбонилирование приводит к присоединению лишь одной молекулы CO с образованием раствора соли катиона **26** и соответствующих монокарбоновых кислот после обработки реакционной массы HF–Py и водой (Схема 16) [42].

В отличие от полифторированных инданов и тетралинов, карбонилирование полифторбензоциклобутенов в системе CO–SbF₅ сопровождается трансформациями четырехчленного цикла, при этом достигается полная конверсия исходного субстрата. В большинстве случаев происходит раскрытие четырехчленного кольца с образованием ациклических карбоновых кислот или производных изохромена, как продуктов последующей

гетероциклизации. Раскрытие цикла происходит в образующемся после присоединения молекулы СО ацильном катионе **27** (Схема 17). Данное превращение необратимо, что способствует достижению полной конверсии вне зависимости от положения равновесия на стадии карбонилирования, приводящей к катиону **27**.



Схема 17

Перфторбензоциклобутен (28) в системе CO–SbF₅, как и перфториндан (см. Схема 16), присоединяет две молекулы CO, после чего происходит раскрытие четырехчленного цикла и последующая гетероциклизация (Схема 18). Однако селективного образования одного продукта не происходит, а получатся равновесная смесь трех соединений, гидролиз которой дает смесь продуктов 29-31 [43].



Схема 18

Трифторметилзамещенные по ароматическому кольцу бензоциклобутены **32** в системе CO–SbF₅ претерпевают аналогичные превращения; карбонилирование селективно протекает через образование более устойчивых бензоциклобутенильных катионов, содержащих CF₃-группы в нерезонансных положениях (Схема 18) [43].

Перфторированные 1-R-бензоциклобутены ($R = CF_3$, C_2F_5 , $CF(CF_3)_2$, C_6F_5) в системе CO– SbF₅ подвергаются монокарбонилированию по замещенному положению с последующим раскрытием четырехчленного цикла (Схема 19). Образующиеся при этом катионы **33** в случае перфторалкильных производных изомеризуются в ацильные катионы **34** и дают, после обработки водой или метанолом, соответствующие кислоты и эфиры. В то же время пентафторфенилзамещенный катион **33** циклизуется с образованием изохроменильного катиона, давая после гидролиза изохроменон **35** [43].



Схема 19

Перфтор-2-R-бензоциклобутен-1-оны (R =F, CF₃, C₂F₅, CF(CF₃)₂, C₆F₅) также вступают в реакцию карбонилирования в системе CO–SbF₅ (Схема 20) [44]. Для R = F, C₆F₅ реакция приводит к изохроменонам **35** и **36**, которые образуются в результате гетероциклизация ацильного катиона **37**, получающегося после присоединения молекулы CO и раскрытия четырехчленного цикла кетона. В случае перфторалкильных производных происходит изомеризация катиона **37** с перемещением двойной связи в боковой цепи, аналогичная превращению катиона **33** в **34** (см. Схема 19), и последующая гетероциклизация с образованием производных изохромена (для R = CF₃, C₂F₅). Перфторизопропилзамещенный кетон дает ациклический продукт **38**. При этом результат монокарбонилирования трифторметилзамещенного кетона полностью аналогичен результату, полученному при карбонилировании перфторбензоциклобутена **28** с присоединением двух молекул CO (Схема 18) [43].



Кроме того, в работе [44] было показано, что при проведении реакции перфтор-1-Rбензоциклобутенов с CF₃COOH или (CF₃CO)₂O в среде SbF₅ в замкнутом сосуде одновременно происходит синтез карбонильных производных и их последующее карбонилирование. Необходимый для этого CO генерируется *in situ*, поскольку в процессе реакции на первой стадии из CF₃COOH или ее ангидрида получается CF₃COF, который под действием SbF₅ разлагается на CO и CF₄ (Схема 21).



Характер превращений перфторированных 1,2-дизамещенных бензоциклобутенов в системе CO–SbF₅ несколько иной. Для них характерно расширение четырехчленного цикла с включением в него молекулы CO и образованием индан-2-онов. В зависимости от заместителей в бензоциклобутене **39** конечный продукт карбонилирования образуется в результате присоединения одной (\mathbb{R}^1 , $\mathbb{R}^2 = C_6F_5$, CF₃), двух ($\mathbb{R}^1 = \mathbb{R}^2 = CF(CF_3)_2$) и даже трех (\mathbb{R}^1 , $\mathbb{R}^2 = C_2F_5$, C_2F_2 или C_2F_5 , CF₃) молекул CO (Схема 22). В зависимости от вида обработки реакционной смеси были выделены продукты различных типов. В то же время, если карбонилирование бензоциклобутенов **39** проводить при повышенной температуре (70°C), то во всех случаях продуктом реакции являются соли соответствующих изохроменильных катионов, а после

25

обработки реакционной массы метанолом - метоксизохромены **40** [45], которые соответствуют присоединению лишь одной молекулы СО.



Схема 22

Превращения, происходящие в процессе карбонилирования перфторированных 1,2дизамещенных бензоциклобутенов на примере диэтильного производного представлены на Схеме 23 [45]. Авторы предполагают, что расширение четырехчленного цикла в продукте карбонилирования происходит через его промежуточное раскрытие и последующую циклизацию через атаку карбокатиона 41 по C=C связи кетенового фрагмента; возможность расширения цикла в результате 1,2-сдвига также не исключается. Отсутствие аналогичного пути превращений для катиона 33 при карбонилировании монозамещенных бензоциклобутенов (см. Схема 19) объясняется термодинамическими факторами. Образование индан-2-она 42 является результатом кинетического контроля реакции. При увеличении температуры возможно раскрытие пятичленного цикла соединения 42 с образованием катиона 41 и его гетероциклизация в термодинамически более устойчивый продукт - соль изохроменильного катиона (Схема 23).



В отличие от 1,2-дизамещенных производных, перфторированные 1,1-диалкилбензоциклобутены **43** не вступают в реакцию карбонилирования в системе CO–SbF₅. В то же время пентафторфенильное производное подвергается карбонилированию с расширением четырехчленного цикла и образованием, после гидролиза, дикетона **44** (Схема 24) [45].



Итак, рассмотренные выше реакции карбонилирования, протекающие по связям С-F в бензильном положении полифторированных соединений, происходят при катализе пятифтористой сурьмой. В отличие от этого, субстратами для описанных в литературе реакций карбонилирования, катализируемых металлокомплексами, выступали лишь малофторированные бензилгалогениды, при этом примеры карбонилирования по связям С-F отсутствуют. Большая часть используемых каталитических систем базируется на комплексах палладия, однако есть и примеры использования в качестве катализаторов соединений кобальта. Так, в работе [46] описано получение фторфенилуксусных кислот 45 в результате карбонилирования соответствующих бензилбромидов в двухфазной системе *трет*-AmOH-вода с использованием Co₂(CO)₈ в качестве катализатора (Схема 25). Реакция чувствительна к влиянию акцепторных заместителей в бензольном кольце и выходы для фторзамещенных кислот невысоки. Позднее была разработана другая, гораздо более эффективная каталитическая система, использующая комплекс кобальта с бензимидазольным производным, позволяющая

27

осуществлять карбонилирование различных бензилхлоридов, в том числе фторпроизводных **46** с образованием арилуксусных кислот при атмосферном давлении СО в двухфазной системе *н*-ВиОН–вода. Реакция характеризуется мягкими условиями, высокими выходами и селективностью превращения, в котором не затрагивает не только связи Ar–F, но и связи Ar–Cl и Ar–Br. Предполагаемый механизм приведен на Схеме 25 [47].



Схема 25

В другом примере сообщается об использовании смешанного катализатора на основе пиридин-2-карбоксилата кобальта и ацетата палладия для превращения *пара*фторбензилхлорида или бромида в соответствующую фенилуксусную кислоту (Схема 25) [48], однако для ее проведения требуются гораздо более жесткие условия. На ряде примеров также показано, что связи Ar–Hal (Hal = F, Cl, Br) также не участвуют в превращении в данных условиях.

Для превращения *орто-*, *мета-* и *пара-*изомеров фторзамещенных бензилхлоридов в фенилуксусные кислоты была использована система на основе Pd(PPh₃)₂Cl₂ в смеси водаксилол, обеспечивающая хорошие выходы в достаточно мягких условиях, но при повышенном давлении CO (схема 26) [49]. В другом примере Pd(PPh₃)₂Cl₂ был использован для селективного карбонилирования тригалогенхинолина **47** по бензильному положению. Реакция проводилась в метаноле, поэтому ее продуктом был метиловый эфир кислоты и несмотря на то что реакция проводилась при комнатной температуре и атмосферном давлении СО, выход продукта был достаточно высоким (схема 26) [50].



Схема 26

Одна и та же каталитическая система может быть использована как для карбонилирования бензилбромидов, так И для карбонилирования ПО связи Ar–Br. Так, В реакции дибромфтортолуола 48 с СО в присутствии Pd(dppf)Cl₂ получен эфир фторзамещенной дикарбоновой кислоты. Реакцию проводили в два этапа: сначала при 60°С и давлении СО 5 атм., затем 120°С и давлении СО 40 атм., по видимому, карбонилирование по связи Ar-Br требует более жестких условий, поскольку для карбонилирования бензилбромида 49 в аналогичной системе по бензильному положению было достаточно более мягких условий (схема 26) [51].

В работе [52] карбонилирование трифторметилзамещенного бензилхлорида на палладиевом катализаторе в присутствии салицилового альдегида было использовано для получения хромена **50** (схема 27). Первоначально образующийся эфир арилуксусной кислоты в

основных условиях претерпевает внутримолекулярную конденсацию в хроменон.



Одной из вариаций метода карбонилирования бензилхлоридов, позволяющей отказаться от использования газообразного СО, является применение муравьиной кислоты в качестве его источника. Таким способом *орто-* и *пара-*изомеры фторзамещенных бензилхлоридов были превращены во фторфенилуксусные кислоты с приемлемыми выходами. Палладиевый катализатор, катализирующий карбонилирование, одновременно разлагает муравьиную кислоту с выделением СО *in situ*, предполагаемый механизм превращения приведен на Схеме 28 [53].





Помимо гомогенных катализаторов карбонилирования для получения арилуксусных кислот из бензилбромидов может быть использован и гетерогенный палладиевый катализатор

на активированном угле, который был использован для карбонилирования фторсодержащих бензилбромидов **51** с хорошими выходами (схема 28) [54]. Авторы при этом также отмечают удобство такого катализатора в работе из-за простоты отделения фильтрацией и возможности его повторного применения.

Амиды карбоновых кислот также могут быть получены в результате карбонилирования бензилгалогенидов на палладиевых катализаторах в присутствии аминов. В данной ситуации необходима тщательная оптимизация условий, чтобы снизить вклад алкилирования исходного амина бензилгалогенидом. Так в реакции *орто*-фторбензилхлорида с СО и морфолином был получен амид **52** с высоким выходом (схема 29) [55]. Интересно отметить, что при наличии атома фтора во втором *орто*-положении реакция не происходит вовсе.



Весьма интересным примером карбонилирования бензилхлоридов, в том числе и фторзамещенных, приводящего к амидным производным, является их реакция с пропаргиламинами в присутствии палладиевого катализатора и три(формилокси)бензола, последний выступает в роли источника СО. Результатом данного превращения является

присоединение двух молекул CO с замыканием пиррольного цикла, приводящее к продуктам **53** (схема 29) [56]. Вначале происходит карбонилирование бензилхлорида с образованием пропаргиламидного производного, после чего происходит замыкание пятичленного цикла с включением в него второй молекулы CO. Подобное карбонилирование фторсодержащих бензилхлоридов с использованием три(формилокси)бензола в присутствии 2-алкиниланилинов, вместо пропаргиламинов, позволяет получать ациклические амидные производные **54**, которые были использованы авторами без выделения в *опе pot* синтезе индолов (схема 29) [57].

Для получения амидов фенилуксусных кислот из соответствующих бензилхлоридов был предложен подход, близкий к реакции карбонилирования, но позволяющий избежать использования (или образования в качестве побочного продукта) токсичного газообразного СО. Так, Pd-катализируемое взаимодействие фторсодержащих бензилхлоридов с карбамоилсиланами приводит к их превращению в диалкиламиды **55** [58, 59] (схема 30).



Образование тиоэфиров карбоновых кислот в результате реакции карбонилирования бензилгалогенидов, в том числе фторированных, также описано в литературе. Так, в реакции бензилхлоридов с W(CO)₆ и тозилхлоридом на палладиевом катализаторе были получены тиоэфиры **56** с умеренными выходами (схема 31) [60]. Гексакарбонилвольфрам выступает в роли источника CO и одновременно восстановителя для сульфонилхлорида, что позволяет избежать использования тиолов, обладающих сильным неприятным запахом, в качестве исходных соединений.



Палладий-катализируемое карбонилирование бензилгалогенидов привлекло внимание как быстрый и эффективный метод синтеза молекул, содержащих короткоживущий радиоактивный изотоп углерода ¹¹C, удобным источником которого для химических синтезов является CO. C его использованием была синтезирована меченная по карбонильному атому углерода *пара*фторфенилуксусная кислота и ряд ее производных для применения в биологических исследованиях (схема 32) [61-63].



Схема 32

1.2.3. Превращения, аналогичные карбонилированию по связи C(sp³)-OR

Использование в синтезе монооксида углерода или его источников имеет свои недостатки, к которым можно отнести его значительную токсичность, а кроме того необходимость работы при повышенном давлении. В связи с чем все больше разработок в этом направлении включают применение практически безопасного CO₂, который может быть использован для карбоксилирования по связям C–OR или C–Hal в бензильном положении с использованием восстановительных систем различных типов. Для фторзамещенных бензиловых спиртов и их эфиров известны несколько вариантов превращений, не включающих использования CO или его химических эквивалентов, но приводящих к аналогичному результату - образованию арилуксусных кислот и их производных. Во всех этих случаях вместо CO используется CO₂ в сочетании с различными вариантами восстановления.

Одним из таких примеров является фотохимическое превращение карбонатов бензиловых спиртов **57** в фенилуксусные кислоты в реакции с CO₂ в присутствии двойного катализатора, состоящего из комплекса палладий-иридиевого и третичного амина, под действием видимого света. Активация субстрата для карбоксилирования происходит путем восстановления иридиевым комплексом комплекса Pd^{II}, полученного после стадии окислительного присоединения субстрата. Предполагаемый механизм превращения приведен на Схеме 33 [64].



Схема 33

Недавно был разработан метод фотохимического карбоксилирования бензиловых спиртов и их эфиров, не требующий применения комплексов металлов для осуществления фотокаталитического превращения. Так, ряд первичных, вторичных и даже третичных спиртов и их ацилированных производных были фторсодержащих превращены В соответствующие арилуксусные кислоты с использованием ариламинов в качестве фотокатализаторов, роль восстановителя здесь играет третичный амин (Схема 34). В случае введения в реакцию спиртов использовалась добавка уксусного ангидрида в качестве ацилирующего реагента для активации ОН группы, хотя было показано, что в его отсутствие реакция также протекает, но с меньшей эффективностью. Авторы полагают что в данном случае в реакцию вступают моно-бензилкарбонаты, образующиеся при взаимодействии спиртов с СО₂. Совокупность происходящих превращений представлена на Схеме 34 [65].



Схема 34

Методом прямого превращения бензиловых спиртов в фенилуксусные кислоты является их электрохимическое карбоксилирование в ячейке с платиновым катодом и магниевым анодом [66]. Однако данный метод дает хорошие результаты лишь в случае наличия в ароматическом цикле сильных электронных акцепторов, в иных случаях электрохимическое восстановление промежуточно образующегося в реакции карбонат-аниона $ArCH_2OCO_2^-$ до бензильного аниона, непосредственно реагирующего с CO_2 с образованием карбоновых кислот, существенно затруднено. Для моно- и дифторпроизводных **58** реакция идет с большим трудом и выход кислот очень низкий. А в случае карбоксилирования пентафторбензилового спирта (схема 35) в аналогичных условиях происходит преимущественно восстановительное расщепление связи C– F с последующим карбоксилированием, селективно происходящим в *пара*-положении фенильного кольца и приводящим к бензойной кислоты **59**.

35



Схема 35

Трифторметильная группа, несмотря на свои сильные акцепторные свойства, также не способствует электрохимическому карбоксилированию с участием бензильной ОН группы (схема 35). В реакции *пара*-трифторметилбензилового спирта происходит селективное восстановительное расщепление связи С–F с последующим карбоксилированием, что приводит к кислоте **60** с хорошим выход [66].

В аналогичное электрохимическое карбоксилирование также могут вводиться карбонаты бензиловых спиртов, однако для фторзамещенных производных такие примеры отсутствуют. В то же время описана реакция фторзамещенного карбоната коричного спирта **61**. Его карбокслирование имеет низкую региоселективность, промежуточно образующийся аллильный анион присоединяет CO_2 по обоим положениям, что приводит к смеси изомерных карбоновым кислот [67] (схема 35).

Еще одним примером рассматриваемых превращений по связи C–OR, которые также протекают через присоединение CO₂, является превращение N,O–ацеталей **62** в соответствующие α-аминокислотные производные (схема 36) [68]. Кислота Льюиса требуется
для генерации иминиевого катиона, который далее под действием марганца дает металлорганическое производное, участвующее в карбоксилировании, а добавка LiCl необходима для увеличения его растворимости и нуклеофильности. Реакция дает хорошие выходы уже при давлении CO₂ в 1 атм.



1.2.4. Превращения, аналогичные карбонилированию по связи C(sp³)–Hal

Для фторсодержащих бензилгалогенидов, также как и для спиртов и их эфиров, известны различные варианты превращений с использованием СО₂ (или его синтетических эквивалентов), приводящие, как и реакция карбонилирования, к образованию арилуксусных кислот и их производных. Один из таких подходов – это превращение бензилгалогенида в металлорганическое производное. Наиболее простой и давно известный способ здесь – это использование магнийорганических реагентов; сразу можно отметить, что примеры карбоксилирования фторсодержащих бензиллитиевых производных не описаны. Так, известно несколько примеров получения фенилуксусных кислот, содержащих в ароматическом фрагменте атомы фтора и CF₃-группы, из соответствующих бензилбромидов 63 [69-72] и хлоридов 64 [73] (в том числе и вторичнных [74]) путем их взаимодействия с металлическим магнием в эфире или тетрагидрофуране, а затем с CO_2 (Схема 37). Выходы в данных реакциях варьируются от невысоких до средних. Одним из побочных процессов, снижающих выход целевого продукта, по-видимому, является реакция Вюрца. Так, В случае пентафторфенилбензилбромида соответсвующий дифенилэтан 65 был получен с выходом 59%, тогда как пентафторфенилуксусная кислота лишь с выходом 14% [70]. Атомы фтора в

ароматическом фрагменте в данных превращениях не затрагиваются.



Цинкорганические производные, полученные из бензилхлоридов в реакции с магнием в присутствии ZnCl₂, LiCl, также были использованы для синтеза фторсодержащих фенилуксусных кислот **66** в реакции с CO_2 [75] (схема 38). Связанные в комплекс с цинкорганическим соединением хлориды магния и лития существенно повышают его реакционную способность, обеспечивая высокие выходы даже в реакции с таким электрофилом как CO_2 , при этом оба органических радикала дибензилцинкового производного переносятся к электрофилу.



Схема 38

Восстановительное карбоксилирование бензилгалогенидов также может быть выполнено в каталитических условиях с использованием в качестве катализаторов комплексов переходных металлов (Ni, Pd) и добавки металла-восстановителя. Ключевую роль в этих превращениях играют компелексы металлов в нулевой степени окисления, а добавка активного металла служит для ИХ регенерации из окисленных форм. Так комплексы никеля С трициклогексилфосфином в присутствии металлического цинка были использованы для превращения фторсодержащих первичных бензилхлоридов и вторичного бензилбромида в соответствующие кислоты 67 и 68 с приемлемыми выходами при комнатной температуре и атмосферном давлении CO_2 (схема 39) [76]. Интересно отметить, что увеличение давления CO_2 в системе приводило к снижению выхода кислот. Подобная каталитическая система на основе фосфиновых комплексов никеля и металлического цинка также была использована для синтеза амида фторфенилуксусной кислоты 69 в реакции соответствующего бензилхлорида с дициклогексилкарбодиимидом в качестве электрофила [77] (схема 39).



Комплексы палладия также могут катализировать подобное карбоксилирование. Так *мета*-фторбензилхлорид был превращен в кислоту **70** с высоким выходом, при этом в качестве восстановителя использовался металлический Mn (Zn в данном случае оказался неэффективным) (Схема 39) [78]. В этой реакции, как и в рассмотренных выше Ni-катализируемых превращениях, используется добавка MgCl₂, очень существенно повышающая выход карбоновой кислоты. Предполагается, что он участвует в координации молекулы CO₂, облегчая процесс карбоксилирования, что подтверждают проведенные авторами [78] расчеты энергии интермедиатов реакции.

Подобно рассмотренным выше эфирам бензиловых спиртов (см. Схема 34) бензилгалогениды также способны взаимодействовать с CO₂ в условиях фотокатализа. Так, ряд первичных и вторичных фторсодержащих бензилхлоридов в присутствии CO₂ с высокими выходами были превращены в соответствующие арилуксусных кислоты под действием света синих светодиодов с использованием фотокатализаторов на основе ариламина и TMEDA в качестве восстановителя (Схема 40) [79]. Первичные бензилбромиды также вступают в подобную реакцию, однако в данном случае процесс менее селективен и выходы кислот, как правило, ниже.



Схема 40

Показано, что, несмотря на более высокую прочность связи С–F, бензилфториды также могут участвовать в карбоксилировании. В оптимизированной для этого каталитической системе роль восстановителя играет триэтилсилан, что позволяет с хорошим выходом превратить фториды 71 в соответствующие карбоновые кислоты, при этом связи Ar–F не участвуют в превращении (Схема 41). Более того, показано, что в данной системе возможно осуществить монокарбоксилирование по связи С–F для субстратов 72 и 73, содержащих в бензильном положении группы CF₂ и CF₃ соответственно. При этом весьма селективно образуются моно- и дифторзамещенные по α -положению арилксусные кислоты. На примере образования продукта 74 показано, что атомы фтора в боковой цепи могут сохраняться в ходе реакции. Авторы не рассматривают возможность повторного карбоксилирования субстратов 72 и 73, однако на примере эфиров и амидов 2,2-дифторпропионовой кислоты показана возможность участия в данном процессе связи C–F в α -положении к карбонильной группе. Совокупность происходящих в данной системе превращений приведена на Схеме 41, авторы предполагают, что в восстановлении связи C–F принимает участие анион-радикал CO₂ [80].





Недавно была показана возможность использования в реакции карбоксилирования бензилбромидов кристаллического металл-органического координационного полимера с каркасной структурой MOF-5 на основе цинка и терефталевой кислоты ($ZnO_4(OOC-C_6H_4-COO)_3$) в весьма нестандартной для него роли фотокатализатора. С его помощью при использовании света в видимом диапазоне под действием CO_2 и триэтиламина было осуществлено превращение нескольких бензилгалогенидов, в том числе бромида **75**, в соответствующие карбоновые кислоты; полученная смесь содержала порядка 90% целевого продукта (Схема 42) [81]. Авторы предполагают, что под действием света в MOF-5 происходит

41

возбуждение электронов, которые преодолевают запрещенную зону, в результате чего в кристалле появляются переносчики заряда и становятся возможны окислительновосстановительные превращения с их участием. Интересно, что в модельном эксперименте, где реакция проводилась в темноте, процесс карбоксилирования протекал с конверсией около 30%.



Схема 42

Другим вариантом осуществления восстановительного карбоксилирования бензилгалогенидов с использованием CO₂ является использование электрохимических превращений. Возможно как прямое электрохимическое восстановление связи C–Hal с образованием бензильного карбаниона и его последующее взаимодействие с CO₂, так и различные каталитические варианты превращения с участием переходных металлов. Так, описана каталитическая система для электрохимического карбоксилирования бензилхлоридов в присутствии комплекса Co, из которого на катоде генерируются интермедиаты, участвующие в окислительно-восстановительных превращениях. С его использованием было осуществлено достаточно селективное карбоксилирование бензилхлорида **76** (Схема 43) [82].

В еще одном варианте каталитического карбоксилирования в электрохимической ячейке используются соединения Sm^{II}, генерируемые частичным растворением самариевого электрода на этапе предварительного электролиза. Они обладают сильными восстановительными свойствами и выступают как эффективные катализаторы, активирующие CO₂ путем превращения его в реакционноспособный анион-радикальный интермедиат, участвующий в карбоксилировании. Таким образом, из ряда фторзамещенных бензилхлоридов были получены соответствующие фенилуксусные кислоты. Предполагаемый механизм превращений приведен на Схеме 43 [83].



Схема 43

Восстановление с сопутствующим карбоксилилированием бензилхлоридов может быть осуществлено и без каких-либо катализаторов на основе переходных металлов в ячейке электрохимической с серебряным катодом. Процесс отличается высокой селективностью: так, например, электролиз хлорида 76 в присутствии СО₂ дает соответствующую фенилуксусную кислоту с высоким выходом [84] (схема 44). Для связывания образующихся карбоксилат аниоинов и предотвращения их нуклеофильных реакций с исходными галогенидами часто используют растворимый электрод из металлов, катионы которых имеют высокую склонность к координации с кислородом (Mg, Al). Было показано, что электрохимическое карбоксилирование бензилгалогенидов может быть эффективно выполнено на инертных электродах, если при этом использовать добавку соли Mg, которая связывает образующиеся при восстановлении карбоксилатные и карбонатные анионы, снижая долю побочных S_N2 реакций. Так в ячейке с серебряным и платиновым электродами в присутствии

CO₂ и MgBr₂ из фторзамещенного бромида 75 была получена кислота с хорошим выходом [85] (схема 44).



Схема 44

Электрохимическое карбоксилирование ряда бромидов 77, содержащих трифторметильую группу, было использовано в работе [86] (Схема 45) как эффективный подход к синтезу фторированных аналогов нестероидных противовоспалительных препаратов. Наличие в β -положении к реакционному центру связей С–F делает возможным элиминирование фторидиона из промежуточно образующегося после восстановления связи С–Hal карбаниона, что приводит к образованию алкена. Чтобы минимизировать вклад этого нежелательного элиминирования, реакции проводились при пониженной температуре (до -60°С), поскольку уже при 0°С доля алкена среди продуктов реакции была очень существенной.



Электрохимический подход к восстановлению связи C–Hal позволяет проводить превращения также и по связям C–F в бензильном положении, при этом возможно осуществить монокарбоксилирование при наличии в бензильном положении более одного атома фтора, что позволяет получать α-фторзамещенные арилуксусные кислоты. Возможность

монокарбоксилирования трифторметильных производных с приемлемыми выходами была показана на примере реакции толуолов 78 с CO₂ в ячейке с использованием стального катода и магниевого анода [87] (Схема 46). Проведение подобной реакция для трифторметилбензола с использованием ячейки с платиновым катодом при пониженной температуре дает более высокий выход фенилдифторуксусной [88] (Схема 46). Еще один пример карбоксилирования по трифторметильной группе в аналогичных условиях был рассмотрен выше (см. соединение 60 на Схеме 35). Дифтортолуол 79 и ряд дифторэтиларенов 80 также были успешно карбоксилированы в тех же условиях, в результате чего была получена серия монофторзамещеных аналогов нестероидных противовоспалительных препаратов с хорошими выходами [88]. Карбоксилированием пентафторэтильных производных 81 были получены тетрафторзамещенные аналоги фенопрофена и кетопрофена (Схема 46) [89]. Чтобы избежать восстановления карбонильной группы в процессе реакции, в исходных субстратах она была защищена путем превращения в 1,3-диоксановый или 1,3-диоксолановый фрагменты.







45

Схема 46

В случае бифенила **82** реакция в стандартных условиях дает смесь продукта моно- и дикарбоксилирования в близком соотношении, доля последнего существенно уменьшается при снижении температуры реакции до -30°C. Авторы связывают эти особенности поведения с наличием более склонного к восстановительным превращениям бифенильного фрагмента (Схема 47) [88].



Схема 47

Помимо рассмотренных выше превращений бензилгалогенидов, а также бензиловых спиртов и их эфиров, позволяющих в одну стадию осуществить химическое превращение, результат которого аналогичен их карбонилированию. Как метод синтеза арилуксусных кислот и их производных R–COX из фторсодержащих бензилгалогенидов следует также упомянуть двухстадийную последовательность, включающую взаимодействие с цианидами щелочных металлов или другими источниками цианид-аниона с образованием нитрилов и последующей трансформацией CN-группы в карбоксильную, сложноэфирную или амидную в результате различных вариантов гидролиза или алкоголиза. В литературе описано большое число примеров использования данной синтетической последовательности для фторсодержащих бензилгалогенидов, однако следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев субстратами служили первичные бензилгалогениды ArCH₂Hal (Hal = Cl, Br, I), в том числе и для полифторзамещенных по ароматическому кольцу, для которых данные реакции протекают легко и, как правило, с достаточно хорошими выходами. В качестве примера на Схеме 48 приведен синтез полифторированного эфира **83** [90].

Ниже приведены примеры превращений вторичных и третичных фторсодержащих бензилгалогенидов, в которых реакции с участием цианид-аниона использовались для получения производных R–COX. Таким способом синтезированы монофторзамещенные инданкарбоновые кислоты 84 и 85, а также кислота 86 из соответствующих галогенидов в реакции с NaCN и последующим кислым или щелочным гидролизом нитрильной группы [91, 92] (Схема 48). Выходы в данных превращениях на первой стадии невысоки, что, вероятно, указывает на существенный вклад побочных процессов. Как видно на примере соединения 86, атомы фтора CF₃-группы в арильном фрагменте не участвуют в замещении (или делают это

менее охотно) [93].



Кроме того описан синтез фторзамещенного метилового эфира **87** из соответствующего диарилхлорметана, в котором на первой стадии нитрильная группа вводится замещением атома хлора в реакции с триметилсилилцианидом, катализируемой TiCl₄, с последующей кислотным метанолизом нитрильной группы [94] (Схема 49). Отсутствие возможности для побочной реакции элиминирования позволяет провести введение нитрильной группы с практически количественным выходом.



Среди третичных галогенидов есть два примера превращения фторзамещенных триарилхлорметанов в амидные производные **88** путем замещения атома хлора в реакции с CuCN и последующего неполного гидролиза амидной группы (Схема 49) [95].

Дифторзамещенный амид **88** представляет интерес как вещество, обладающее высокой биологической активностью. Поэтому для него была предложена оптимизированная стратегия синтеза, включающая замещение гидроксигруппы в триарилметаноле **89** на нитрильную в реакции с триметилсилилцианидом, катализируемой InCl₃, и последующий мягкий щелочной гидролиз [96].

Несмотря на то, что использование различных цианидов в ряде случаев дает хорошие результаты в синтезе карбоновых кислот и их производных из бензилгалогенидов, оно имеет и свои недостатки, к которым в первую очередь следует отнести высокую токсичность.

Заключение по литературному обзору

Как следует из представленного обзора данных литературы, кислотно-катализируемое карбонилирование полифторированных соединений известно только для полифторированных бензоциклоалкенов, содержащих атомы фтора как в ароматическом, так и алифатическом фрагментах. Данный процесс катализируется SbF₅ как кислотой Льюиса и протекает по связям С-F в бензильном положении. Другой тип реакций карбонилирования, включающий использование металлокомплексного катализа, в ряду полифторированных соединений представлен лишь реакциями первичных и вторичных алкилиодидов, содержащих перфторалкильный заместитель у β- или более удаленного атома. Таким образом, карбонилирование с участием связи С-О для фторсодержащих бензиловых спиртов и их эфиров, катализируемое как кислотами, так и металлокомплексами, известно только для малофторированных субстратов (содержащих один атом фтора или СГ₃-группу). Можно отметить, что среди альтернативных карбонилированию превращений по связям С-О и С-Hal в бензильном положении, также приводящих к образованию полифторированных αарилкабоновых кислот или их производных, известно лишь нуклеофильное замещение для первичных бензилгалогенидов с полифторированным ароматическим фрагментом в реакциях с источниками цианид-иона, а также электрохимическое карбоксилирование первичных и вторичных бензилгалогенидов с полифторированным алифатическим фрагментом. Примеров участия полифторированных спиртов или их эфиров в подобного рода превращениях не описано. В связи этим представляет интерес изучить возможность кислотно-катализируемого карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов, данный процесс может служить подходом к их прямой трансформации во фторированные α-арилкабоновые кислоты.

ГЛАВА 2. Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях (Обсуждение результатов)

В данном разделе приведены результаты по синтезу новых полифторированных спиртов и диолов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях и используемых в работе для изучения реакции карбонилирования, а также новые методики для получения ряда спиртов, описанных ранее. Большая часть используемых в работе первичных и вторичных полифторированных спиртов и диолов являются новыми соединениями. Для их синтеза использовались реакции восстановления различных карбонилсодержащих предшественников: кетонов – для получения вторичных спиртов, эфиров и галогенангидридов арилкарбоновых кислот – для получения первичных бензиловых спиртов.

Стандартным подходом при восстановлении кетонов в спирты является использование NaBH₄ в спирте. В литературе есть значительное число примеров использования данной применительно фторированным (но не перфторированным) реакции К частично алкилароматическим кетонам, в том числе и для кетонов, содержащих атомы фтора в ближайшем окружении карбонильной группы одновременно как в орто-положении ароматического кольца, так и в α-положении алифатического фрагмента, который имеет либо ациклическое строение [97-100], либо же являющегося фрагментом остова тетралина [101]. Однако попытка использования в данной работе NaBH4 в метаноле для восстановления полифторированных кетонов показала, что этот способ может быть неэффективным в случае полифторированных бензоциклобутен-1-онов (см. ниже Схема 50). Их четырехчленный цикл может легко раскрываться под действием таких О-нуклеофилов, как OH⁻ или MeO⁻, источником которых может выступать растворитель при наличии в среде основания, что было показано нами на ряде примеров [102]. Кроме того, для полифторированных соединений при проведении реакции в среде спирта в основных условиях нельзя исключить возможность нуклеофильного замещения атомов фтора в ароматическом фрагменте на алкоксигруппу. В связи с этим для восстановления карбонильной группы полифторированных соединений предпочтительно использовать растворители, не проявляющие нуклеофильных свойств.

Известные примеры синтеза фторсодержащих бензоциклобутен-1-олов в результате восстановления карбонильной группы комплексными гидридами немногочисленны и ограничиваются получением 5- и 6-монофторпроизводных в реакции с LiAlH₄ в эфире или тетрагидрофуране при пониженной температуре [103, 104]. Нами было предложено использовать для синтеза полифторбензоциклобутен-1-олов LiBH₄ в диэтиловом эфире, который способен эффективно восстанавливать карбонильную группу кетонов (и даже сложных эфиров) не только в присутствии спирта, но и в среде эфирных растворителей [105-108], при этом он более удобен в работе, чем высокореакционноспособный LiAlH₄. В связи с

этим LiBH₄ был использован в работе для восстановления бензоциклобутенонов, а также других полифторированных кетонов, равно как и для получения первичных бензиловых спиртов восстановлением соответствующих сложных эфиров или хлорангидридов арилкарбоновых кислот.

2.1. Синтез одноатомных спиртов [102, 109, 110]

Показано, что при восстановлении перфторированных ацетофенона **90** и пропиофенона **91**, а также 4,4'-диметилбензофенона **92** LiBH₄ в Et₂O при комнатной температуре образуются спирты **93-95** в качестве единственных продуктов (Схема 50).



Схема 50

При восстановлении монокарбонильных производных перфторбезоциклоалкенов **96-98** с высоким выходом получаются соответствующие спирты **99-101** (Схема 51), при этом в реакции перфторбензоциклобутенона **96** продуктов раскрытия четырехчленного цикла зафиксировано не было. Полученные спирты **99-101** вводились в реакцию с 20% олеумом, в результате которой происходило превращение CF₂-группы в бензильном положении в карбонильную, что позволило получить гидроксибензоциклоалкен-1-оны **102** [111], **103** и **104** (Схема 51). Температура, требуемая для осуществления данной реакции, возрастает с увеличением размера алифатического цикла.



Схема 51

В аналогичной реакции из полифториндан-1-онов **105-107**, содержащих различные заместители при С-3, а также из гетероциклического аналога перфториндан-1-она – дигидробензофуран-3-она **108** гладко получаются соответствующие спирты **109-112** (Схема 52). Этилинданол **109** образуется в виде смеси двух диастереомеров в близком соотношении.



Схема 52

Гексафторинданон 107 получен нами в реакции индана 113 с CF₃COOH в присутствии SbF₅ при 20°C, аналогичная методика [42] ранее позволила успешно синтезировать другие

упомянутые выше бензоциклоалкен-1-оны. Соединение **113**, в свою очередь, синтезировано декарбоксилированием инданкарбоновой кислоты **21** при ее нагревании в диметилформамиде (Схема 52). При этом наряду с соединением **113** образуется сопоставимые количества индена **114**, который легко отделяется при промывании смеси 20% олеумом.

Гидролизом раствора метоксииндана **115** в пятифтористой сурьме и последующим взаимодействием с LiBH₄ в Et₂O был синтезирован 5-метоксизамещенный инданол **116** (Схема 52). Полученный на первой стадии метоксиинданон **117** вводился в реакцию восстановления без выделения в индивидуальном виде.

На примере перфторинданона 97 (Схема 53) было показано, что альтернативный вариант восстановления с использованием NaBH₄ в метаноле также может быть пригодным для получения спиртов из перфторированных алкилароматических кетонов, не содержащих напряженного четырехчленного цикла. Так, реакция восстановления перфторинданона 97 до спирта 100 при комнатной температуре протекает селективно и не осложняется побочными процессами нуклеофильного замещения, которые для инданона 97 легко протекают в среде метанола в присутствии такого основания как K₂CO₃ [102].

В то же время попытка восстановления карбонильной группы метилбензоциклобутенона **118** с использованием NaBH₄ в среде метанола при 0° C не привела к образованию метилбензоциклобутенола 119. Вместо этого целиком произошло раскрытие четырехчленного цикла с разрывом связи C(1)-C(2) с образованием эфира **120** в качестве основного продукта, а также ряда неидентифицированных примесей с 2,3,4,5-тетрафторфенильной группой, отвечающих расщеплению связи С(1)-С(6а) (Схема 53). Образование из кетона 118 эфира 120, по-видимому, происходит в результате атаки метилат-аниона по карбонильной группе кетона, что приводит к аниону 121 (альернативный путь его образования – депротонирование полуацеталя), который претерпевает раскрытие цикла с образованием двух изомерных карбанионов 122 и 123. Их дальнейшие превращения и приводят к образованию наблюдаемых продуктов. NaBH₄ в процессе раскрытия цикла, вероятно, играет лишь роль основания: данный процесс протекает быстрее, чем восстановление кетона 118. Раскрытие цикла кетона 118 также происходит в среде метанола в присутствии такого основания как К₂CO₃, при этом наряду с эфиром 120 образуется его изомер 124 и, по-видимому, продукты дальнейшего нуклеофильного замещения атомов фтора в ароматическом цикле соединения 120. Кроме того, аналогичное раскрытие четырехчленного цикла кетона 118 также происходит при действии водного раствора К₂СО₃ и приводит к образованию соответствующих кислот вместо эфиров **120** и **124** [102].



В отличие от этого, в реакции метилбензоциклобутенона **118** с LiBH₄ в Et₂O при 0°C качестве основного продукта образуется спирт **119** в виде двух диастереомеров в соотношении 84:16 (Схема 54). Кроме спирта **119** в смеси присутствуют небольшие количества продукта раскрытия цикла **125**. Это соединение, по-видимому, образуется в результате раскрытия четырехчленного цикла уже в продукте восстановления **126** с последующим отщеплением фторид-иона из карбаниона **127** и восстановлением альдегидной группы. Подобного раскрытия цикла в реакции кетона **96** (Схема 51), как отмечалось выше, не наблюдалось. Возможность раскрытия четырехчленного цикла в реакции кетона **118**, по-видимому, связана со стабилизирующим по сравнению с атомом фтора влиянием трифторметильной группы, находящейся у зарядового центра аниона **127** (Схема 54).

53



Схема 54

В реакции перфторированного 2,2-диалкил-замещенного бензоциклобутенона **128** с LiBH₄ в Et₂O при 0^oC получить соответствующий бензоциклобутенол не удается. Вместо этого образуется смесь соединений с меньшей, чем исходный кетон, молекулярной массой; при этом в спектре ЯМР ¹⁹F практически отсутствуют сигналы в области характерной для CF₂-фрагмента пентафторэтильной группы, что указывает на раскрытие четырехчленного цикла по аналогичному пути с последующим выбросом фторид-иона. По-видимому, стабилизирующее влияние двух перфторалкильных групп в промежуточном анионе **129** способствует раскрытию четырехчленного цикла (Схема 54). Подобное направление раскрытия четырехчленного цикла в качестве единственного пути наблюдается в реакции кетона **128** с водным K₂CO₃ [102]. Дальнейшие превращения продуктов элиминирования фторид-иона, по всей видимости, протекают разнонаправленно и дают смесь продуктов.

Первичные бензиловые спирты 130-134 с изомерными перфтортолильными и тетрафторфенильными фрагментами были синтезированы из соответствующих бензойных

кислот **135-139** путем их превращения в хлорангидриды в реакции с SOCl₂ с последующим восстановлением LiBH₄ в Et₂O (Схема 55).



2.2. Синтез диолов [102, 110]

При взаимодействии дикарбонильных производных перфторированных бензоциклоалкенов **140-142** с LiBH₄ в Et₂O при 0 °C (для тетралиндиона **142** при комнатной температуре) получаются диолы **143-145** в виде смеси *цис-* и *транс-*изомеров (Схема 56).



Соединения **144**, **145** являются практически единственными продуктами реакции, тогда как содержание бензоциклобутендиола **143** в образующейся смеси около 75%, он загрязнен набором неидентифицированных примесных продуктов, образование которых, вероятно, связано с трансформациями четырехчленного цикла. В случае бензоциклобутендиола **143** основным является *цис*-изомер, тогда как для тетралиндиола **145** – *транс*-изомер, а инданол **144** получается в виде смеси изомеров в равном соотношении.

Нами были синтезированы также и другие полифторированные гидроксипроизводные бензоциклоакенов. Так, восстановлением гидроксибезоциклобутенона **146** LiBH₄ в Et₂O при 0 $^{\circ}$ C был получен фенилзамещенный диол **147** в виде двух диастереомеров в соотношении 75:25, в данном случае также наблюдается частичное раскрытие четырехчленного цикла, тем не менее, ациклический диол **148** наряду с другими примесными продуктами образуется в существенно меньших количествах. Кроме того, восстановлением 6-гидрокситетралиндиона **149** LiBH₄ в Et₂O был получен триол **150** в виде смеси двух диастереомеров (Схема 56).

6-Гидроксипроизводное 149 было получено нами в реакции тетралиндиона 144 с водным K_2CO_3 , при этом наряду с реакцией замещения атома фтора происходит раскрытие алифатического цикла с образованием кетокарбоновой кислоты 151, в результате атаки гидроксид-иона по карбонильной группе. Получающуюся смесь продуктов легко разделить после превращения кислоты 151 в метиловый эфир 152 последовательной обработкой PCl₅ и метанолом, дикетон 149 при этом не изменяется (Схема 57).



Изомерные симмеричные диолы 153, 154, 155 были синтезированы из соответствующих тетрафторфталевых кислот 156, 157, 158 в две стадии. Сначала кислоты нагревали с PCl₅ для превращения в хлорангидриды, которые затем восстановливали LiBH₄ в Et₂O (Схема 58).



Несимметричные диолы 148 и 159 получали восстановлением кетокислот 160 и 161 LiBH₄ в Et₂O в два этапа (Схема 58). Вначале проводили восстановление кетогруппы, в результате после водной обработки реакционной массы и возгонки продукта получали фталиды 162 и 163, которые затем вновь вводили в реакцию с LiBH₄ в Et₂O, что приводило к диолам 148 и 159.

Другие используемые в работе полифторированные спирты и их производные были синтезированы по известным методикам (см. Раздел **5.2.** Исходные соединения).

ГЛАВА 3. Карбонилирование полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, в суперкислотах

3.1. Карбонилирование моно- и бис(полифторарил)метанолов [110]

Для выяснения возможности карбонилирования полифторированных алкилароматических спиртов нами были изучены превращения моно- и бис(пентафторфенил)метанолов, а также ряда их производных, содержащих в фенильном фрагменте простейший перфторалкильный заместитель – CF₃-группу или атом водорода. Найдено, что пентафторфенилметанол (164) реагирует с газообразным СО в присутствии трифторметансульфоновой кислоты (TfOH) при 50°С и атмосферном давлении. Последующая водная обработка реакционной массы (эта стандартная процедура при дальнейшем описании результатов для краткости не будет упоминаться в тексте) приводит к фенилуксусной кислоте 165 в качестве единственного продукта (Схема 59). При снижении температуры реакции до комнатной полной конверсии исходного спирта в продукты карбонилирования не достигается, при этом наряду с кислотой 165 образуется ее эфир 166, а также другие продукты превращения исходного спирта под действием TfOH.



Механизм наблюдаемых превращений, по-видимому, включает генерацию из спирта 164 под действием ТfOH бензильного катиона 167, который далее может присоединять молекулу CO с образованием ацильного катиона 168(Схема 59). Последний, равно как и катион 167,

может обратимо реагировать с имеющимися в среде нуклеофилами с образованием набора соответствующих соединений. Все стадии этих превращений, по всей видимости, должны иметь обратимый характер, возможность полного превращения спирта **164** в кислоту **165** указывает на то, что равновесие на стадии карбонилирования в данном случае существенно смещено вправо.

Наличие второго пентафторфенильного фрагмента облегчает образование из спирта промежуточного катиона, в результате бис(пентафторфенил)метанол **169** легко реагирует с СО в среде TfOH уже при комнатной температуре с образованием кислоты **170** (Схема 60). В то же время трифторметилзамещенный спирт **95** в аналогичных условиях не дает продуктов карбонилироования. Акцепторные CF₃-группы в резонансных положениях промежуточного дифенилметильного катиона понижают его устойчивость и для его эффективного образования и взаимодействия с СО необходима более кислая среда. Добавление к TfOH эквимолярного количества SbF₅ существенно повышает кислотность среды [112], что позволяет осуществить карбонилирование спирта **95** с образованием диарилуксусной кислоты **171** с хорошим выходом.



Схема 60

Для эффективного карбонилирования спирта 130, содержащего только один перфтор*пара*-толильный заместитель, требуются еще более жесткие условия. В среде TfOH-SbF₅ при комнатной температуре основным продуктом его карбонилирования является не кислота 172, а ее эфир 173 (Схема 61). Однако при увеличении температуры вместе с ростом содержания толилуксусной кислоты 172 также появляется дикислота 174, образующаяся в результате замещения атомов фтора CF₃-группы в среде суперкислоты. Полной конверсии спирта 130 в продукты карбонилирования удается добиться при использовании 3 экв. смеси TfOH-SbF₅ при 60° С, при этом реакционная смесь содержала 12% дикислоты 174. Последняя может быть получена из кислоты 172 по разработанной ранее общей методике [113] синтеза карбонильных производных полифторированных алкилароматических соединений в реакции с CF₃CO₂H в среде SbF₅.



Карбонилирование *орто*-изомера **132** в TfOH-SbF₅ при 60°С сопровождается практически полным превращением CF₃-группы и дает смесь различных соединений лишь с небольшим содержанием толилуксусной кислоты **175**. Основными продуктами являются гомофталевая кислота **30** и тетрациклическое соединение **176** (Схема 62). Отдельным опытом показано, что последнее может являться продуктом превращения дикислоты **30**, поскольку ее нагревание в среде TfOH-SbF₅ при 60°С приводит к образованию смеси, содержащей соединения **176** и **177** в качестве основных продуктов. Снижение температуры реакции карбонилирования спирта **132** в TfOH-SbF₅ до комнатной не приводит к существенному росту относительного количества кислоты **175**, а реакционная смесь содержит преимущественно продукты **30** и **178**.



По-видимому, *орто*-расположение CF₃-группы по отношению к CH₂X-заместителю существенно облегчает ее трансформаци по сравнению с *пара*-изомером **130**. Реакция карбонилирования *орто*-изомера **132** также может осуществляться в более мягких условиях по сравнению с *пара*-изомером **130**. Так, показано, что спирт **132** при взаимодействии с CO в среде TfOH при 75°C достаточно селективно превращается в кислоту **175**, при этом CF₃-группа практически не затрагивается.



В случае *мета*-изомера **131** карбонилирование легко протекает в среде TfOH при 50°С и приводит к толилуксуной кислоте **179** (Схема 63). СF₃-группа в данном случае расположена в нерезонансном положении промежуточного бензильного катиона, а ее индуктивное влияние

61

сопоставимо с влиянием атома фтора, в результате реакция происходит в тех же условиях, что и в случае пентафторфенильного производного **164**.

В реакции тетрафторзамещенного спирта **133** с СО в среде TfOH при 50°С зафиксировано образование фенилуксусной кислоты 180 в качестве продукта карбонилирования (Схема 64), однако основным направлением оказалось образование смеси олигомерных продуктов, повидимому, в результате участия промежуточного бензильного катиона в конкурентной реакции алкилирования тетрафторфенильного фрагмента с замещением атома водорода. В отличие от орто-изомера 134 аналогичных соответствующая этого, В реакции В условиях тетрафторфенилуксусная кислота образуется лишь в следовых количествах. Полученная олигомерные сложная смесь содержала продукты, среди которых основным был макроциклический тример 181. Интересно отметить, что его образуется существенно больше чем димерного аналога – дигидроантрацена 182.



3.2. Карбонилирование третичных перфторированных 1,1-диарилалкан-1-олов [110]

В отличие от дифенилметанола **169** (Схема 60), перфтордифенилэтанол **183** не реагирует с СО в среде ТfOH при комнатной температуре. По-видимому, наличие трифторметильной группы, присоединенной к зарядовому центру, существенно дестабилизирует промежуточный перфтордифенилэтильный катион, препятствуя его эффективному образованию в данных условиях. Увеличение температуры реакции также не приводит к продуктам карбонилирования, вместо этого начинает происходить замещение атомов фтора в *пара*-положении фенильной группы, подобные превращения в среде TfOH ранее наблюдались для

перфтортрифенилметанола [114]. Показано, что спирт **183** взаимодействует с СО при комнатной температуре при использовании более сильной суперкислоты – смеси TfOH и SbF₅. После водной обработки реакционной массы образуется смесь, содержащая кислоту **184**, фторангидрид **185**, гидропроизводное **186**, алкен **187** и перфтордифенилэтан **188** (Схема 65). Эти продукты получаются при экстракции смесью CH₂Cl₂-Et₂O (3:1), причем содержание кислоты **184** в экстракте со временем постепенно снижается, а продуктов **186** и **187** увеличивается. При использовании Et₂O соединения **184** и **185** в экстракте отсутствуют. Растворение смеси, содержащей соединения **184** и **185**, в Et₂O с 5%-ной соляной кислотой приводит к достаточно быстрому их превращению в продукты **186** и **187**. Таким образом, наличие последних среди продуктов реакции карбонилирования спирта **183**, по-видимому, является следствием легкого декарбоксилирования образующейся неустойчивой кислоты **184** в процессе водной обработки (Схема 65). Замена гидролиза на обработку реакционной смеси MeOH приводит к образованию метилового эфира **189**, однако при этом в значительных количествах получаются также продукты декарбоксилирования **186** и **187**.



Другим отличием карбонилирования третичного спирта **183** от аналогичной реакции первичных и вторичных спиртов, рассмотренной выше, является неполная конверсия в продукты карбонилирования: реакционные смеси содержат исходный спирт и/или перфтордифенилэтан **188**. Наибольшая конверсия спирта **183** в соединения **186** и **187** (продукты карбонилирования и последующего декарбоксилирования) в среде TfOH-SbF₅ (1:1) была достигнута при использовании 2 экв. суперкислоты, при этом суммарное содержание продуктов **186** и **187** составило около 30% (Схема 66). Увеличение времени реакции с 5 до 24 ч практически не влияет на результат, тогда как увеличение количества суперкислоты до 4 экв.,

равно как и ее уменьшение до 1,2 экв., приводит к значительному снижению содержания соединений **186** и **187** в реакционной смеси. Было найдено, что использование 2 экв. смеси FSO_3H-SbF_5 (1:1) вместо $TfOH-SbF_5$ дает более высокую конверсию спирта **183** в продукты **186** и **187** (~45%), в этом случае требуется добавление растворителя (C_6F_6) для снижения вязкости реакционной смеси с целью обеспечения эффективного перемешивания.

${}^{\rm C_6F_5}$	OH	1. кислота-SbF ₅ (N/N экв.), 			C ₆ F₅ ≻H +	C ₆ F₅ - ≻⊂CF₂ -	+ × +	183
C ₆ F ₅	°CF ₃ I 83	2. H ₂ O			C ₆ F ₅ [°] CF ₃ 186	C ₆ F ₅ 187	C ₆ F ₅ ^{´CF} 3 188	
	кислота	= TfOH	N = 2	5ч	18%	12%	65%	-
			2	24 ч	22%	11%	60%	-
			4	24 ч	8%	4%	63%	21%
			1.2	24 ч	6%	3%	75%	5%
		FSO₃H	2	3ч	36%	8%	50%	1%
					Схема 66			

Полученные результаты можно объяснить (Схема 67) установлением в среде TfOH-SbF5 равновесия между некарбонилированными формами (спирт 183 или/и его трифлат, фторпроизводное 188) и продуктами карбонилирования (кислота 184 или/и ее смешанный ангидрид, фторангидрид 185). Возможность карбонилирования перфтордифенилэтана 188 в данной среде подтверждена отдельным экспериментом. Положение равновесия зависит от количества использованной суперкислоты: ее избыток смещает равновесие в сторону декарбонилирования, а при недостатке – затрудняется образование катиона 190. взаимодействующего с СО. При водной обработке реакционной смеси все продукты карбонилирования гидролизуются до кислоты 184. В водной среде возможно ее депротонирование с образованием карбоксилат-аниона, который, благодаря стерическому влиянию окружающих его групп, обладающих электроноакцепторными свойствами, легко отщепляет СО₂ с образованием карбаниона 191, который либо протонируется, либо выбрасывает фторид-ион с образованием продуктов 186 и 187 соответственно. Образование алкена 187 из гидропроизводного 186 в процессе водной обработки реакционной смеси маловероятно. Действительно, нами показано, что элиминирование HF в соединении 186 даже в присутствии основания возможно только в жестких условиях (NEt₃, CaH₂, 130°C).



Реакция фенилинданола **192** с СО в FSO₃H-SbF₅ протекает аналогичным образом (Схема 68), образующаяся в процессе карбонилирования кислота неустойчива [110] и легко декарбокислируется при водной обработке реакционной массы, что приводит к смеси продуктов **193** и **194** наряду с перфторфенилинданом **195** и исходным соединением. Конверсия в продукты карбонилирования по сравнению со спиртом **183** несколько выше (суммарное содержание продуктов **193** и **194** ~ 60%), но также неполная, она близка к величине конверсии (55%, см. Глава 1.2.2., Схема 15) перфторфенилиндана **195**, наблюдавшейся при его карбонилировании в SbF₅. Для перфторфенилтетралина **196** аналогичная величина была существенно ниже и составляла 5% [42].



Схема 68

В реакция тетралинола 197 с СО в FSO_3H-SbF_5 (Схема 68) суммарное содержание гидропроизводного 198 и дигидронафталина 199, образующихся при декарбоксилировании тетралинкарбоновой кислоты 200, заметно превышает 5%, но также невысоко (~20%), что, вероятно, можно объяснить большими стерическими затруднениями для присоединения СО. Помимо соединений 198 и 199, в реакции спирта 197 образуется еще один продукт карбонилирования – лактон 201. Содержание лактона 201 увеличивается с увеличением времени реакции, температуры и количества используемой суперкислоты, что отличает его от продуктов 198 и 199, содержание которых при этом сильно снижается (схема 68). Образование лактона 201 происходит в результате циклизации кислоты 200 в среде суперкислоты: повидимому, образующийся из нее катион 202 подвергается внутримолекулярной циклизации при взаимодействии с атомом кислорода карбоксильной группы. При карбонилировании фенилинданола 192 подобного рода процессы не наблюдались.

Помимо перфторированных третичных диарилалканолов нами была предпринята попытка провести карбонилирование фенилпропанола **203**, содержащего CH₃-группу. Однако в системе CO-TfOH при 50°C получался продукт его дегидратации – алкен **204** (Схема 69), а под действием смеси FSO₃H-SbF₅ происходило его быстрое осмоление.



3.3. Карбонилирование вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов [110]

Спирт 93, содержащий CF₃-группу у α -атома углерода, так же как и *пара*трифторметилзамещенный изомер 130, не взаимодействует с СО в присутствии TfOH (50°C), кислотности которой, по-видимому, недостаточно для образования соответствующего CF₃замещенного промежуточного карбокатиона. Использование смеси TfOH–SbF₅ (1:1) с более высокой кислотностью позволяет при комнатной температуре получить продукт карбонилирования – кислоту 205 (Схема 70). Использование 2 экв. данной смеси позволяет за 2 ч добиться 95% конверсии исходного спирта в кислоту 205. С увеличением времени реакции конверсия приближается к 100%. При уменьшении количества суперкислоты до 1.5 экв. содержание кислоты 205 значительно уменьшается. Смесь FSO₃H-SbF₅ (1:1), по сравнению с TfOH-SbF₅ (1:1), в количестве 2 экв. работает более эффективно, вероятно, из-за ее более высокой кислотности [112], позволяя полностью превратить спирт **93** в кислоту **205** за 2 ч.



При взаимодействии фенилпропанола 94 с СО в TfOH-SbF₅ при комнатной температуре наряду с кислотой 206 образуется небольшая примесь ненасыщенной кислоты 207, являющейся продуктом элиминирования HF (Схема 71). Увеличение температуры реакции способствует элиминированию HF, при 70°C кислота 207 становится основным продуктом реакции. Показано, что при карбонилировании спирта 94 в среде FSO₃H-SbF₅ при 70°C отщепление HF также протекает, причем доля продукта элиминирования 207 заметно выше, чем в среде TfOH-SbF₅. Помимо температуры реакции, другим важным фактором является характер заместителей при образующейся двойной связи, который влияет на энергию ее образования и, соответственно, на легкость элиминирования. Так, в отличие от фенилпропанола 94, карбонилирование фенилэтанола 93 в среде FSO₃H-SbF₅ при 70°C дает лишь следовые количества соответствующей ненасыщенной кислоты, содержащей два атома фтора при двойной связи. Это согласуется с тем фактом, что атом фтора, присоединенный к двойной связи алкена, в сравнении с перфторалкильным заместителем делает ее термодинамически менее выгодной [115].





Карбонилирование в среде суперкислот (FSO₃H-SbF₅, TfOH-SbF₅) с сопутствующим элиминированием HF, приводящее к образованию α , β -ненасыщенных карбоновых кислот, возможно также и для других вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов с атомами фтора в β -положении к гидроксильной группе. Так, взаимодействие тетралинола **101** с CO в среде FSO₃H-SbF₅ также дает смесь кислот **208** и **209**, причем значительные количества ненасыщенной кислоты **209** образуются уже при комнатной температуре (Схема 72). Это, вероятно, можно объяснить более эффективным сопряжением образующейся двойной связи за счет ее фиксации в плоскости арильного фрагмента, способствущим элиминированию. Увеличение количества суперкислоты способствует протеканию элиминирования, тогда как увеличение времени проведения реакции имеет существенно меньшее влияние на этот процесс (Схема 72).



Уменьшение размера алифатического кольца с шестичленного до пятичленного затрудняет элиминирование HF. В отличие от спирта **101**, в реакции карбонилирования инданола **100** в среде FSO₃H-SbF₅ при комнатной температуре соответствующие продукты не обнаружены. При этом наблюдается частичное превращение CF₂-группы в карбонильную, в результате чего в реакционной смеси наряду с кислотой **21** присутствует также кетокислота **210**, и, по-видимому, другие 3-X-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-оны (X = F, OSO₂F), не являющиеся продуктами карбонилирования (Схема 73). Превращение в карбонильную группу CF₂-группы в инданоле **100** или в продуктах его реакции происходит, по-видимому, путем отщепления фторид-иона под действием суперкислоты и взаимодействия образующегося карбокатиона с Онуклеофилами (например, RCOOH или FSO₃H), содержащимися в реакционной среде. Отсутствие превращений бензильной CF₂-группы при карбонилирования тетралинола **101** можно объяснить меньшей относительной стабильностю полифторированных тетралин-1-ильных катионов по сравнению с аналогичными индан-1-ильными катионами [116].



Схема 73

При увеличении температуры реакции инданола **100** с СО в среде FSO_3H -SbF₅ до 70°C полностью протекает как карбонилирование, так и превращение бензильной CF₂-группа в карбонильную. При этом частично происходит элиминирование HF, что приводит к смеси кислот **210** и **211** (Схема 73). Смесь кислот **210** и **211** образуется также при взаимодействии гидроксикетона **103** с СО в среде FSO_3H -SbF₅ при 70°C.

Инданолы **109** и **110**, в которых один или оба бензильных атома фтора замещены на пентафторэтильные группы, в реакции с СО в среде FSO₃H-SbF₅ при комнатной температуре гладко превращаются в соответствующие кислоты **212** и **213** (Схема 74). Элиминирование HF с образованием ненасыщенной кислоты **214** в случае инданола **110** происходит только при повышении температуры, как и в аналогичной реакции инданола **100**.



Наличие в алифатической части молекулы углеводородных фрагментов в ряде случаев требует снижения кислотности среды для успешного карбонилирования. Так, взаимодействие инданола **111** с СО в среде FSO_3H -SbF₅, хотя и приводит к кислоте **215**, сопровождается значительным осмолением, которого можно практически полностью избежать при проведении реакции в смеси TfOH-SbF₅ (5:1) при 50 °C (Схема 74). При этом добавка SbF₅ необходима для эффективного карбонилирования инданола **111**, поскольку в чистой TfOH этот процесс практически не идет.

Реакции 5-метоксизмещенного инданола **116** с СО как в среде TfOH при 50 °C, так и в смеси FSO₃H-SbF₅ при комнатной температуре протекает неселективно и приводит к сложной многокомпонентной смеси неидентифицированных соединений.

Возможность образования ароматической системы в результате сопутствующего карбонилированию отщепления HF может приводить к полному элиминированию даже в отсутствие нагревания. Так, в реакции гетероциклического спирта **112** с CO в среде FSO₃H-SbF₅ (в TfOH-SbF₅ результат аналогичный) после гидролиза реакционной смеси образуется бензофуранкарбоновая кислота **216** (Схема 75) в отсутствие продукта карбонилирования с насыщенным алифатическим фрагментом. При этом образование катионной формы с бензофурановым фрагментом (кислота **216**, протонированная по карбонильному атому кислорода или соответствующий ацильный катион) было зафиксировано до водной обработки реакционной смеси, что подтверждает, что элиминирование HF происходит именно в среде

70

FSO₃H-SbF₅. Суперкислота, вероятно, оказывает электрофильное содействие расщеплению связи С-F, однако детали механизма этого процесса неясны.





Следует отметить, что в большинстве рассмотренных выше реакций карбонилирования, сопровождающихся отщеплением HF, не происходит полного превращения в продукт элиминирования; при этом увеличение времени проведения процесса не приводит к значительному возрастанию его доли среди продуктов реакции в отличие от ряда других факторов, таких, как температура реакции или количество используемой суперкислоты. Можно было предположить, что элиминирование HF является обратимым процессом. Такая возможность была проверена нами на примере соединения **211**, который получался наряду с насыщенной кислотой **210** (Схема 73). Однако при добавлении соединения **211** в реакционную смесь, полученную после карбонилирования спирта **112**, сопровождающегося полным элиминированием HF, и выдерживании полученной смеси как при комнатной температуре, так и при 70 $^{\circ}$ C, нам не удалось зафиксировать образование кислоты **210** как продукта присоединения HF.

Взаимодействие тетралинола 101 с СО в среде FSO_3H-SbF_5 при 70 °С (Схема 76), в отличие от аналогичной реакции инданола 100 (см. Схема 73), не дает соответствующих кетокислот. Реакционная смесь содержит кислоты 208 и 209 (образование которых наблюдалось и при комнатной температуре, см. Схема 72), однако основным продуктом является нафталинкарбоновая кислота 217. Кроме того, реакционная смесь содержит перфтортералин (218) и тетралон 219. Кислота 217 была выделена в виде диметильного производного 220 после обработки реакционной смеси диазометаном. Карбонилирование гидроксикетона 104 в аналогичных условиях приводит к сложной смеси соединений, среди которых также основной является кислота 217 (Схема 76).



Для объяснения одновременного образования нафталинкарбоновой кислоты 217 и тетралина 218 в реакции спирта 101 с СО в среде FSO_3H -SbF₅ при 70 °C можно предложить следующую последовательность превращений (схема 76). Кислота 209 в условиях реакции частично превращается в карбонильное производное 221 за счет образования соответствующего катиона и его взаимодействия с О-нуклеофилами, содержащимися в реакционной среде. Протонирование соединения 221 дает нафталинониевый катион 222, взаимодействие которого с енольной формой фторангидрида кислоты 223 (или ее смешанного ангидрида RCO_2SO_2F) в результате окислительно-восстановительного процесса с переносом атома фтора дает кислоту 217 и фторангидрид 224. Последний в условиях реакции декарбонилируется с образованием тетралина 218. Возможность декарбонилирования соединения 224 согласуется с тем, что тетралин 218 не дает продукта карбонилирования в системе CO-SbF₅, так как равновесие этой реакции смещено к исходному тетралину [42]. Меньшее содержание тетралина 218 в реакционной с скислотой 217 можно объяснить его низкой растворимостью
в полярной среде неорганической суперкислоты в сочетании со значительной летучестью, в результате чего он может частично уноситься с током СО. Тетралон **219**, вероятно, является результатом другого рода превращения кислоты **209**. Можно предположить, что реакция образующегося из нее ацилиевого катиона с содержащимися в реакционной среде Онуклеофилами (RCO₂H, FSO₃H) приводит к замещению атома фтора при сопряженной двойной связи, а последующий гидролиз в процессе водной обработки и декарбоксилирование образующейся β-кетокарбоновой кислоты **225** дает кетон **219**.

3.4. Карбонилирование полифторированных алкилароматических диолов [110]

При карбонилировании полифторированных алкилароматических диолов, содержащих OH-группы в бензильных положениях, в зависимости от структуры субстрата возможно присоединение одной или двух молекул CO. Первый вариант характерен для диолов с *орто*расположеннием гидроксиалкильных фрагментов, при этом продуктами являются лактоны. Показано, что диол **155** взаимодействует с CO в среде TfOH, однако, в отличие от бензилового спирта **164**, даже при 70 °C реакция идет медленно, в результате была получена смесь лактона **226** и фталана **227** с преобладанием последнего (Схема 77). В то же время карбонилирование диола **155** в среде FSO₃H-SbF₅ (1:1), как и в случае инданола **111**, сопровождается значительным осмолением. Использование системы TfOH-SbF₅ (6:1) с меньшей кислотностью позволяет избежать осмоления и достаточно селективно получить продукт карбонилирования **226**.



Пентафторфенилзамещенный диол 148 не взаимодействует с CO в среде TfOH при 50 °C, а дает только фталан 228 как продукт циклизации диола, тогда как в среде FSO_3H -SbF₅ диол 148 легко присоединяет CO при комнатной температуре (Схема 78). Реакция протекает нерегиоселективно, давая смесь изомерных лактонов 229 и 230 в близком соотношении, при этом в отличие от диола 155 реакция не сопровождается существенным осмолением в данной среде. Дестабилизирующее действие CF_3 -группы на катионный центр приводит к региоселективному карбонилированию диола **159** в среде FSO_3H -SbF₅ по фрагменту CH_2OH с образованием лактона **231**, при этом для эффективного карбонилирования требуется нагревание до 50 °C. При комнатной температуре реакция протекает достаточно медленно и дает смесь фталана **232** и лактона **231**.



Если для диолов **148**, **155** и **159** с *орто*-расположеннием гидроксиалкильных фрагментов мы не наблюдали продуктов присоединения двух молекул СО – реакция останавливается на образовании лактонов, то для *мета-* и *пара-*замещенных диолов **154** и **153** образуются соответствующие дикислоты **233** и **234** (Схема 79). *Мета-*изомер **154** легко реагирует с СО в среде TfOH-SbF₅ (7:1), тогда как для эффективного карбонилирования *пара-*изомера **153** требуется использование FSO₃H-SbF₅.



В реакция индандиола 144 с СО в среде FSO₃H-SbF₅, несмотря на *орто*-расположенние гидроксиалкильных фрагментов, селективно образуется дикислота 235 в виде смеси цис- и транс-изомеров (Схема 80). Реакция легко протекает при комнатной температуре, при этом, как и в случае других инданолов, рассмотренных выше (раздел 3.3), продуктов элиминирования HF в данных условиях не образуется. Карбонилирование тетралиндиола 145 в среде FSO_3H-SbF_5 (5 экв.) при комнатной температуре также приводит к присоединению двух молекул СО, но наряду с этим частично происходит элиминирование сразу двух молекул HF, в результате чего образуется смесь дикарбоновых кислот 236 и 237 с тетралиновым и нафталиновым остовом. Продукты элиминирования одной молекулы HF не обнаружены: по-видимому, элиминирование второй молекулы HF протекает быстрее, чем первой, так как это приводит к ароматической системе нафталина. Карбонилирование тетралиндиола 145 при 70 °C приводит к полному элиминированию двух молекул HF с образованием дикислоты 237. В реакционной смеси также присутствуют примеси монокарбоновых кислот 238 и 239, образующихся в побочных превращениях. Они были выделены охарактеризованы после превращения И В соответствующие этиловые эфиры 240 и 241 в реакции с SOCl₂ с последующей обработкой этанолом. Кислота 238, по-видимому, является продуктом замены ОН-группы на фтор в продукте монокарбонилирования с последующим элиминированием двух молекул HF. Путь образования гидропроизводного 239 неясен, при этом показано, что дикислота 237 в условиях реакции не превращается в соединение 239.



При уменьшении количества FSO₃H-SbF₅ до 2.2 экв. в реакции диола 145 при комнатной монокарбонилирования, температуре удается добиться достаточно селективного сопровождающегося, как и в случае ациклических диолов 155, 148 и 159, внутримолекулярной циклизацией с образованием лактона 243 в качестве основного продукта (Схема 80). Гидроксикислота 244 также присутствует в реакционной смеси наряду с продуктами дикарбонилирования 236 и 237. В отличие от дикислоты 236, гидроксикислота 244 присутствует в смеси в виде единственного диастереомера, который, по-видимому, имеет цисконфигурацию и образуется за счет частичного гидролиза лактона 243 в процессе водной обработки реакционной смеси. Гидролиз лактона 243 под действием разбавленной серной кислоты приводит к селективному образованию того же диастереомера кислоты 244. Для индандиола 144 добиться селективного образования продукта монокарбонилирования не удается.

В отличие от тетралиндиола **145** реакция его 6-гидоксипроизводного **150** с СО в среде FSO₃H-SbF₅ как при комнатной температуре, так и при 70 °C протекает неселективно и приводит к сложной многокомпонентной смеси неидентифицированных соединений.

3.5. Карбонилирование полифторированных бензоциклобутен-1-олов

Карбонилирование перфторированных бензоциклобутенов в SbF₅ (см. Главу 1.2.2.) сопровождается трасформациями напряженного четырехчленного цикла. При карбонилировании полифторированных бензоциклобутен-1-олов в суперкислотах, как правило, также происходит раскрытие четырехчленного цикла; в то же время для них были обнаружены примеры присоединения CO с сохранением бензоциклобутенового остова. Так, фенилбензоциклобутенол 245 реагирует с СО в среде TfOH при комнатной температуре с образованием кислоты 246 в качестве основного продукта (Схема 81). Кроме того, реакционная смесь содержит ее эфир 247, содержащий остаток исходного спирта. Увеличение выдержки не приводит к снижению содержания последнего, возможно, это является результатом установившегося равновесия между карбонилированной и некарбонилированной формами. Аналогичная ситуация наблюдалась и для других третичных перфторированных 1,1диарилалкан-1-олов, карбонилирование которых рассмотрено в разделе 3.2. При этом следует отметить, что в отличие от рассмотренных там примеров карбоновых кислот, являющихся продуктами карбонилирования, кислота 246 не проявляет склонности к столь легкому декарбоксилированию ни в растворах, ни при нагревании до 150°С.

Карбонилирование соединения **245** в среде FSO₃H–SbF₅ протекает с разрывом связи C(1)– C(2) четырехчленного цикла; в результате образуется смесь, содержащая в основном изохроманон **248** и кислоту **249** (Схема 81). Кислота **249** в малых количествах образуется и при карбонилировании в среде TfOH, однако там ее содержание незначительно даже при существенно большей выдержке.



Схема 81

Превращение спирта 245 в соединения 246-249, по-видимому, протекает следующим образом (Схема 81). При протонировании соединения 245 генерируется катион 250, отщепившаяся молекула воды, наряду с TfOH и FSO₃H, служит источником О-нуклеофильных частиц (Y-OH), участвующих в последующих превращениях. Катион 250 взаимодействует с молекулой CO с образованием ацильного катиона 251. В среде TfOH его взаимодействие с содержащимися в среде О-нуклеофилами приводит к кислоте 246 и ее производным, в том числе эфиру 247 (см. также Схему 59). В среде FSO₃H–SbF₅, обладающей существенно более высокой кислотностью и меньшей нуклеофильностью, присоединение нуклеофилов к катиону 251 происходит медленнее или/и легко протекает обратный процесс. В итоге происходит раскрытие четырехчленного цикла с образованием катиона 252. Для его последующих трансформаций можно предложить путь, включающий гетероциклизацию в изохромен 253, превращение CF₂-группы в карбонильную путем генерации карбокатиона и его взаимодействия с содержащимися в среде О-нуклеофилами, что приводит к изохроменону 35. Присоединение HF по его двойной связи дает продукт 248. Данная схема превращения четырехчленного цикла с образованием производных изохромена аналогична предложенным ранее в работах [43, 45].

78

Аргументом в ее пользу может служить присутствие небольших количеств изохроменона **35** среди продуктов реакции. В то же время нельзя исключить, что изохроманон **248** является продуктом циклизации дифторангидрида **254**, который может получаться из интермедиата **252** в результате реакции его катионного центра с содержащимися в среде О-нуклеофилами и присоединения выделяющейся при этом НF по кетеновому фрагменту. Аналогичная циклизация дифторангидридов полифторгомофталевых кислот была предложена в работе [117] в качестве пути образования перфторированных изохроман-1-она и 4-метилизохроман-1-она. Образование кислоты **249** в рассматриваемой реакции может являться следствием гидролитических превращений в процессе водной обработки любого из продуктов раскрытия четырехчленного цикла, присутствующих в реакционной массе, в том числе продукта **248** или его ациклического предшественника **254**.

Бензоциклобутенол 99, в отличие от фенилзамещенного спирта 245, не взаимодействует с СО в среде TfOH даже при 70°C. В среде FSO₃H–SbF₅ карбонилирование спирта 99 протекает при комнатной температуре. Как и в случае спирта 245, оно сопровождается раскрытием четырехчленного цикла, а также превращением группы CF₂ в карбонильную с образованием двух основных соединений – изохроманона 178 и гомофталевой кислоты 30 (Схема 82). Кроме того, в реакционной смеси присутствуют заметные количества антраценкарбоновых кислот 255 и 256. С уменьшением количества FSO₃H–SbF₅ содержание кислот 255 и 256 увеличивается (схема 82). Данные соединения были выделены и охарактеризованы после превращения в соответствующие этиловые эфиры 257 и 258 в реакции с SOCl₂ с последующей обработкой этанолом.



Образование соединений **178** и **30** может быть объяснено в рамках приведенных на Схеме 81 превращений. В образовании полициклических соединений **255** и **256**, по-видимому, принимают участие некие промежуточные продукты карбонилирования, поскольку в отсутствие СО в аналогичных условиях соединения **255** и **256** не получаются. Механизм этого процесса неясен, однако принимая во внимание, что ранее была показана возможность

перфторбензоциклобутена в перфтор-1-(2-этилфенил)бензоциклобутен димеризации в результате атаки перфторбензоциклобутенильного катиона по ароматическому кольцу другой молекулы, а также возможность образования производных антрацена из перфтор-1-(4этилфенил)бензоциклобутена [118] в среде SbF₅, можно предложить следующую схему трансформаций, приводящих к соединениям 255 и 256 (Схема 83). Вначале происходит карбонилирование спирта 99 с образованием кислоты 259 (другие производные RCOX не рассматривается для простоты), которая превращается в катион 260 в результате отрыва атома фтора. Этот катион затем атакует молекулу исходного спирта 99 по атому С-6а ароматического кольца с раскрытием четырехчленного цикла, что приводит к соединению 261. Образование из него ацильного катиона и последующее раскрытие другого четырехчленного цикла приводит к диарилметильному катиону 262. В результате атаки одним из резонансных положений катиона 262 по атому углерода его кетенового фрагмента происходит внутримолекулярная циклизация с формированием антраценового остова катиона 263. Последующее протонирование по центральному кольцу И выброс двухуглеродного фрагмента, сопровождающееся реароматизацией цикла, приводит к дигидроантрацену 264, отщепление от которого HF дает кислоту **255**. Для катиона 262 также можно представить внутримолекулярную гетероциклизацию с превращением в катион 265. Его дальнейшая циклизация, аналогичная рассмотренной для образования катиона 263, приводит в конечном итоге к соединению 267. Последующее отщепление HF дает кислоту 256.



Схема 83

Гидроксикетон **102** реагирует с СО в среде FSO_3H –SbF₅ при небольшом нагревании, при этом происходит раскрытие четырехчленного цикла. Смесь, полученная после гидролиза реакционной массы, содержит преимущественно кислоту **30** (Схема 84). Вместе с ней образуется заметное количество тетрациклического соединения **176**, а также фталид **177**. Соединение **176** является результатом превращений продуктов раскрытия цикла, поскольку его образование наблюдалось также при карбонилировании бензилового спирта **132** и при нагревании кислоты **30** в среде TfOH–SbF₅ (Схема 62). В отличие от спирта **99**, при карбонилировании гидроксикетона **102** продуктов с антраценовым остовом не зафиксировано.



Карбонилирование бензоциклобутендиола 143 в среде FSO_3H -SbF₅ при комнатной температуре протекает с сильным осмолением, давая продукт присоединения CO с раскрытием четырехчленного цикла – кислоту 268, но ее содержание в полученной смеси невелико (Схема 85). Если в реакцию вместо диола 143 вводить полученный из него под действием олеума циклический сульфоэфир 269 [97], то осмоления практически не происходит и селективно образуется соединение 268.



Трифторметилзамещенный сульфат 270 также вступает реакцию гладко В карбонилирования в среде FSO₃H–SbF₅. Реакция при комнатной температуре протекает без раскрытия четырехчленного цикла, при этом происходит региоселективное монокарбонилирование с замещением атома кислорода на фтор с образованием кислоты 271 (Схема 86). Региоселективность карбонилирования определяется образованием более стабильного карбокатиона, не содержащего акцепторной трифторметильной группы у катионного центра. Трансформации четырехчленного цикла в реакции сульфата 270 с СО в среде FSO₃H–SbF₅ происходят при повышении температуры до 65°C и приводят к образованию соединения 272 – продукта раскрытия цикла, и инданона 273 – продукта расширения цикла с включением в него молекулы СО, причем последний преобладает в реакционной смеси.

Образование продуктов 272 и 273 (Схема 86), вероятно, происходит в результате раскрытия четырехчленного цикла в ацильном катионе 274 с образованием катиона 275 и его последующего замыкания в пятичленный цикл (также нельзя исключить возможность расширения четырехчленного цикла катиона 274 в результате 1,2-сдвига к карбокатионному наблюдались центру). Подобные превращения ранее для полифторированных бензоциклобутенов в системе CO–SbF₅ [45]. Далее присоединение двух молекул CO приводит к кетодикарбоновой кислоте 276, которая в процессе водной обработки претерпевает полное декарбоксилирование, давая продукт 273. Нельзя также исключить и альтернативный вариант превращений сульфата 270, приводящий к инданону 273, который включает присоединение двух молекул СО к сульфату 270 без расщепления четырехчленного цикла с образованием катиона 277. Раскрытие в нем цикла с последующей рециклизацией и карбонилированием в итоге также приводит к соединению 276 и далее к инданону 273 (Схема 86, нижняя строка).



Промежуточный катион 275, по-видимому, также взаимодействует с О-нуклеофилами, содержащимися в реакционной среде, что приводит к образованию карбонильной группы на месте катионного центра; в итоге после водной обработки образуется соединение 272. Более жесткие условия, требуемые для превращений четырехчленного цикла в реакции карбонилирования соединения 270 по сравнению с незамещенным сульфатом 269, вероятно, объясняются дестабилизирующим влиянием CF₃-группы на катионные интермедиаты (например, катион 275).

3.6. Реакции элиминирования HF из полифторированных карбоновых кислот и их метиловых эфиров [110]

Реакции карбонилирования вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов, а также диолов (см. разделы **3.3.** и **3.4.**), в зависимости от условий реакции и структуры субстрата, приводят к присоединению СО с образованием соответсвующих карбоновых кислот или/и α,β-ненасыщенных карбоновых кислот в результате элиминирования НF в среде суперкислоты. Для

83

ряда полученных полифторированных карбоновых кислот и эфиров нами была изучена возможность их превращения в α,β-ненасыщенные производные путем элиминирования HF под действием оснований.

Было найдено, что взаимодействием кислоты **213** с NEt₃ можно провести селективное элиминирование HF с образованием кислоты **214** (Схема 87). Реакция гладко с полной конверсией протекает в хлороформе при комнатной температуре и не осложняется побочными превращениями. Этому, по-видимому, способствует стерический эффект двух объемных перфторэтильных групп, взаимодействие с которыми других заместителей в пятичленном цикле уменьшается в процессе элиминирования. Кроме того, этот же фактор, вероятно, препятствует присоединению нуклеофилов (в том числе фторид-иона) к образующейся двойной связи.





Взаимодействие с NEt₃ ряда других карбоновых кислот, полученных в данной работе, происходило менее селективно и осложнялось сопутствующим декарбоксилированием. Так, кислота **205** в реакции с NEt₃ в Et₂O при комнатной температуре или в хлороформе при 55 °C

(при комнатной реакция практически не происходит) дает лишь продукты декарбоксилирования – этилбензол 278 и стирол 279 (Схема 87). Взаимодействие полученной при карбонилировании тетралиндиола 145 (Схема 80) смеси кислот 236 и 237 в соотношении 60:40 с NEt₃ в Et₂O приводит к смеси гексафторнафталина 280, нафталинкарбоновой 239 и дикарбоновой кислоты 237 в соотношении 32:24:44. Учитывая что последняя не изменяется в данных условиях, соотношение продуктов указывает на преимущественное протекание процесса декарбоксилирования с потерей одной или двух молекул CO₂.

Этерификацией кислот 205 и 21 метанолом в присутствии H_2SO_4 были получены соответствующие эфиры 281 и 282 (Схема 88). Реакция эфира 282 с NEt₃ в хлороформе быстро дает ненасыщенный эфир 283 в качестве основного продукта, но более полная конверсия исходного соединения не достигается даже при увеличении времени проведения реакции. Такой результат, вероятно, связан с обратимостью процесса в присутствии фторид-иона в растворе. При использовании K_2CO_3 в качестве основания фторид-ион выводится из равновесия в виде нерастворимых солей, что позволяет добиться полной конверсии эфира 282.



Схема 88

Эфир 281 в реакции с NEt₃ в хлороформе не дает продукта элиминирования HF – соединения 284 (Схема 88). Длительная выдержка при комнатной температуре приводит к появлению в реакционной смеси эфира 285, не содержащего CF₃-группы (возможно за счет реакции со следами воды). Данный результат также согласуется с предполагаемой обратимостью процесса элиминирования HF. Вероятно, в данном случае равновесие практически целиком сдвинуто в сторону исходного соединения, так как образование соединения 284 с двумя атомами фтора при двойной связи термодинамически менее выгодно, чем в случае образования продукта 283. Тем не менее, соединение 284, вероятно, является интермедиатом в превращениях с участием CF₃-группы. Реакция эфира 281 с K₂CO₃ в хлороформе при комнатной температуре дает продукт элиминирования 284, но протекает очень медленно, а при увеличении температуры до 55°С основным становится эфир 285, который, повидимому, образуется в результате взаимодействия соединения 284 с О-нуклеофилами и дальнейших превращений.

В отличие от этого, реакция элиминирования HF из его гомолога – эфира **286** протекает без осложнений. Так, взаимодействие с NEt₃ в хлороформе при комнатной температуре смеси эфиров **286** и **287** (Схема 89), синтезированной действием диазометана на смесь кислот **206** и **207** (получена карбонилированием спирта **94**, Схема 71), гладко приводит к продукту **287**. Так же селективно протекает дегидрофторирование эфира **288** тетралиндикарбоновой кислоты (Схема 89), которое приводит к формированию ароматического нафталинового остова. Эфир **288** образуется из кислоты **236** при этерификации смеси кислот **236** и **237** (получена карбонилированием спирта **145**, Схема 80) метанолом в присутствии H₂SO₄, при этом кислота **237** этерифицируется значительно медленнее. Однако очистка эфира **288** с помощью хроматографии на силикагеле сопровождается частичным элиминированием HF и дает смесь эфиров **288** и **289**. Обработка полученной смеси NEt₃ в хлороформе приводит к эфиру нафталиндикарбоновой кислоты **289** как единственному продукту.



Схема 89

В ряде случаев элиминирование НF полностью проходило в процессе колоночной хроматографии на силикагеле. Так, в результате хроматографирования смеси эфиров **291** и **292**, синтезированных при обработке диазометаном смеси кислот **208** и **209** (получена карбонилированием спирта **101**, Схема 72), был выделен ненасыщенный эфир **292** без примеси эфира **291** тетралинкарбоновой кислоты (Схема 90).



При этом следует отметить, что хроматография в аналогичных условиях смеси эфиров **282** и **283** индан- и инденкарбоновых кислот давала смесь этих эфиров в том же соотношении. Тем не менее, в ряду производных индана элиминирование HF, по всей видимости, также может происходить. Так, при хроматографировании эфиров, полученных при обработке диазометаном смеси кетокислот **210** и **211**, был выделен только ненасыщенный эфир **293** (Схема 90). Однако его выход весьма низкий из-за побочных превращений, протекающих как на стадии взаимодействия кислот с диазометаном, так и в процессе хроматографирования смеси на силикагеле.

ГЛАВА 4. Строение соединений

Строение полученных в работе соединений установлено на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ЯМР ¹⁹F, ¹H, ¹³C, а также ИК-спектроскопии. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР соединений проводилось на основании химических сдвигов сигналов, их тонкой структуры и интегральной интенсивности. Для соединений *цис*-143, *цис*- и *mpaнc*-144, *цис*- и *mpaнc*-145, 176, 181 проведен рентгеноструктурный анализ.



Рисунок 1. Молекулярная структура соединения цис-143 по данным РСА



Рисунок 2. Молекулярная структура соединения цис-144 по данным РСА



Рисунок 3. Молекулярная структура соединения *транс*-144 по данным РСА



Рисунок 4. Молекулярная структура соединения цис-145 по данным РСА



Рисунок 5. Молекулярная структура соединения *транс*-145 по данным РСА



Рисунок 6. Молекулярная структура соединения 176 по данным РСА



Рисунок 7. Молекулярная структура соединения 181 по данным РСА

E-,*Z*-конфигурацию изомеров соединений **207** и **287** устанавливали на основании различия в величинах констант спин-спинового взаимодействия между ядрами фтора, разделенными более чем четырьмя связями, значения которых возрастают при близком пространственном расположении взаимодействующих ядер. Так, для *Z*-изомеров этих соединений $J_{CF3,F(opto)} = 2 \Gamma \mu$, тогда как для *E*-изомеров она не наблюдается. С другой стороны, для *E*-изомеров $J_{3,opto}$ составляет 11–12 Г μ , тогда как ее величина для *Z*-изомеров меньше 2 Г μ (Схема 91).



Положение заместителя (C₆F₅, CF₃) в лактонах **229**, **230** и **231** устанавливали на основании спектров ЯМР ¹Н. Химический сдвиг протонов CH₂-группы во фрагменте Ar_FCH_2CO соединений **229** и **231** не превышает 4 м.д., тогда как во фрагменте Ar_FCH_2O соединения **230** он составляет ~5.6 м.д.

Для соединений **268** и **272** возможна кольчато-цепная таутомерия (Схема 92). Согласно данным ЯМР ¹⁹F и ¹H растворов в CDCl₃, соединение **268** существует преимущественно в виде ациклического таутомера (**268**:**294** = 97:3), в то же время для соединения **272** оба таутомера присутствуют приблизительно в равном количестве, при этом их сигналы заметно уширены и

90

не имеют тонкой структуры из-за обмена между формами. В растворе в CH_2Cl_2 несколько преобладает цикличиский таутомер (**272**:**295** = 40:60), при этом уширение сигналов незначительно, что позволяет получить спектр с тонкой структурой сигналов. Строение таутомерам приписано на основании характера сигналов протонов CH_2 -групп в спектрах *ЯМР* ¹Н (один сигнал для ацикличесих таутомеров и AB-система для циклических).



Несмотря на сильное преобладание ациклического таутомера для соединение 268, было найдено, что оно реагирует с PCl₅, давая циклический продукт 296 (Схема 43). Атом хлора в данном соединении весьма нуклеофильно подвижен. Попытка выделения соединения 296 колоночной хроматографией на силикагеле с использованием в качестве элюента CHCl₃, стабилизированного добавкой этанола, привела к выделению только этоксипроизводного 297. Хроматография с использованием CHCl₃ без этанола также не позволяет выделить соединение 296, вероятно, вследствие его разложения. Циклическое строение соединениям 296 и 297 было приписано аналогично соединениям 268 и 272.

Соединения 21, 107, 193, 194, 249 [42], 30 [119], 35 [43], 93 [120], 95 [121], 113 [122], 114 [123], 120, 124 [102], 133 [124], 134 [125], 153 [126], 154 [127], 155 [128], 163 [129], 165 [130], 177 [111], 182 [131], 188 [132], 195 [133],199 [134], 196 [135], 204 [136], 218 [137], 238 [138], 278 [139], 279 [140], идентифицированы сравнением их спектров ЯМР ¹⁹F и ¹H с литературными данными (либо со спектрами заведомых образцов).

ГЛАВА 5. Экспериментальная часть

5.1. Физико-химические методы анализа

ИК-спектры получали на спектрометре Bruker Vector-22. Спектры ЯМР ¹Н и ¹⁹F записывали на приборах Bruker AV-300 (300 и 282.4 МГц), ЯМР ¹³C Bruker DRX 500 (125.8 МГц). Сдвиги приведены в слабое поле относительно C_6F_6 (¹⁹F) и SiMe₄ (¹H, ¹³C) в м.д. В качестве внутреннего стандарта при записи спектров соединений применяли C_6F_6 (¹⁹F), CHCl₃ (¹H, 7.24 м.д.), ацетон- d_5 (¹H, 2.04 м.д.), DMSO- d_5 (¹H, 2.50 м.д.) и CDCl₃ (¹³C, 76.9 м.д.). Величины констант спин-спинового взаимодействия приведены в Гц.

Элементный состав соединений определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе Thermo Electron Corporation DFS, а также на основании данных элементного анализа.

ГХ-МС анализ проводили на приборе Hewlett-Packard G1081A, включающем газовый хроматограф НР 5890 серии II и масс-селективный детектор НР 5971 (ЭИ, 70 эВ). Капиллярная колонка НР 5 (5% дифенила, 95% диметилсилоксана): 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм. Газ-носитель – Не, 1 мл/мин.

Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре "Bruker KAPPA APEX II CCD" (графитовый монохроматор; излучение λ MoK_a = 0.71073 Å; ω - φ – сканирование; 296 K). Проведен полуэмпирический учет поглощения с помощью программы SADABS. Структуры расшифрованы прямым методом. Позиции и температурные факторы неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении и в модели «наездника». Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL, SHELXT-2014/5 и SHELXL-2018/3.¹ Монокристаллы соединений получали медленным испарением растворителей из растворов соединений в CH₂Cl₂ (*цис*-143, *цис*- и *транс*-144, *цис*- и *транс*-145, 176) и гексане (181). Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов приведены в Табл. 1 (Приложение 1, стр. 157), молекулярные структуры соединений – на Рис. 1-7 (стр. 89-91).

Состав реакционных смесей устанавливали на основании данным ЯМР ¹⁹F, если не указано иное. В ряде случаев для определения содержания соединений в смеси по данным ЯМР ¹⁹F в качестве количественного внутреннего стандарта использовали $C_6F_5CF_3$.

Все реакции проводились в стеклянной посуде.

¹ Рентгеноструктурное исследование монокристаллов и обработка полученных данных выполнены сотрудниками Центра спектральных исследований НИОХ СО РАН Гатиловым Ю.В. и Багрянской И.Ю

5.2. Исходные соединения

Следующие исходные соединения, используемые в работе, были полученые по литературным методикам: кетоны 90 [141], 91 [142], 92 [121], 96, 97, 98, 105, 107, 118, 141 [113], 108 [42], 128 [143], 140, 142 [144], 146 [145]; карбоновые кислоты 135, 136, 156, 157 [146], 137 [129], 138 [147], 139 [148], 160 [145], 161 [149]; спирты 102 [111], 164, 169 [150], 183 [132], 192 [133], 197, 203 [151], 245 [135]; сульфаты диолов 269, 270 [111]; 5-метоксперфториндан 115 [152].

Тетрафторфталевая кислота (158). Использовался промышленный продукт (чистота 99%).

Монооксид углерода получали реакцией НСООН с H₂SO₄ и дополнительно очищали, пропуская через слой 96% H₂SO₄.

Пятифтористая сурьма. Применялся дважды перегнанный продукт с т.кип. 143-143.5°С.

Фторсульфоновая и трифторметансульфоновая кислоты. Коммерческие продукты фирмы Sigma-Aldrich (чистота 99%).

Остальные реактивы использовались квалификации не ниже «ч». Для удаления следов воды из растворителей для (CHCl₃, Et₂O) использовались молекулярные сита 3A. Для разделения веществ колоночной хроматографией использовался силикагель марки «Silica gel 60» Merck (0.063–0.200 мм).

5.3. Синтез полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОНгруппы в бензильных положениях

5.3.1. Синтез одноатомных спиртов

5.3.1.1. Взаимодействие перфторацетофенона (90) с LiBH₄.

Раствор кетона **90** (3.99 г, 15.1 ммоль) в 10 мл Et_2O прибавляли по каплям к смеси LiBH₄ (0.44 г, 20 ммоль) и 30 мл Et_2O при 0°С и интенсивном перемешивании. Затем смесь перемешивали 1 ч при 20°С и переносили в 20 мл 5%-ной соляной кислоты. Отбирали органическую фазу, а водную экстрагировали CH₂Cl₂. Объединенный экстракт сушили MgSO₄, отгоняли растворители. После возгонки (120°С, 760 мм рт.ст.) получали 3.47 г (выход 87%) спирта **93**.

5.3.1.2. Взаимодействие перфторпропиофенона (91) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **91** (4.24 г, 13.50 ммоль) в 20 мл Et₂O и LiBH₄ (0.39 г, 17.80 ммоль) в 15 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 30 мл 5%-ной HCl) после возгонки в вакууме (100°C, 20 мм рт.ст.) получали 3.66 г (выход 86%) спирта **94**.

1-Пентафторфенил-2,2,3,3,3-пентафторпропан-1-ол (94). Белые кристаллы. Т.пл. 47.5-48.5 °С. ИК спектр (CCl₄), v, см⁻¹: 3608 (OH), 1524, 1508 [фторированное ароматическое кольцо (ФАР)]. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.53 д (1Н, *J*_{H(1),F(2B)} 20, CH), 3.09 уш.с (1Н, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 79.9 с (3F, CF₃), 40.4 д.т.д (1F, F_A-CF₂), 31.4 д.д.т (1F, F_B-CF₂), 20.7 м (2F, F-*opmo*), 11.7 т.т (1F, F-*napa*), 1.7 м (2F, F-*mema*); *J*_{2A,2B} 276, *J*_{H(1),F(2A)} 5, *J*_{H(1),F(2B)} 20, *J*_{2A,opmo} 8, *J*_{2B,opmo} 15, *J*_{мета,пара} 21, *J*_{opmo,пара} 3.5. Масс-спектр, *m*/*z*: 315.9944 [*M*]⁺. Найдено, %: С 34.30; H 0.49; F 59.97. С₉H₂F₁₀O. Вычислено, %: С 34.20; H 0.64; F 60.10. *M*_{BbH}, 315.9941.

5.3.1.3. Взаимодействие бис(перфтор-4-метилфенил)метанона (92) с LiBH4.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **94** (0.95 г, 2.06 ммоль) в 5 мл Et₂O и (0.05 г, 2.48 ммоль) LiBH₄ в 5 мл Et₂O (20 мин, 20°C 10 мл 5%-ной HCl; экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (100°C, 3 мм рт.ст.) получали 0.74 г (выход 77%) спирта **95**.

5.3.1.4. Взаимодействие перфторбензоциклобутен-1-она (96) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **96** (0.79 г, 3.50 ммоль) в 2 мл Et₂O и LiBH₄ (0.10 г, 4.59 ммоль) в 5 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 15 мл 5%-ной HCl) после перегонки в вакууме (15 мм рт.ст., t бани 120°C) получали 0.72 г (выход 90%) спирта **99**.

2,2,3,4,5,6-Гексафторбензоциклобутен-1-ол (99). Белые кристаллы. Т.пл. 57.5-59°С. ИК спектр (CCl₄), v, см⁻¹: 3589 (OH), 2964, 2931 (CH), 1518, 1483 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 5.56 м (1H, CH), 2.9 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 65.6 д.м (1F, F_A-2), 51.7 д.м (1F, F_B-2), 27.0 д.д.д.т (1F, F-3), 24.2 д.д.д (1F, F-6), 18.1 д.д.д (1F, F-5), 14.9 д.д.д (1F, F-4); *J*_{2,3} 3.5, *J*_{3,4} 19.5, *J*_{3,5} 7.5, *J*_{3,6} 25, *J*_{4,5} 17.5, *J*_{4,6} 6, *J*_{5,6} 20. Масс-спектр, *m/z*: 226.9928 [*M*-*H*]⁺. Найдено, %: С 42.18; H 0.69; F 50.02. С₈H₂F₆O. Вычислено, %: С 42.13; H 0.88; F 49.98. [*M*-*H*]_{выч.} 226.9926.

5.3.1.5. Взаимодействие перфториндан-1-она (97) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **97** (6.46 г, 23.41 ммоль) в 20 мл Et₂O и LiBH₄ (0.61 г, 27.98 ммоль) в 20 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 30 мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после перегонки в вакууме (10 мм рт.ст., t бани 120°C) получали 6.00 г (выход 92%) спирта **100**.

2,2,3,3,4,5,6,7-Октафториндан-1-ол (100). Бесцветная жидкость. ИК спектр (CCl₄), v, см⁻¹: 3593 (OH), 2937 (CH), 1520 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.36 д (1H, ³*J*_{H,F} 9.5, CH), 3.1 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 60.4 д.м (1F, F_A-3), 48.9 д.м (1F, F_B-3), 40.0 д.м (1F, F_A-2), 31.7 д.м (1F, F_B-2), 22.6 д.д.д.д.д (1F, F-4), 21.3 д.д.д (1F, F-7), 16.9 д.д.д (1F, F-6), 13.8 д.д.д (1F, F-5); *J*_{3A,3B} 264, *J*_{2A,2B} 245, *J*_{3,4} 6.5 и 7.5, *J*_{4,5} 20.5, *J*_{4,6} 7.5, *J*_{4,7} 17.5, *J*_{5,6} 18.5, *J*_{5,7} 6, *J*_{6,7}

20.5. Масс-спектр, *m/z*: 277.9973 [*M*]⁺. Найдено, %: С 38.77; Н 1.07; F 54.46. С₉H₂F₈O. Вычислено, %: С 38.87; Н 0.72; F 54.65. *M*_{выч.} 277.9972.

5.3.1.6. Взаимодействие перфтортетралин-1-она (98) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **98** (8.87 г, 27.20 ммоль) в 30 мл Et₂O и LiBH₄ (0.71 г, 32.57 ммоль) в 35 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 30 мл 5%-ной HCl; экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (100°C, 20 мм рт.ст.) получали 8.19 г (выход 92%) спирта **101**.

2,2,3,3,4,4,5,6,7,8-Декафтортетралин-1-ол (101). Белые кристаллы. Т.пл. 59-60.5°С (гексан). ИК спектр (CCl₄), v, см⁻¹: 3601 (OH), 2918 (CH), 1525, 1498 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.42 м (1H, CH), 3.1 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 61.9 д.м (1F, *J*_{4A,4B} 292, F_A-4), 50.2 д.м (1F, *J*_{4A,4B} 292, F_B-4), 40.0 д.м (1F, *J*_{A,B} 278, F_A-2 или F_A-3), 34.2 д.м (1F, *J*_{A,B} 275, F_A-2 или F_A-3), 29.2 д.м (1F, *J*_{A,B} 278, F_B-2 или F_B-3), 25.3 д.д.д.д.д. (1F, F-5), 23.2 д.д.д. (1F, F-8), 20.5 д.д.д (1F, *J*_{A,B} 274, F_B-2 или F_B-3), 15.8 д.д.д (1F, F-7), 13.0 д.д.д (1F, F-6); *J*_{4A,5} 11, *J*_{4B,5} 27, *J*_{5,6} 20.5, *J*_{5,7} 8, *J*_{5,8} 12.5, *J*_{6,7} 20.5, *J*_{6,8} 6.5, *J*_{7,8} 20.5. Масс-спектр, *m/z*: 327.9939 [*M*]⁺. Найдено, %: С 36.76; Н 0.71; F 57.84. С₁₀H₂F₁₀O. Вычислено, %: С 38.87; Н 0.72; F 54.65. *M*_{Bыч.} 327.9941.

5.3.1.7. Синтез 2,2,4,5,6,7-гексафтор-3-гидроксииндан-1-она (103)

Смесь спирта **100** (3.000 г, 10.79 ммоль) и 20% олеума (10 мл) нагревали 20 ч при 100 °С в запаянной ампуле, выливали в 100мл воды. Полученную смесь нагревали 5 ч при 80 °С, экстрагировали Et₂O и сушили MgSO₄. Отгоняли Et₂O и перегоняли в вакууме (1 мм рт.ст., t бани 150–160 °С). Получали 2.283 г (выход 83%) спирта **103**.

3-Гидрокси-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-он (103). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2945 (СН), 1761 (С=О), 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (СDСl₃), δ, м.д.: 5.42 д (1Н, $J_{\rm H,F(2A)}$ 12.5, СН), 3.20 с (1Н, ОН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 48.2 д.д (1F, F_A-2), 36.1 д (1F, F_B-2), 27.9 д.д.д (1F, F-7), 24.7 д.д.д (1F, F-5), 22.2 д.д.д (1F, F-4), 13.5 д.д.д (1F, F-6); $J_{\rm F(2A),H}$ 12.5, $J_{2A,2B}$ 285, $J_{4,5}$ 19.5, $J_{4,6}$ 5.4, $J_{4,7}$ 19, $J_{5,6}$ 19.5, $J_{5,7}$ 11.7, $J_{6,7}$ 19.8. Масс-спектр, *m/z*: 255.9950 [*M*]⁺. С9H₂F₆O₂. *M*_{выч} 255.9954.

5.3.1.8. Синтез 4-гидрокси-2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1-она (104)

Смесь спирта **101** (3.000 г, 9.15 ммоль) и 20% олеума (10 мл) нагревали 21 ч при 120 °С в запаянной ампуле, выливали в 100мл воды, экстрагировали Et₂O и сушили MgSO₄. Отгоняли Et₂O и перегоняли в вакууме (1 мм рт.ст., t бани 160–180 °C). Получали 2.000 г (выход 71%) спирта **104**.

4-Гидрокси-2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1-он (104). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2933 (CH), 1735 (C=O), 1520 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 5.50 к (1H, $J_{\rm H,F} \sim 6.7$, CH), 3.00 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 44.8 д.д (1F, $J_{\rm F-F}$ 16, F_A-2), 28.4 д.м (1F, F_B-2), 42.0 д.м (1F, F_A-3), 31.3 д.м (1F, F_B-3), 28.1 д.д.д (1F, F-8), 23.5 д.д.д (1F, F-5), 22.2 д.д.д (1F, F-6), 12.8 д.д.д (1F, F-7); $J_{A2,B2}$ 290, $J_{A3,B3}$ 273, $J_{5,6}$ 21, $J_{5,7}$ 5.9, $J_{5,8}$ 13.3, $J_{6,7}$ 20, $J_{6,8}$ 13.3, $J_{7,8}$ 19.8. Масс-спектр, m/z: 305.9920 [M]⁺. Найдено, %: С 39.17; H 0.67; F 49.63. С₁₀H₂F₈O₂. Вычислено, %: С 39.24; H 0.66; F 49.65. $M_{\text{Выч.}}$ 305.9922.

5.3.1.9. Взаимодействие перфтор-3-этилиндан-1-она (105) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **105** (2.82 г, 7.50 ммоль) в 10 мл Et₂O и LiBH₄ (0.20 г, 9.36 ммоль) в 15 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 15 мл 5% HCl) после перегонки в вакууме (9 мм рт.ст., t бани 125°C) получали 2.35 г (выход 83%) спирта **109** в виде смеси изомеров A:В в соотношении 58:42

3-Пентафторэтил-2,2,3,4,5,6,7-гептафториндан-1-ол (109), смесь изомеров A:B = 58:42. Бесцветная жидкость. Жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 3387 (OH), 2943 (CH), 1514 (ФАР). **Изомер A**: Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 5.42 м (1H, CH), 3.3 ш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 82.2 м (3F, CF₃), 48.0 д.м (1F, *J*_{AB} 250, F_A(CF₂)), 45.0 д.м (1F, *J*_{AB} 296, F_A(CF₂)), 42.6 д.м (1F, *J*_{AB} 296, F_B(CF₂)), 38.6 д.м (1F, *J*_{AB} 250, F_B(CF₂)), 28.9 м (1F, F-4), 21.4 д.д.д (1F, F-7), 17.2 д.д.д.д (1F, F-6), 14.0 д.д.д.м (1F, F-5), -11.1 м (1F, F-3); *J*_{3,6} 4, *J*_{4,5} 20, *J*_{4,6} 4.5, *J*_{4,7} 16.5, *J*_{5,6} 19, *J*_{5,7} 5.5, *J*_{6,7} 20.5. **Изомер B**: Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 5.42 м (1H, CH), 3.4 ш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 5.42 м (1H, CH), 3.4 ш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 82.0 м (3F, CF₃), 43.3 д.м (1F, *J*_{AB} 296, F_A(CF₂)), 41.6 д.м (1F, *J*_{AB} 242, F_A(CF₂)), 40.8 д.м (1F, *J*_{AB} 296, F_B(CF₂)), 37.0 д.м (1F, *J*_{AB} 242, F_B(CF₂)), 27.6 м (1F, F-4), 20.6 д.д.д (1F, F-7), 17.2 д.д.д.д (1F, F-6), 13.1 д.д.д.м (1F, F-5), -9.6 м (1F, F-3); *J*_{3,6} 3, *J*_{4,5} 20, *J*_{4,6} 4.5, *J*_{4,7} 16.5, *J*_{5,6} 19, *J*_{5,7} 20.5. Найдено, %: C 35.22; H 0.81; F 60.25. Масс-спектр, *m*/*z*: 377.9908 [*M*]⁺. C₁₁H₂F₁₂O. Вычислено, %: C 34.94; H 0.53; F 60.32. *M* 377.9909.

5.3.1.10. Взаимодействие перфтор-3,3-диэтилиндан-1-она (106) с LiBH4.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **106** (1.17 г, 2.47 ммоль) в 3 мл Et₂O и LiBH₄ (0.07 г, 3.39 ммоль) в 9 мл Et₂O (2 ч, 20°C; 15 мл 5% HCl) после перегонки в вакууме (8 мм рт.ст., t бани 150°C) получали 1.06 г (выход 90%) спирта **110**.

3,3-Бис(пентафторэтил)-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-ол (110). Бесцветная жидкость. ИК спектр (CCl₄), v, см⁻¹: 3593 (OH), 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.51 д.д (1H, *J* 7, *J* 10, CH), 3.1 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 84.6 м (3F, CF₃), д.м 60.0 (1F,

*J*_{A,B} 295, F_A-CF₂), 57.2 д.м (1F, *J*_{A,B} 295, F_B-CF₂), 57.1 д.м (1F, *J*_{A,B} 290, F_A-CF₂), 55.5 д.м (1F, *J*_{A,B} 260, F_A-CF₂), 54.7 д.м (1F, *J*_{A,B} 290, F_B-CF₂), 49.5 д.м (1F, *J*_{A,B} 260, F_B-CF₂), 31.9 м (1F, F-4), 20.6 д.д.д (1F, F-7), 15.8 д.д.д (1F, F-6), 13.0 д.д.д.д (1F, F-5); *J*_{H(1),F(5)} 2, *J*_{4,5} 20.5, *J*_{4,6} 8.5, *J*_{4,7} 15.5, *J*_{5,6} 20, *J*_{5,7} 5, *J*_{6,7} 20.5. Масс-спектр, *m/z*: 477.9850 [*M*]⁺. Найдено, %: C 32.49; H 0.41. C₁₃H₂F₁₆O. Вычислено, %: C 32.66; H 0.42. *M*_{выч.} 477.9845.

5.3.1.11. Взаимодействие 2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-она (107) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **107** (2.24 г, 9.32 ммоль) в 10 мл Et₂O и LiBH₄ (0.24 г, 11.19 ммоль) 10 мл Et₂O (1 ч, 20°C; 15 мл 5%-ной HCl) после перегонки в вакууме (7 мм рт.ст., t бани 115°C) получали 1.89 г (выход 83%) спирта **111**.

2,2,4,5,6,7-Гексафториндан-1-ол (111). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка), v, см⁻¹: 3363 (OH), 2943 (CH), 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.24 д.м (1H, ³*J*_{H,F} 11, H-1,), 3.35 м (2H, H-3), 2.8 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 58.0 д.д.д.д (1F, F_A-2), 48.2 д.д.д. (1F, F_B-2), 20.5 д.д.д (1F, F-7), 19.5 д.д.д (1F, F-4), 9.6 д.д.д (1F, F-5), 7.0 д.д.д (1F, F-6); *J*_{H(1),F(A2)} 11, *J*_{H(1),F(B2)} 2, *J*_{H(3),F(A2)} 15.5 и 17.5, *J*_{H(3),F(B2)} 6.5 и 10.5, *J*_{2A,2B} 239, *J*_{4,5} 20.5, *J*_{4,6} 2, *J*_{4,7} 17, *J*_{5,6} 19, *J*_{5,7} 4, *J*_{6,7} 20.5. Масс-спектр, *m/z*: 242.0159 [*M*]⁺. С9H₄F₆O. *M*_{выч.} 242.0161.

5.3.1.12. Взаимодействие перфтор-2,3-дигидробензофуран-3-она (108) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **108** (2.88 г, 11.90 ммоль) в 15 мл Et₂O и LiBH₄ (0.31 г, 14.22 ммоль)в 15 мл Et₂O (0.5 ч, 20°C; 15 мл 5%-ной HCl) после перегонки в вакууме (10 мм рт.ст., t бани 120°C) получали 2.36 г (выход 81%) спирта **112**.

2,2,4,5,6,7-Гексафтор-2,3-дигидробензофуран-3-ол (112). Белые кристаллы. Т.пл. 46-46.8°С. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3377 (ОН), 1533, 1502 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.48 д (1H, *J*_{H3,F(2A)} 9, CH), 2.9 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 86.6 д.д (1F, F_A-2), 74.3 д.д (1F, F_B-2), 20.5 д.д.д (1F, F-4), 12.5 д.д.д (1F, F-6), 2.5 д.д (1F, F-7), 0.2 д.д (1F, F-5); *J*_{A,B} 145, *J*_{H(3),F(2A)} 9, *J*_{H(3),F(2B)} 2, *J*_{4,5} 21.5, *J*_{4,6} 4, *J*_{4,7} 15, *J*_{5,6} 19.5, *J*_{6,7} 19.5. Масс-спектр, *m/z*: 243.9959 [*M*]⁺. C₈H₂F₆O₂. *M*_{выч}. 243.9954.

5.3.1.13. Синтез 2,2,4,5,6,7-гексафторинданона (107).

а. Смесь кислоты **21** (7.33 г, 23.95 ммоль), воды (1.73 г, 96.11 ммоль) и ДМФА (20 мл) нагревали в колбе 1.5 ч при 60°С, затем добавляли 80 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Экстракт, содержащий октафториндан **113** и гептафторинден **114** в соотношении 55:45, промывали 10 мл концентрированной серной кислоты, упаривали до объема 15 мл, добавляли 10 мл 20%-ного олеума, интенсивно

перемешивали 2 ч. После расслоения смеси отбирали верхний органический слой и отгоняли растворитель. Получали 2.66 г 1,1,2,2,4,5,6,7-октафториндана **113** (выход 42%).

б. Октафториндан **113** (2.66 г, 10.15 ммоль) добавляли при перемешивании к раствору CF₃COOH (1.75 г, 15.35 ммоль) в SbF₅ (7.22 г, 33.35 ммоль), затем смесь выдерживали 1 ч при 20°С, переносили в 70 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Отгоняли растворитель и возгоняли в вакууме (90°С, 10 мм рт.ст.). Перекристаллизовывали из гексана, получали 2 г инданона **107** (выход 82%).

5.3.1.14. Синтез 5-метоксиперфториндан-1-она (117).

5-Метоксиперфториндан (115) (1.02 г, 3.29 моль) растворяли в SbF₅ (3.48 г, 16.07 ммоль) (мольное соотношение, 1:4.9). Раствор выливали в 25 мл 5% соляной кислоты (25 мл), экстрагировали CH₂Cl₂ и сушили MgSO₄. Реакционная смесь содержала ~80% кетона 117. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃) получали 0.64 г продукта 117 (выход 68%).

5-Метоксиперфториндан-1-он (117). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка), v, см⁻¹: 2970 (CH₃), 1761 (C=O), 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 4.33 д.д (*J*_{CH₃,F4} 3, *J*_{CH₃,F6} 2, CH₃). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 53.1 м (2F, CF₂-3), 37.3 т (2F, CF₂-2), 28.1 д.д.т.к (1F, F-4), 27.6 д.д (1F, F-7), 21.3 д.д.т.к (1F, F-6); *J*_{2,3} 2.5, *J*_{3,4} 7, *J*_{3,6} 2, *J*_{4,6} 12.5, *J*_{4,7} 17, *J*_{6,7} 19, *J*_{CH₃,F(4)} 3, *J*_{CH₃,F(6)} 2. Масс-спектр, *m/z*: 288.0010 [*M*]⁺. C₁₀H₃F₇O₂. *M*_{выч}. 288.0016.

5.3.1.15. Взаимодействие 5-метоксиперфториндан-1-она (117) с LiBH₄.

5-Метоксиперфториндан (115) (2.00 г, 6.45 ммоль) добавляли по каплям в SbF₅ (6.91 г, 31.92 ммоль) (мольное соотношение, 1:5). Выдерживали 20 мин при 20°С, затем выливали в 80 мл 5% соляной кислоты (25 мл), экстрагировали CH₂Cl₂ и сушили MgSO₄. Отгоняли растворитель и перегоняли в вакууме (20 мм рт.ст., t бани 130°С), получали 1.49 г смеси, содержащей ~85% кетона 117. Далее аналогично эксперименту 5.3.1.1. из полученной смеси в 10 мл Et₂O и LiBH₄ (0.14 г, 6.47 ммоль) 10 мл Et₂O (2 ч, 20°С; 15 мл 5%-ной HCl) после хроматографиии на колонке с силикагелем (элюент – смесь CHCl₃–Et₂O, 20:1). Получали 1.25 г спирта 116 (выход на индан 115 – 67%).

5-Метокси-2,2,3,3,4,6,7-гептафторперфториндан-1-ол (116). Белые кристаллы. Т.пл. 43-45°С. ИК спектр (CCl₄), v, см⁻¹: 3425 (OH), 2962 (CH), 1533, 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.34 д (1H, ³*J*_{H,F} 9.5, H-1), 4.12 с (3H, CH₃), 3.0 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 60.5 д.м (1F, F_A-3), 48.6 д.м (1F, F_B-3), 40.1 д.м (1F, F_A-2), 31.8 д.м (1F, F_B-2), 26.6 д.д.д.д.к (1F, F-4), 20.4 д.д (1F, F-6), 18.9 д.д (1F, F-7); *J*_{2A,2B} 243, *J*_{3A,3B} 262, *J*_{4,6} 10, *J*_{4,7} 17.5, *J*_{3,4} 6.5 и 8.5, *J*_{6,7} 20, *J*_{F4,CH3} 1.5. Масс-спектр, *m/z*: 290.0175 [*M*]⁺. C₁₀H₅F₇O₂. *M*_{выч} 290.0172.

5.3.1.16. Взаимодействие перфториндан-1-она (97) с NaBH₄ в метаноле.

К раствору кетона **99** (0.500 г, 1.81 ммоль) в 5 мл МеОН прибавляли NaBH₄ (0.103 г, 2.70 ммоль) при 0°С. Затем смесь перемешивали 2 ч при 20°С и переносили в 40 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя получали 0.452 г (выход 90%) спирта **100**.

5.3.1.17. Взаимодействие перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-она (118) с NaBH₄ в метаноле.

К раствору кетона **118** (0.200 г, 0.73 ммоль) в 2 мл МеОН прибавляли NaBH₄ (39 мг, 1.03 ммоль) при 0°С. Затем смесь перемешивали 30 мин при 0°С и переносили в 20 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя получали 0.195 г смеси содержащей ~65% эфира **120**, а также 3 неидентифицированных соединения, содержащих фрагмент (C₆HF₄)CFCF₃ (M = 278 и 280, ГХ-МС), в отсутствие спирта **119** и эфира **124**.

5.3.1.18. Взаимодействие перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-она (118) с K₂CO₃ в метаноле.

К раствору кетона **118** (50 мг, 0.18 ммоль) в 1 мл МеОН прибавляли K_2CO_3 (50 мг, 0.36 ммоль) при 0°С. Затем смесь перемешивали 30 мин при 0°С и переносили в 5 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, смесь содержащую 32% эфира **120**, 36% эфира **124**, а также 2 неидентифицированных соединения (M = 320, ГХ-МС) с содержанием 29% и 4%, с тремя атомами фтора в ароматическом цикле и являющихся, вероятно метокси производными в эфира **120**.

5.3.1.19. Взаимодействие перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-она (118) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **118** (1.00 г, 3.62 ммоль) в 3 мл Et₂O и LiBH₄ (0.10 г, 4.59 ммоль) в 7 мл Et₂O (0.5 ч, 0°C; 20 мл 5%-ной HCl) после отгонки растворителей получали смесь (0.94 г), содержащую соединение **119** (смесь диастереомеров, **A**:**B** = 84:16) и соединение **125** (**119**:**125** = 94:6), которую хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CH₂Cl₂). После возгонки основной фракции (100 °C, 40 мм рт.ст.) получали 0.54 г (выход 54%) спирта **119**(смесь диастереомеров, **A**:**B** = 82:18). Также была получена фракция

(0.09 г), содержащая ~70% соединения **125**, аналитический образец которого (0.01 г) был получен повторной хроматографией.

2-Трифторметил-2,3,4,5,6-пентафторбензоциклобутен-1-ол (119), смесь изомеров A:B = 82:18. Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка), v, см⁻¹: 3396 (OH), 2951 (CH), 1520, 1485 (ФАР). **Изомер А.** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 5.55 д (1H, *J*_{H,F2} 4.5, CH), 3.5 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 86.0 д.д (3F, CF₃), 26.2 д.д.д.д.к (1F, F-3), 23.2 д.д.д (1F, F-6), 18.0 д.д.д.д (1F, F-5), 14.8 д.д.д (1F, F-4), 3.4 м (1F, F-2); *J*_{F2,CF3} 9.5, *J*_{2,3} 4, *J*_{2,5} 3.5, *J*_{F3,CF3} 2.5, *J*_{3,4} 19.5, *J*_{3,5} 7.5, *J*_{3,6} 24.5, *J*_{4,5} 17.5, *J*_{4,6} 5.5, *J*_{5,6} 19.5. **Изомер В**. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 5.60 с (1H, CH), 3.3 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 82.3 д.д (3F, CF₃), 27.1 д.д.д.д.к (1F, F-3), 24.5 д.д.д (1F, F-6), 18.4 д.д.д.д (1F, F-5), 15.2 д.д.д (1F, F-4), – 12.0 м (1F, F-2); *J*_{F2,CF3} 11, *J*_{2,3} 4, *J*_{2,5} 4.5, *J*_{F3,CF3} 3, *J*_{3,4} 19, *J*_{3,5} 8, *J*_{3,6} 24.5, *J*_{4,5} 18, *J*_{4,6} 6, *J*_{5,6} 19.5. Масс-спектр, *m/z*: 277.9964 [*M*]⁺. C₉H₂F₈O. *M*_{выч} 277.9972.

(Перфтор-2-винилфенил)метанол (125). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4.72 с (2H, CH₂), 1.85 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 65.3 д.д.д (1F, F_β), 48.9 д.д.д (1F, F_γ), 26.7 д.д.д.д.д.д. (1F, F-3), 20.0 д.д.д.д.т (1F, F-6), 12.3 д.д.д.д (1F, F-5), 8.1 м (1F, F-4), -2.9 д.д. (1F, F_α); *J*_{CH₂,F6} 2, *J*_{α,γ} 118, *J*_{α,β} 32.5, *J*_{α,3} 3, *J*_{α,5} 4, *J*_{β,γ} 63, *J*_{β,3} 3, *J*_{γ,3} 13, *J*_{3,4} 21, *J*_{3,5} 6, *J*_{3,6} 12.5, *J*_{4,5} 20, *J*_{4,6} 4, *J*_{5,6} 21. Масс-спектр, *m/z*: 260.0062 [*M*]⁺. C₉H₃F₇O. *M*_{выч}. 260.0067.

5.3.1.20. Взаимодействие перфтор-2-метил-2-этилбензоциклобутен-1-она (128) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона **128** (0.105 г, 0.28 ммоль) в 0.7 мл Et₂O и LiBH₄ (22 мг, 1.01 ммоль) в 0.7 мл Et₂O (1 ч, 0°C; 5 мл 5%-ной HCl) получали смесь неидентифицированных продуктов в отсутствие исходного кетона, содержащую следующие основные компоненты (ГХ-МС): 24% (M 342), 23% (M 342), 20% (M 342), 11% (M 342), 7% (M 324), 4% (M 340), 3% (M 360).

5.3.1.21 Синтез (4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола (130)

Смесь кислоты **135** (1.460 г, 5.57 ммоль), SOCl₂ (1.326 г, 11.14 ммоль) и 4 капель ДМФА нагревали 70-75°C 5.5 ч, отгоняли SOCl₂, добавляли 6 мл Et₂O и прибавляли по каплям к смеси LiBH₄ (0.268 г, 12.29 ммоль) и 6 мл Et₂O при 0°C и интенсивном перемешивании. Затем смесь перемешивали 15 мин при 20°C и переносили в 10 мл 5%-ной соляной кислоты. Отделяли органический слой, добавляли к нему 10 мл Et₂O и промывали 30 мл 10% водного раствора K_2CO_3 , сушили MgSO₄, отгоняли Et₂O и перегоняли в вакууме (5 мм рт.ст., t бани 110°C). Получали 1.016 г (выход 74%) спирта **130**.

(4-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)метанол (130). Белые кристаллы. Т.пл. 41.3-42.7 °C. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 3330 (ОН), 1497 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 4.85 с (2H, CH₂), 2.04 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 105.3 т (3F, *J*_{CF3,3} 22, CF₃), 21.5 м (2F, F-3,5), 19.3 м (2F, F-2,6). Масс-спектр, *m/z*: 248.0064[*M*]⁺. C₈H₃F₇O. *M*_{выч.} 248.0067.

5.3.1.22. Синтез (3-трифторметил-2,4,5,6-тетрафторфенил)метанола (131)

Аналогично эксперименту 5.3.1.21. из соединения **136** (2.00 г, 7.63 ммоль), SOCl₂ (1.817 г, 15.27 ммоль), LiBH₄ (0.366 г, 16.79 ммоль) после перегонки в вакууме (6 мм рт.ст., t бани 120°C) получали 1.60 г (выход 85%) спирта **131**.

(**3-Трифторметил-2,4,5,6-тетрафторфенил)метанол** (**131**). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 3338 (OH), 2968 (CH), 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 4.75 с (2H, CH₂), 2.59 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 105.6 т (3F, CF₃), 41.7 к.д.д.д.т (1F, F-2), 32.0 д.д.д.м (1F, F-6), 29.4 к.д.д.д (1F, F-4), -0.1 д.д.д (1F, F-5); $J_{F(2),CF_3}$ 22.5, $J_{F(2),CH_2}$ 2, $J_{2,4}$ 3, $J_{2,5}$ 11.5, $J_{2,6}$ 5, $J_{F(4),CF_3}$ 22.5, $J_{4,6}$ 10.5, $J_{4,5}$ 21, $J_{5,6}$ 21.5. Масс-спектр, m/z: 246.9985 [M-H]⁺. C₈H₃F₇O. $M_{выч}$ 248.0067.

5.3.1.23. Синтез (2-трифторметил-3,4,5,6-тетрафторфенил)метанола (132)

Аналогично эксперименту 5.3.1.21. из соединения **137** (1.414 г, 5.39 ммоль), SOCl₂ (1.284 г, 8.59 ммоль), LiBH₄ (0.259 г, 11.88 ммоль) после перегонки в вакууме (6 мм рт.ст., t бани 120°C) получали 0.975 г (выход 73%) спирта **132**.

(2-Трифторметил-3,4,5,6-тетрафторфенил)метанол (132). Жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 3360 (OH), 2929 (CH), 1527, 1483 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 4.80 с (2H, CH₂), 2.49 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 107.7 д (3F, CF₃), 24.6 к.д.д.д (1F, F-3), 22.0 д.д.д.т (1F, F-6), 13.9 д.д.д (1F, F-5), 9.5 д.д.д (1F, F-4); *J*_{F(3),CF3} 28.5, *J*_{3,4} 20.5, *J*_{3,5} 8, *J*_{3,6} 12, *J*_{4,5} 20, *J*_{4,6} 5, *J*_{5,6} 21.5, *J*_{F(6),CH2} 2.5. Масс-спектр, *m/z*: 248.0066 [*M*]⁺. C₈H₃F₇O. *M*_{выч}. 248.0067.

5.3.1.24. Синтез (2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола (133)

Аналогично эксперименту 5.3.1.21. из соединения **138** (2.000 г, 10.31 ммоль), SOCl₂ (2.454 г, 20.62 ммоль), LiBH₄ (0.494 г, 22.66 ммоль) после перегонки в вакууме (6 мм рт.ст., t бани 110°C) получали 1.423 г (выход 77%) спирта **133**.

5.3.1.25. Синтез (2,3,4,5-тетрафторфенил)метанола (134)

Аналогично эксперименту 5.3.1.21. из соединения **139** (1.960 г, 10.10 ммоль), SOCl₂ (2.404 г, 20.20 ммоль), LiBH₄ (0.486 г, 21.47 ммоль) после перегонки в вакууме (8 мм рт.ст., t бани 115°C) получали 1.300 г (выход 71%) спирта **134**.

5.3.2. Синтез диолов

5.3.2.1. Взаимодействие перфторбензоциклобутен-1,2-диона (140) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из дикетона **140** (1.97 г, 9.66 ммоль) в 10 мл Et_2O и (LiBH₄ 0.45 г, 20.64 ммоль) в 20 мл Et_2O (10 мин, 0°C; 20 мл 5%-ной HCl, экстракция Et_2O) после отгонки растворителей получали смесь, содержащую ~75% изомеров диола **143** (*цис:mpaнc* = 66:34), которую перекристаллизовали из CCl₄. Получали 0.93 г (выход 46%) изомера *цис*-**143**.

3,4,5,6-Тетрафторбензоциклобутен-1,2-диол (143), изомер цис-143. Белые кристаллы. Т.пл. 127-131°С (ССІ₄). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3444 (ОН), 2983, 2953 (СН), 1510, 1485 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 5.42 д (2Н, *J*_{CH,OH} 7, СН), 5.07 д (2Н, *J*_{CH,OH} 7, ОН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 21.8 м (2F, F-3,6), 9.5 м (2F, F-4,5). Масс-спектр, *m/z*: 208.0140 [*M*]⁺. Найдено, %: С 45.62; Н 1.95; F 36.42. С₈Н₄F₄O₂. Вычислено, %: С 46.17; Н 1.94; F 36.52. *M*_{выч}. 208.0142. **Изомер** *транс***-143.** Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д. (из спектра смеси *цис-, транс*изомеров): 5.66 д (2H, *J*_{CH,OH} 7.5, CH), 4.99 д (2H, *J*_{CH,OH} 7.5, OH,). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д. (из спектра смеси *цис-, транс*-изомеров): 20.8 м (2F, F-3,6), 9.5 м (2F, F-4,5).

5.3.2.2. Взаимодействие перфториндан-1,3-диона (141) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона 141 (4.29 г, 16.89 ммоль) в 25 мл Et₂O и LiBH₄ (0.81 г, 37.16 ммоль) в 25 мл Et₂O (0.5 ч, 0°C; 50 мл 5% HCl, экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (100°C, 15 мм рт.ст.) получали 3.03 г (выход 70%) диола 144 (*цис:mpaнc* = 50:50). Хроматографией 0.40 г этой смеси изомеров на колонке с силикагелем (элюент – смесь CH₂Cl₂– Et₂O, 4:1) получали 0.016 г изомера *транс*-144, 0.046 г изомера *цис*-144, а также 0.23 г смеси изомеров диола 144.

2,2,4,5,6,7-Гексафториндан-1,3-диол (144). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹ (для смеси *цис-* и *транс-*изомеров в соотношении 50:50): 3298 (ОН), 2939 (СН), 1511 (ФАР). **Изомер цис-144.** Белые кристаллы. Т.пл. 120-121°С (СНСІ₃). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 5.74 д (2H, *J*_{CH,OH} 7.5, OH), 5.28 д.д.д (2H, ³*J*_{H,F(2A)} 11, ³*J*_{H,F(2B)} 4, *J*_{CH,OH} 7.5, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 52.9 д.т (1F, F_A-2), 36.6 д.т (1F, F_B-2), 19.7 (2F, F-4,7), 8.5 м (2F, F-5,6); ³*J*_{H,F(2A)} 11, ³*J*_{H,F(2B)} 4, *J*_{2A,2B} 240. Масс-спектр, *m/z*: 258.0104 [*M*]⁺. С9H₄F₆O₂. *M*_{Bыч}. 258.0110. **Изомер** *транс***-144.** Белые кристаллы. Т.пл. 120-122°С (СНСІ₃). Спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 5.46 к (2H, ³*J*_{H,F} 7, *J*_{CH,OH} 7, CH), 5.73 д (2H, *J*_{CH,OH} 7, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 40.9 т (2F, ³*J*_{H,F} 7, F-2), 18.9 (2F, F-4,7), 8.7 м (2F, F-5,6). Масс-спектр, *m/z*: 258.0111 [*M*]⁺. Найдено, % (смесь *цис*-

и *транс*-изомеров): С 41.73; Н 1.75; F 44.37. С₉Н₄F₆O₂. Вычислено, %: С 41.88; Н 1.56; F 44.16. *М*_{выч.} 258.0110.

5.3.2.3. Взаимодействие перфтортетралин-1,4-диона (142) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из дикетона 142 (3.57 г, 11.74 ммоль) в 20 мл Et₂O и LiBH₄ (0.56 г, 25.69 ммоль) в 10 мл Et₂O (2 ч, 20°C; 30 мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (130°C, 3 мм рт.ст.) получали 2.95 г (выход 82%) диола 145 (смесь *цис:mpaнc* = 29:71). Хроматографией 0.33 г этого диола на колонке с силикагелем (элюент – смесь CH₂Cl₂–Et₂O, 20:1), получали 2 фракции, которые возгоняли в вакууме (120°C, 2 мм рт.ст.). Из первой фракции получали 0.20 г изомера *mpaнc*-145, из второй – после перекристаллизации из CCl₄ 0.054 г изомера *цис*-145.

2,2,3,3,5,6,7,8-Октафтортетралин-1,4-диол (145). Изомер *цис*-145. Белые кристаллы. Т.пл. 122-123°С (ССІ₄). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3387 (ОН), 2951 (СН), 1525, 1493 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 6.1 уш.с (2Н, ОН), 5.42 м (2Н, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон*d*₆), δ, м.д.: 39.2 д.м (2F, *J*_{A,B}~ 265, F_A-2,3), 34.1 д.м (2F, *J*_{A,B}~ 265, F_B-2,3), 22.9 м (2F, F-5,8), 7.9 м (2F, F-6,7). Масс-спектр, *m/z*: 308.0073 [*M*]⁺. С₁₀Н₄F₈O₂. *M*_{BB44}. 308.0078. **Изомер** *mpanc*-145. Белые кристаллы. Т.пл. 123-124°С. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3361 (ОН), 2937 (СН), 1527, 1495 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 6.11 д (2Н, *J*_{CH,OH} 7, ОН), 5.43 м (2Н, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 44.9 д.м (2F, *J*_{A,B}~ 275, F_A-2,3), 30.1 д.м (2F, *J*_{A,B}~ 275, F_B-2,3), 21.5 м (2F, F-5,8), 8.2 м (2F, F-6,7). Масс-спектр, *m/z*: 308.0076 [*M*]⁺. Найдено, % смесь *цис*- и *mpanc*изомеров): С 38.56; Н 1.23; F 49.08. С₁₀Н₄F₈O₂. Вычислено, %: С 38.98; Н 1.31; F 49.33. *M*_{Bb44}. 308.0078.

5.3.2.4. Взаимодействие перфтор-2-гидрокси-2-фенилбензоциклобутен-1-она (146) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из кетона 146 (0.99 г, 2.66 ммоль) в 7 мл Et₂O и LiBH₄ (0.15 г, 6.88 ммоль) в 5 мл Et₂O (1 ч, 0°C; 25 мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после отгонки растворителей получали смесь (0.98 г), содержащую 80% соединения 147 (смесь диастереомеров, A:B = 75:25) и 10% соединения 148, которую хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CH₂Cl₂). Получали 0.43 г (выход 43%) соединения 147 (изомер A) и 0.06 г (выход 6%) соединения 148.

1-Пентафторфенил-3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1,2-диол (147), изомер А. Белые кристаллы. Т.пл. 79.5-83.0°С (гексан-CCl₄). ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 3417 (OH), 2920, 2850 (CH), 1520, 1508, 1485 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.38 с (1H, CH), 4.65 с (1H, OH), 4.61 с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 27.8 т.д.д.д (1F, F-6), 20.8 д.д.д (1F, F-3), 19.7 м (2F, F-*opmo*), 13.1 д.д.д (1F, F-4), 12.7 д.д.д (1F, F-5), 9.5 т.т (1F, F-*napa*), 0.7 м (2F, F-*mema*);

J_{пара,мета} 20.5, *J_{пара,орто}* 2.5, *J_{орто,6}* 32, *J*_{3,4} 20, *J*_{3,5} 4, *J*_{3,6} 24, *J*_{4,5} 17.5, *J*_{4,6} 6.5, *J*_{5,6} 19.5. Масс-спектр, *m/z*: 373.9986 [*M*]⁺. C₁₄H₃F₉O₂. *M*_{выч.} 373.9984. **Изомер В.** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 5.30 с (1H, CH), 3.9 уш.с (2H, OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃) δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 25.1 д.д.т.д (1F, F-6), 21.2 д.д.д (1F, F-3), 20.7 уш.с (2F, F-*opmo*), 12.7 д.д.д (1F, F-4), 12.2 д.д.д (1F, F-5), 9.6 т.т (1F, F-*napa*), 0.5 м (2F, F-*mema*); *J_{пара,мета}* 21, *J_{пара,орто}* 3, *J_{орто,6}* 16, *J*_{3,4} 20, *J*_{3,5} 4.5, *J*_{3,6} 24, *J*_{4,5} 18, *J*_{4,6} 6, *J*_{5,6} 19.5.

5.3.2.5. Взаимодействие 6-гидроксиперфтортетралин-1,4-диона (149) с LiBH₄.

Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из дикетона **149** (1.10 г, 3.64 ммоль) в 10 мл Et₂O и LiBH₄ (0.26 г, 11.93 ммоль) в 10 мл Et₂O (3.5 ч, 20°C; 15мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (160°C, 1 мм рт.ст.) получали 0.76 г (выход 68%) диола **150** (смесь диастереомеров, A:B = 55:45).

6-Гидроксиперфтортетралин-1,4-диол (150), смесь изомеров A:B = 55:45. Белые кристаллы. Т.пл. 59-61 °C. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2929 (СН), 1525, 1491 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (ацетон- d_6) δ, м.д. 10.06 уш.с (1H, OH-6), 5.90-5.80 м (2H, OH-1,4), 5.37-5.25 м (2H, H-1,4). **Изомер А.** Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон- d_6) δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 46.5 д.м (2F, $J_{A,B} \sim 271$, F_A -CF₂), 30.9 д.м (2F, $J_{A,B} \sim 271$, F_B -CF₂), 22.6 д.д (1F, F-5), 18.0 д.д (1F, F-8), 8.6 д.д (1F, F-7); $J_{5,8}$ 12, $J_{5,7}$ 10.5, $J_{8,7}$ 20. **Изомер В.** Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон- d_6) δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 40.0 д.м (1F, $J_{A,B} \sim 263$, F_A -CF₂), 39.5 д.м (1F, $J_{A,B} \sim 263$, F_A -CF₂), 34.8 д.м (2F, $J_{A,B} \sim 263$, F_B -CF₂), 24.1 д.д (1F, F-5), 19.6 д.д (1F, F-8), 8.4 д.д (1F, F-7); $J_{5,8}$ 12.5, $J_{8,7}$ 20, $J_{7,5}$ 10.5. Масс-спектр, m/z: 306.0122 [M]⁺. С₁₀H₅F₇O₃. $M_{Bыч}$ 306.0121.

5.3.2.6. Синтез 6-гидроксиперфтортетралин-1,4-диона (149).

Смесь перфтортетралиндиона **142** (0.48 г, 1.58 ммоль), K_2CO_3 (0.25 г, 1.84 ммоль) (мольное соотношение, 1:1) и H₂O (2.5 мл) нагревали 32 ч при 40 °C. Смесь выливали в 15 мл 5 % соляной кислоты экстрагировали смесью CH_2Cl_2 -Et₂O (3:1). Полученный экстракт содержал соединения **149** и **151** в соотношении 44:56. Растворитель отгоняли, добавляли PCl₅ (0.45 г) и выдерживали смесь при комнатной температуре 2 дня. Затем добавляли CH₃OH (4 мл) выдерживали 30 мин при комнатной температуре, выливали в 25 мл 5 % соляной кислоты, экстрагировали смесью CH_2Cl_2 -Et₂O (3:1). Растворитель отгоняли, остаток растворяли в CH₂Cl₂ (15 мл) и промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃ (15 мл). После отгонки CH₂Cl₂ и колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CHCl₃) получали 0.21 г эфира **152** (выход 40%). Водную часть подкисляли HCl до pH~1, экстрагировали Et₂O, отгоняли растворитель и возгоняли в вакууме (120 °C, 3 мм рт.ст), получали 0.18 г дикетона **149** (выход 38%).

6-Гидроксиперфтортетралин-1,4-дион (149). Светло-желтые кристаллы. Т.пл. 111.5-112 °C. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3625, 3520 (ОН), 1728 (С=О), 1586 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон*d*₆), δ, м.д.: ~4.5 уш. с (ОН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 38.4 м (2F, CF₂), 37.9 м (2F, CF₂), 33.1 д.д (1F, *J* 22.5, *J* 10, Ar-F), 28.5 д.д (1F, *J* 19, *J* 10, Ar-F), 24.1 д.д (1F, *J* 22.5, *J* 19, Ar-F). Масс-спектр, *m/z*: 301.9806 [*M*]⁺. C₁₀H₁F₇O₃. *M*_{выч} 301.9808.

4-Оксо-4-(2,3,4,5-тетрафторфенил)тетрафторбутановая кислота (151). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **149**): 7.47 д.д.д.д (*J*_{H6,F2} 5.5, *J*_{H6,F3} 2.5, *J*_{H6,F4} 8, *J*_{H6,F5} 10, H-6). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **149**): 44.7 д.т (2F, CF₂-3'), 42.4 т.д (2F, CF₂-2'), 29.4 т.д.д.д.д.т (1F, F-2), 26.2 д.д.д.д (1F, F-5), 19.2 д.д.д.д (1F, F-4), 10.1 д.д.д.д (1F, F-3); *J*_{2',3'} 5, *J*_{2',2} 1.5, *J*_{3',2} 21.5, *J*_{2,3} 20, *J*_{2,4} 11, *J*_{2,5} 13, *J*_{3,4} 19.5, *J*_{3,5} 4, *J*_{4,5} 21, *J*_{H6,F2} 5.5, *J*_{H6,F3} 2.5, *J*_{H6,F4} 8, *J*_{H6,F5} 10.

Метил 4-оксо-4-(2,3,4,5-тетрафторфенил)тетрафторбутаноат (152). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка), v, см⁻¹: 3082 (Ar-H), 2961 (CH₃), 1792, 1773, 1724 (C=O), 1528, 1487 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 7.49 д.д.д.д (1H, *J*_{H6,F2} 5.5, *J*_{H6,F3} 2.5, *J*_{H6,F4} 8, *J*_{H6,F5} 10, H-6), 3.95 с (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 44.3 д.т (2F, CF₂-3'), 42.6 т.д (2F, CF₂-2'), 29.2 т.д.д.д.д.т (1F, F-2), 26.1 д.д.д.д (1F, F-5), 18.9 д.д.д.д (1F, F-4), 10.1 д.д.д.д (1F, F-3); *J*_{2',3'} 5, *J*_{2',2} 1.5, *J*_{3',2} 21.5, *J*_{2,3} 20, *J*_{2,4} 11, *J*_{2,5} 13, *J*_{3,4} 19.5, *J*_{3,5} 4, *J*_{4,5} 21, *J*_{H6,F2} 5.5, *J*_{H6,F3} 2.5, *J*_{H6,F4} 8, *J*_{H6,F5} 10. Масс-спектр, *m/z*: 336.0020 [*M*]⁺. C₁₁H₄F₈O₃. *M*_{BbH}, 336.0027.

5.3.2.7. Синтез (4-(гидроксиметил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола (153)

Смесь терефталевой кислоты **153** (3.000 г, 12.61 ммоль) и PCl₅ (6.600 г, 31.65 ммоль) нагревали 2 h при 180 °C, отгоняя летучие продукты. Оставшуюся смесь промывали гексаном (2×10 мл) для растворения органических продуктов, которые отделяли от непрореагировавшего PCl₅ фильтрованием. Отгоняли растворитель, остаток растворяли в 10 мл Et₂O и прибавляли по каплям к смеси LiBH₄ (1.200 г, 55.05 ммоль) и 20 мл Et₂O при 0°C и интенсивном перемешивании. Затем смесь перемешивали 2 ч при 20°C и переносили в 80 мл 5%-ной соляной кислоты, дополнительно экстрагировали эфиром. Экстракт и промывали 80 мл 10% водного раствора K₂CO₃, сушили MgSO₄, отгоняли Et₂O и возгоняли в вакууме (130–140 °C, 1 мм рт.ст.). Получали 1.698 г (выход 64%) диола **153**.

5.3.2.8. Синтез (3-(гидроксиметил)-2,4,5,6-тетрафторфенил) метанола (154)

Аналогично эксперименту 5.3.2.7. из кислоты 157 получали диол 154 (выход 63%).

5.3.2.9. Синтез (2-(гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)метанола (155)

Аналогично эксперименту 5.3.2.7. из кислоты 158 получали диол 155 (выход 76%).

5.3.2.10. Синтез (2-(гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)(пентафторфенил)метанола (148)

а. Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из соединения **160** (1.90 г, 4.90 ммоль) в 10 мл Et₂O и LiBH₄ (0.23 г, 10.55 ммоль) в 10 мл Et₂O (1 ч, 20°C; 20 мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (160°C, 1 мм рт.ст.) и перекристаллизации из CCl₄ получали 1.43 г (выход 79%) фталида **162**.

б. Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из соединения **162** (1.43 г, 3.84 ммоль) в 15 мл Et₂O и LiBH₄ (0.34 г, 15.78 ммоль) в 10 мл Et₂O (8,5 ч, 20°C; 20 мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (170°C, 1 мм рт.ст.,) получали 1.34 г (выход 93%) диола **148**.

3-Пентафторфенил-4,5,6,7-тетрафторфталид (162). Белые кристаллы. Т.пл. 165-166 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2974(СН), 1778(С=О), 1511 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆) δ, м.д.: 7.20 с (СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆) δ, м.д.: 23.5 д.д.д (1F, F-7), 20.2 м (2F, F-*opmo*), 20.1 д.д.д.т.д (1F, F-4), 19.1 д.д.д.д (1F, F-5), 12 т.т (1F, F-*napa*), 11.9 д.д.д.д (1F, F-6), 1.8 м (2F, F-*mema*); *J*_{пара,мета} 20, *J*_{пара,орто} 3.5, *J*_{opmo,4} 2, *J*_{4,5} 20, *J*_{4,6} 4, *J*_{4,7} 18.5, *J*_{5,6} 17.5, *J*_{5,7} 9, *J*_{6,7} 20, *J*_{H,F4} 1.5, *J*_{H,F5} 1, *J*_{H,F6} 2. Масс-спектр, *m/z*: 371.9826 [*M*]⁺. С₁₄H₁F₉O₂. *M*_{выч.} 371.9827.

(2-(Гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)(пентафторфенил)метанол (148). Белые кристаллы. Т.пл. 95-96.5°С (гексан-CH₂Cl₂). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3443, 3172 (ОН), 2972, 2916 (СН), 1525, 1500, 1438 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (СDСl₃), δ, м.д.: 6.57 с (1Н, СН), 5.01 д.д (1Н, *J*_{A,B} 12.5, *J*_{HA,F3} 3, H_A-CH₂), 4.91 д.д (1Н, *J*_{A,B} 12.5, *J*_{HB,F3} 2, H_B-CH₂), 3.2 уш.с (2Н, ОН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 21.8 д.д.т.д (1F, F-6), 19.7 д.д.д.д.д (1F, F-3), 19.0 м (2F, F*opmo*), 8.5 т.т (1F, F-*napa*), 7.4 д.д.д (1F, F-5), 6.9 д.д.д (1F, F-4), 0.5 м (2F, F-*mema*); *J*_{HA,F3} 3, *J*_{HB,F3} 2, *J*_{*napa,mema*} 21, *J*_{*napa,opmo*} 2.5, *J*_{6,*opmo*} 8.5, *J*_{5,6} 21, *J*_{4,6} 4, *J*_{3,6} 11.5, *J*_{4,5} 20.5, *J*_{3,5} 3.5, *J*_{3,4} 21.5. Массспектр, *m/z*: 358.0029 [*M*-*H*₂*O*]⁺. Найдено, %: С 44.85; Н 1.45; F 45.43. С₁₄H₅F₉O₂. Вычислено, %: С 44.70; Н 1.34; F 45.45. (*M*-*H*₂*O*) 358.0035.

5.3.2.11. Синтез 1-(2-(гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)-2,2,2-трифторэтанола (159)

а. Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из соединения **161** (1.00 г, 3.45 ммоль) в 5 мл Et₂O и LiBH₄ (0.18 г, 8.26 ммоль) в 5 мл Et₂O (2 ч, 20°C; 20 мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (100°C, 3 мм рт.ст.) получали 0.84 г (выход 89%) фталида **163**.

б. Аналогично эксперименту 5.3.1.1. из соединения **163** (0.818 г, 2.96 ммоль) в 8 мл Et₂O и LiBH₄ (0.300 г, 13.76 ммоль) в 4 мл Et₂O (6 ч, 20°C; 10 мл 5%-ной HCl, экстракция Et₂O) после возгонки в вакууме (100°C, 1 мм рт.ст.) получали 0.682 г (выход 82%) диола **148**.

1-(2-(Гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)-2,2,2-трифторэтанол (159). Белые кристаллы. Т.пл. 94.9-96.9 °С. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3201 (ОН), 2928 (СН), 1520, 1485 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 6.56 д (1Н, *J*_{OH,CH} 6.7, СН<u>OH</u>), 5.84 к.д (1Н, *J*_{CH,CF3} 7.8, *J*_{CH,OH} 6.7, СН), 4.91 м (1Н, *J*_{A,B} 12.5, H_A-CH₂), 4.76 м (1Н, *J*_{A,B} 12.5, H_B-CH₂), 4.49 т (1Н, *J*_{OH,CH2} 6, CH₂<u>OH</u>). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 82.2 д.д (3F, CF₃), 25.2 д.к.д.д (1F, F-6), 20.7 д.д.д (1F, F-3), 8.1 д.д.д (1F, F-4), 6.1д.д.д (1F, F-5); *J*_{CF3,F6} 12.3, *J*_{CF3,CH} 7.8, *J*_{5,6} 20.3, *J*_{3,6} 12.1, *J*_{3,4} 21.3, *J*_{3,5} 3, *J*_{4,5} 20.3, *J*_{4,6} 4.3. Масс-спектр, *m/z*: 315.9944 [*M*]⁺. Найдено, %: С 39.26; Н 1.88; F 47.91. С945F₇O₂. Вычислено, %: С 38.87; Н 1.81; F 47.82. *M*_{BEF4} 278.0172.

5.4. Карбонилирование полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, в суперкислотах

5.4.1. Общая методика карбонилирования

Смесь спирта и суперкислоты интенсивно перемешивали в круглодонной колбе на 10 мл в медленном токе CO при атмосферном давлении, затем переносили в ~15 мл 5% соляной кислоты экстрагировали (3 раза по 4 мл) смесью CH_2Cl_2 -Et₂O в соотношении 3:1 (другие варианты экстракции оговорены отдельно). Экстракт сушили MgSO₄ и анализировали с использованием спектроскопии ЯМР ¹⁹F. Реагенты, их количества, условия реакции, методы разделения смесей и выделения продуктов указаны в описании экспериментов ниже.

5.4.2. Карбонилирование моно- и бис(полифторарил)метанолов

5.4.2.1. Карбонилирование (пентафторфенил)метанола (164)

а. Из спирта **164** (0.600 г, 3.03 ммоль) и TfOH (2.502 г, 16.68 ммоль) (мольное соотношение, 1:5.5) по методике 5.4.1. (6 ч, 50 °C, экстракция CH_2Cl_2) после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (120 °C, 3 мм рт.ст.) получали 0.613 г кислоты **165** (выход 90%).

б. Из спирта **164** (0.571 г, 2.88 ммоль) и TfOH (2.452 г, 16.35 ммоль) (мольное соотношение, 1:5.5) по методике 5.4.1. (6 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.583 г содержащей (ГХ-МС) 54% кислоты **165**, 34% эфира **166**, 7% простого эфира (C₆F₅CH₂)O, 2% C₆F₅CH₂OTf (*M* 330) и 2% исходного спирта.

(Пентафторфенил)метил (пентафторфенил)ацетат (166). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 5.25 с (2H, CH₂O), 3.72 с (2H, CH₂CO). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 19.9 м (2F, F-*opmo*), 19.4 м (2F, F-*opmo*), 10.1 т.т (1F, *J_{пара,орто}* 20.5, *J_{пара,мета}* 2.5, F-*пара*), 7.5 т (1F, *J_{пара,орто}* 20.5, F-*пара*), 0.7 м (2F, F-*мета*), 0.0 м (2F, F-*мета*). Масс-спектр, *m/z*: 406 *M*⁺. С₁₅H₄F₁₀O₂. *M*_{выч} 406.

5.4.2.2. Карбонилирование бис(пентафторфенил)метанола (169)

Из спирта **169** (0.620 г, 1.70 ммоль) и ТfOH (1.790 г, 11.93 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (3 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.650 г кислоты **170** (выход 97%).

Бис(пентафторфенил)уксусная кислота (170). Белые кристаллы. Т.пл. 109.5-111.8 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 1732 (С=О), 1527, 1508 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 11.87 с (1H, COOH), 5.60 с (1H, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 22.1 м (4F, F-*opmo*), 9.9 т.т (2F, *J_{пара,мета}* 21.0, *J_{пара,орто}* 2.5, F-*пара*), 1.2 м (4F, F-*мета*). Масс-спектр, *m/z*: 391.9892 [*M*]⁺. С₁₄H₂F₁₀O. *M*_{выч} 391.9890.

5.4.2.3. Карбонилирование бис(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола (95)

а. Из спирта **95** (0.235 г, 0.51 ммоль), TfOH (0.530 г, 3.53 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) и C₆F₆ (0.5 мл) по методике 5.4.1. (5 ч, 50 °C) получали смесь соединений, которая на 95% (ГХ-МС) состоит из веществ с M > 519, в ИК-спектре которой отсутствуют полосы поглощения в области более 1680 см⁻¹ соответсвующие карбонильной группы

б. Из спирта **95** (0.245 г, 0.53 ммоль), TfOH (0.165 г, 1.10 ммоль), SbF₅ (0.245 г, 1.13 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) и C₆F₆ (0.5 мл) по методике 5.4.1. (2 ч, 20 °C) после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (150 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.208 г кислоты **171** (выход 80%).

Бис(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)уксусная кислота (171). Белые кристаллы. Т.пл. 164.3-166.4 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2980 (СН), 1741 (С=О), 1498 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 11.24 с (1Н, СООН), 5.71 с (1Н, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 105.7 т (6F, *J*_{CF₃, 3} 21.5, CF₃), 24.7 м (4F, F-2,6), 21.8 м (4F, F-3,5). Масс-спектр, *m*/*z*: 491.9831 [*M*]⁺. Найдено, %: С 39.46; Н 0.45; F 53.82. С₁₆H₂F₁₄O₂. Вычислено, %: С 39.05; Н 0.41; F 54.04. *М*_{выч.} 491.9826.

5.4.2.4. Карбонилирование (4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола (130)

а. Из спирта **130** (0.200 г, 0.81ммоль), TfOH (0.242 г, 1.63 ммоль) и SbF₅ (0.350 г, 1.62 ммоль) (мольное соотношение, 1:2.5:2.5) по методике 5.4.1. (6 ч, 20 °C) получали смесь, содержащую соединения **172** и **173** в мольном соотношении 30:70, примесь дикислоты **174** <1%.
Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃ (15 мл), органический слой сушили MgSO₄, после отгонки растворителя получали 0.160 г эфира **173** (выход 78%).

б. Из спирта **130** (0.221 г, 0.89 ммоль), TfOH (0.356 г, 2.37 ммоль) и SbF₅ (0.486 г, 2.24 ммоль) (мольное соотношение, 1:2.5:2.5) по методике 5.4.1. (5 ч, 50 °C) получали смесь, содержащую соединения **172**, **173** и **174** в мольном соотношении 75:19:6.

в. Из спирта **130** (0.145 г, 0.58 ммоль), ТfOH (0.263 г, 1.75 ммоль) и SbF₅ (0.379 г, 1.75 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (7 ч, 60 °C) получали смесь, содержащую соединения **172** и **174** в мольном соотношении 88:12. Отгоняли растворитель, добавляли 15 мл 5% соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (120 °C, 3 мм рт.ст.) получали 0.104 г кислоты **172** (выход 65%).

(4-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)уксусная кислота (172). Белые кристаллы. Т.пл. 77-80 °С. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 2949 (СН), 1732 (С=О), 1497 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 11.67 уш.с (1Н, СООН), 3.87 с (2Н, СН₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 105.5 т (3F, *J* _{CH₂,CF₃} 21.5, CF₃), 21.7 м (2F, F-Ar), 21.3 м (2F, F-Ar). Масс-спектр, *m/z*: 276.0013 [*M*]⁺. С₉H₃F₇O₂. *M*_{выч} 276.0016.

(4-Трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)метил (4-трифторметил-2,3,5,6тетрафторфенил)ацетат (173). Белые кристаллы. Т.пл. 74-75.5°С (CH₂Cl₂). ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 1749 (C=O), 1498 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.33 с (2H, CH₂O), 3.85 с (2H, CH₂CO). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 105.4 т (3F, *J* 21.5, CF₃), 105.2 т (3F, *J* 21.5, CF₃), 22.1 м (2F, F-3,5), 21.9 м (2F, F-2,6), 21.7 м (2F, F-2,6), 21.4 м (2F, F-3,5). Масс-спектр, *m/z*: 505.9975 [*M*]⁺. С₁₇H₄F₁₄O₂. *M*_{выч} 505.9982.

5.4.2.5. Синтез 4-карбоксиметил-2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты (174)

Кислоту **172** (0.559 г, 2.02 ммоль) добавляли при перемешивании к раствору CF₃COOH (0.391 г, 3.42 ммоль) в SbF₅ (1.956 г, 9.03 ммоль), затем смесь выдерживали 4.5 ч при 20°C, переносили в 20 мл 5%-ной соляной кислоты, экстрагировали Et₂O, сушили MgSO₄. Получали смесь соединения **172** и **174** в мольном соотношении 15:85. Отгоняли растворитель и возгоняли в вакууме сначала (130°C, 1 мм рт.ст.), затем (210°C, 1 мм рт.ст.), вторую фракцию перекристаллизовывали из смеси CCl₄-ацетон, получали получали 0.322 г кислоты **174** (выход 63%).

4-Карбоксиметил-2,3,5,6-тетрафторбензойной кислота (174). Белые кристаллы. Т.пл. 216.3-218.1 °С. Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 5.9 уш.с (2H, COOH), 3.91 с (2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 21.9 м (2F), 21.0 м (2F). Масс-спектр, *m/z*: 252.0043 [*M*]⁺.

Найдено, %: С 42.76; Н 1.35; F 30.06. С₉F₄H₄O₄. Вычислено, %: С 42.88; Н 1.60; F 30.14. *М*_{выч.} 252.0040.

5.4.2.6. Карбонилирование (2-трифторметил-3,4,5,6-тетрафторфенил)метанола (132)

а. Из спирта **132** (0.205 г, 0.83 ммоль), TfOH (0.370 г, 2.47 ммоль) и SbF₅ (0.534 г, 2.47 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (6 ч, 60 °C) получали смесь, содержащую соединения **175**, **30** и **176** в мольном соотношении 13:50:37 с общим содержанием в смеси продуктов ~55%.

б. Из спирта **132** (0.146 г, 0.59 ммоль), ТfOH (0.210 г, 1.40 ммоль) и SbF₅ (0.302 г, 1.40 ммоль) (мольное соотношение, 1:2.3:2.3) по методике 5.4.1. (6 ч, 20 °C) получали смесь, содержащую соединения **175**, **30** и **178** в соотношении 12:44:44 с общим содержанием в смеси продуктов ~80%.

в. Из спирта **132** (0.218 г, 0.88 ммоль) и TfOH (0.923 г, 6.15 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (6 ч, 75 °C) получали смесь соединений, содержащую 85% кислоты **175**, в отсутствие кислоты **30**. Экстракт промывали 15 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃. Органический слой содержал (ГХ-МС) 80% соединения с M = 506, что соответствует молекулярной массе (2-трифторметил-3,4,5,6-тетрафторфенил)метил (2-трифторметил-3,4,5,6тетрафторфенил)ацетата). Водный слой отделяли и подкисляли HCl (до pH<1), экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (90 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.155 г кислоты **175** (выход 64%).

(2-Трифторметил-3,4,5,6-тетрафторфенил)уксусная кислота (175). Белые кристаллы. Т.пл. 73.6-74.8 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2962 (СН), 1726 (С=О), 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 6.40 уш.с (1Н, СООН), 3.92 с (1Н, СН₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 108.9 д (3F, CF₃), 24.8 д.д.м (1F, F-6), 23.8 к.д.д.д (1F, F-3), 13.2 д.д.д (1F, F-5), 8.0 д.д.д (1F, F-4); *J*_{3,CF₃} 26, *J*_{3,4} 21, *J*_{3,5} 7.5, *J*_{3,6} 11.5, *J*_{4,6} 4.5, *J*_{4,5} 21, *J*_{5,6} 22. Масс-спектр, *m/z*: 276.0017 [*M*]⁺. C₉H₃F₇O₂. *M*_{выч} 276.0016.

5.4.2.7. Взаимодействие 2-(карбоксиметил)-3,4,5,6-тетрафторбензойной кислота (30) со смесью TfOH-SbF₅

Смесь кислоты **30** (60 мг, 0.24 ммоль), TfOH (0.107 г, 0.71 ммоль) и SbF₅ (0.155 г, 0.71 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) нагревали 6 ч при 60 °C, добавляли 3 мл 5% соляной кислоты экстрагировали смесью CH₂Cl₂-Et₂O 3:1, сушили MgSO₄. Получали смесь, содержащую соединения **30**, **176** и **177** в мольном соотношении 54:25:21 с общим содержанием в смеси продуктов ~85%.

5.4.2.8. Карбонилирование (3-трифторметил-2,4,5,6-тетрафторфенил)метанола (131)

Из спирта **131** (0.198 г, 0.80 ммоль) и TfOH (0.840 г, 5.60 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (6 ч, 50 °C, экстракция CH_2Cl_2) получали смесь соединений, содержащую 95% кислоты **179**. Экстракт промывали 15 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃. Водный слой отделяли и подкисляли HCl (до pH<1), экстрагировали Et₂O, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (95 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.165 г кислоты **179** (выход 75%).

(3-Трифторметил-2,4,5,6-тетрафторфенил)уксусная кислота (179). Белые кристаллы. Т.пл. 74.9-76.1 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2953 (СН), 1726 (С=О), 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 6.2 уш.с (1Н, СООН), 3.78 с (2Н, СН₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 105.6 т (3F, CF₃-3), 43.8 к.д.д.д.т (1F, F-2), 34.1 д.д.д.м (1F, F-6), 28.8 к.д.д.д (1F, F-4), -0.1 д.д.д (1F, F-5); *J*_{2,CF₃} 22.5, *J*_{F2,CH₂} 1.6, *J*_{2,4} 3.4, *J*_{2,5} 11.3, *J*_{2,6} 4, *J*_{4,CF₃} 22.5, *J*_{4,5} 21.4, *J*_{4,6} 10.4, *J*_{5,6} 21.8. Масс-спектр, *m/z*: 276.0014 [*M*]⁺. Найдено, %: С 39.70; Н 1.30; F 48.16. С₉Н₃F₇O₂. Вычислено, %: С 39.15; Н 1.10; F 48.17. *M*_{выч.} 276.0016.

5.4.2.9. Карбонилирование (2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола (133)

Из спирта **133** (0.101 г, 0.56 ммоль) и TfOH (0.590 г, 3.93 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (5.5 ч, 50 °C, экстракция Et₂O) получали смесь продуктов не содержащую исходного спирта. При экстракции часть продуктов не растворялась в Et₂O, оставаясь в виде суспензии полного растворения которой не происходило даже в ацетоне, раствор в котором содержал ~40% кислоты **180** (выход по данным ЯМР внутренним стандартом 35%). Отгоняли растворитель, добавляли 10 мл воды экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Полученный экстракт содержал по данным ЯМР ¹⁹F ~50% (93% по ГХ-МС) кислоты **180** наряду с олигомерными продуктами (M = 326-798, ГХ-МС).

(2,3,5,6-Тетрафторфенил)уксусная кислота (180). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси продуктов): 7.35 т.т (1H, ³ $J_{H,F}$ 10.3, ⁴ $J_{H,F}$ 7.6, H-4), 3.76 т (2H, ⁴ $J_{H,F}$ 1.5, CH₂).Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси продуктов): 22.6 м (2F), 19.5 м (2F). Масс-спектр, m/z: 208 [M]⁺. C₈H₄F₄O₂. $M_{Bыч}$ 208.

5.4.2.10. Карбонилирование (2,3,4,5-тетрафторфенил) метанола (134)

Из спирта **134** (0.199 г, 1.11 ммоль) и TfOH (1.167 г, 7.78 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (5.5 ч, 50 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.18 г смеси соединений, содержащую соединения **181** и **182** в мольном соотношении 90:10 с общим содержанием в смеси продуктов ~40%, наряду с другими продуктами, при этом содержание (2,3,4,5-тетрафторфенил)уксусной кислоты <2%. Хроматографией на колонке с

силикагелем (элюент – гексан), с последующей перекристаллизацией из гексана получали 30 мг (выход 17%) соединения **181**.

1,2,3,4,6,7,8,9,11,12,13,14-Додекафтор-10,15-дигидро-5*H***-трибензо[***a,d,g***][9]аннулен (181). Белые кристаллы. Т.пл. 160.0-166.8 °С (гексан). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4.05 с (CH₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 21.1 м (6F, F-1,4,6,9,11,14), 6.0 м (6F, F-2,3,7,8,12,13). Масс-спектр,** *m/z***: 486.0268 [***M***]⁺. C₂₁H₆F₁₂.** *M***_{выч}. 486.0272.**

5.4.3. Карбонилирование третичных перфторированных 1,1-диарилалкан-1-олов

5.4.3.1. Карбонилирование перфтор-1,1-дифенилэтан-1-ол (183)

а. Из спирта **183** (0.618 г, 1.42 ммоль), TfOH (0.422 г, 2.81 ммоль) и SbF₅ (0.610 г, 2.82 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (5 ч, 20 °C экстракция Et₂O) получали смесь соединений, содержащую 18% **186**, 12% **187** и 65% **188**.

б. Смесь спирта **183** (0.517 г, 1.20 ммоль), ТfOH (0.360 г, 2.40 ммоль) и SbF₅ (0.519 г, 2.40 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) интенсивно перемешивали в медленном токе CO при атмосферном давлении 5 ч при 20 °C. Смесь выливали в 5 мл MeOH, выдерживали раствор 1 ч при 20 °C, переносили в 30 мл 5% соляной кислоты, экстрагировали CH₂Cl₂ и сушили MgSO₄. Смесь продуктов в экстракте содержала 8% эфира **189**, 20% **186**, 2% **187** и 64% **188**.

6. Из спирта **183** (0.506 г, 1.17 ммоль), ТfOH (0.380 г, 2.53 ммоль) и SbF₅ (0.503 г, 2.32 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (24 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую через 1 час после экстракции 21% **184**, 9% **185**, 2% **186**, 1% **187** и 60% **188**; через 72 часа после экстракции – 17% **184**, 8% **185**, 5% **186**, 3% **187** и 60% **188**. После отгонки растворителя остаток растворяли в 5 мл Et₂O, добавляли 5 мл 5% соляной кислоты и выдерживали смесь 24 ч при 20 °C. Из органического слоя после отгонки растворителя получали 0.452 г смеси продуктов, содержащей 22% **186**, 11% **187** и 60% **188**. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – гексан), получали 12 мг соединения **186**, 14 мг алкена **187** и 0.405 г смешанных фракций, содержащих соединения **186**, **187** и **188**.

г. Из спирта **183** (0.349 г, 0.81 ммоль), TfOH (0.484 г, 3.23 ммоль) и SbF₅ (0.700 г, 3.23 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (24 h, 20 °C, экстракция Et₂O) получали смесь соединений, содержащую 21% **183**, 8% **186**, 4% **187** и 63% **188**.

д. Из спирта 183 (0.322 г, 0.75 ммоль), ТfOH (0.135 г, 0.90 ммоль) и SbF₅ (0.194 г, 0.90 ммоль) (мольное соотношение, 1:1.2:1.2) по методике 5.4.1. (24 h, 20 °C экстракция Et₂O) получали смесь соединений, содержащую 5% 183, 6% 186, 3% 187 и 75% 188.

е. Из спирта **183** (0.400 г, 0.93 ммоль), FSO₃H (0.182 г, 1.82 ммоль), SbF₅ (0.404 г, 1.86 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) и C₆F₆ (0.5 мл) по методике 5.4.1. (3 ч, 20 °C, экстракция

Et₂O) получали смесь соединений, содержащую 1% **183**, 36% **186**, 8% **187** и 50% **188**. После отгонки Et₂O остаток растворяли в 5 мл CH₂Cl₂ и промывали 5 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃ для удаления кислых примесей и сушили MgSO₄ После отгонки CH₂Cl₂ получали 0.358 г смеси соединений, содержащей соединения **183**, **186**, **187** и **188**. Добавляли к ней NEt₃ (0.200 г), CaH₂ (0.360 г) и толуол (4 мл) и нагревали при перемешивании в запаянной стеклянной ампуле 12 ч при 125–130 °C, отфильтровывали органический слой и промывали его 10 мл 5% соляной кислоты. После отгонки растворителя получали 0.350 г смеси, содержащей 30% **187** и 50% **188**. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – гексан), получали 25 мг алкена **187** и 0.151 г фракций, содержащих соединения **187** и **188** в соотношении 30:70.

2,2-Бис(пентафторфенил)-1,1,1-трифторэтан (186). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 5.39 к (J_{H,CF_3} 9.5, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 95.7 квинтет д (3F, $J_{CF_3,Fopmo}$ 11.5, $J_{CF_3,H}$ 9.5, CF₃), 23.0 м (4F, F-*opmo*), 11.1 т.т (2F, $J_{napa,Mema}$ 21, $J_{napa,opmo}$ 3, F-*napa*), 1.7 м (4F, F-*Mema*). Масс-спектр, m/z: 415.9862 [M]⁺. C₁₄H₁F₁₃. M_{BbH_4} 415.9865.

Перфтор-1,1-дифенилэтилен (187). Белые кристаллы. Т.пл. 91.5-93.5 °С (гексан). ИК спектр (KBr) v, см⁻¹: 1738 (C=CF₂), 1525, 1504 (ФАР). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 87.5 м (2F, CF₂), 23.7 м (4F, F-*opmo*), 10.6 т.т (2F, *J_{пара,мета}* 20.5, *J_{пара,орто}* 2.5, F-*napa*), 1.2 м (4F, F-*мета*). Масс-спектр, *m/z*: 395.9808 [*M*]⁺. С₁₄F₁₂. *M*_{выч}, 395.9803.

Перфтор-2,2-дифенилпропановая кислота (**184**). Спектр ЯМР ¹⁹F (CH₂Cl₂-Et₂O 3:1), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 99.8 квинтет (3F, $J_{CF_3,F(opmo)}$ 19.5, CF₃), 28.8 м (4F, F-*opmo*), 10.8 т.т (2F, $J_{napa,mema}$ 21.5, $J_{napa,opmo}$ 5.5, F-*napa*), 1.1 м (4F, F-*mema*).

Перфтор-2,2-дифенилпропионил фторид (185). Спектр ЯМР ¹⁹F (CH₂Cl₂-Et₂O 3:1), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 197.3 октет (1F, COF), 98.7 квинтет д (3F, CF₃), 28.6 м (4F, F*орто*), 14.1 т.т (2F, F-*napa*), 3.3 м (4F, F-*mema*); *J*_{COF,Fopmo} 14.5, *J*_{COF,CF₃} 14.5, *J*_{CF₃,Fopmo} 18.5, *J*_{napa,mema} 21.5, *J*_{napa,opmo} 5.5.

Метил перфтор-2,2-дифенилпропионат (189).

Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д.: 3.80 с (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси продуктов): 101.1 квинтет (3F, $J_{CF_3,Fopmo}$ 19.5, CF₃), 28.1 м (4F, F-*opmo*), 11.6 т.т (2F, $J_{napa,mema}$ 21.5, $J_{napa,opmo}$ 5, F-*napa*), 1.6 м (4F, F-*mema*). Масс-спектр, m/z: 474 $[M]^+$. C₁₆H₃F₁₃O₂. $M_{\text{Выч.}}$ 474.

5.4.3.2. Карбонилирование перфтор-1,1-дифенилэтана (188)

Из соединения **188** (0.510 г, 1.18 ммоль), TfOH (0.343 г, 2.29 ммоль) и SbF₅ (0.510 г, 2.35 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (24 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 9% **183**, 9% **185** и 81% **188**, содержание **186** и **187** менее 1%.

5.4.3.3. Карбонилирование перфтор-1-фенилиндан-1-ола (192)

Из спирта **192** (0.350 г, 0.79 ммоль), FSO₃H (0.155 г, 1.55 ммоль), SbF₅ (0.345 г, 1.59 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) и C₆F₆ (0.5 мл) по методике 5.4.1. (3 ч, 20 °C, экстракция Et₂O) после отгонки растворителя получали 0.332 г смеси соединений, содержащей 35% **192**, 47% **193**, 10% **194** и 4% **195**.

5.4.4.4. Карбонилирование перфтор-1-фенилтетралин-1-ола (197)

а. Из спирта **197** (0.350 г, 0.71 ммоль), FSO₃H (0.139 г, 1.39 ммоль), SbF₅ (0.310 г, 1.43 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) и C₆F₆ (0.5 мл) по методике 5.4.1. (З ч, 20 °C, экстракция Et₂O) после отгонки растворителя получали 0.336 г смеси соединений, содержащей 13% **197**, 8% **198**, 14% **199**, 41% **196** и 20% лактона **201**. 1-Пентафторфенил-2,2,3,3,4,4,5,6,7,8декафтортетралин (**198**) был зафиксирован в смеси на основании данных ГХ–МС (M = 478) и ЯМР ¹H (CDCl₃) δ , м.д.: 5.25 д.д ($J_{H,F(2)} = 17$ и 10, H-1).

б. Из спирта 197 (0.600 г, 1.21 ммоль), FSO₃H (0.477 г, 4.77 ммоль), SbF₅ (1.062 г, 4.90 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) и C₆F₆ (1 мл) по методике 5.4.1. (10 h, 50 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0. 580 г смеси соединений, содержащей 15% 197, 1% 198, 2% 199, 27% 196 и 47% лактона 201. Колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄) и перекристаллизацией из гексана получали 0.112 г лактона 201 (выход 32%).

Перфтор-4-фенил-1,4-(эпоксиметано)тетралин-9-он (201). Белые кристаллы. Т.пл. 86-87.5 °С (гексан). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 1821 (С=О), 1537, 1520, 1508, 1493 (ФАР). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 51.4 д.д.д.д (1F, *J*_{A3,B3} 237, *J*_{A3,opmo-2} 64.2, *J*_{A3,B2} 12.3, *J*_{A3,F1} 4.2, F_A-3), 47.5 д.д.д.д (1F, *J*_{B3,A3} 237, *J*_{B3,opmo-2} 69.3, *J*_{B3,A2} 9.3, *J*_{B3,1} 5.5, F_B-3), 40.1 д.д.д (1F, *J*_{A2,B2} 230, *J*_{A2,1} 16.3, J_{А2.В3} 9.2, F_А-2), 32.5 д.д.к (1F, J_{орто,мета} 22.5, J 10, J 5, F-орто-1), 29.1 д.д.м (1F, J_{орто-2,В3} 69.3, *J*_{орто-2,A3} 64.2, F-орто-2), 28.0 д.д.д (1F, *J*_{B2,A2} 230, *J*_{B2,A3} 12.3, *J*_{B2,1} 12.1, F_B-2), 23.3 д.д.д.д.д. (1F, J_{5.6} 20, J_{5.8} 15.2, J_{5.7} 8.6, J_{5.1} 5, J_{5.0pmo} 5, F-5), 22.4 д.д.д.д (1F, J_{8.1} 43.4, J_{8.7} 21.6, J_{8.5} 15.2, J_{8.6} 8.2, F-8), 18.3 д.д.д (1F, *J*_{6,7} 20.2, *J*_{6,5} 20, *J*_{6,8} 8.2, F-6), 16.4 д.д.д (1F, *J*_{7,8} 21.2, *J*_{7,6} 20.2, *J*_{7,5} 8.6, F-7), 13.6 т.т (1F, *J_{пара.орто}* 21.5, *J_{пара.мета}* 5.5, F-*пара*), 3.7 д.д.д.д.д.д. (1F, *J*_{1.8} 43.4, *J*_{1.A2} 16.3, *J*_{1.B2} 12.1, J_{1,B3} 5.5, J_{1,5} 5, J_{1,A3} 4.2, F-1), 3.1 д.д.д (1F, J_{мета,орто} 21.3, J_{мета,пара} 21.3, J 5.6, F-мета-1), 1.6 д.д.д. (1F, *J_{мета,орто}* 22.1, *J_{мета,пара}* 22.1, *J* 7.6, *F-мета-2*). Спектр ЯМР ¹³С (CDCl₃), δ, м.д.: 155.8 д.д. (³*J*_{CF} 10, ³*J*_{CF} 5.5, C=O), 141.4-147.8 (7 СФАР), 138.6 д.м (¹*J*_{CF} 252.5, СФАР), 137.5 д.м (¹*J*_{CF} 253.5, СФАР), 111.4 д.д. (²*J*_{CF} 22, ²*J*_{CF} 12, С_{Ат}), 110.5 м (С_{Ат}), 110.2 т.т.д (¹*J*_{CF} 282, ²*J*_{CF} 22, ³*J*_{CF} 6, С-3), 109.4 д.д.т.д (¹*J*_{CF} 282, ¹*J*_{CF} 272, ²*J*_{CF} 23.5, ²*J*_{CF} 20.5, C-2), 104.9 д.т (¹*J*_{CF} 256, ²*J*_{CF} 26, C-1), 102.4 т (²*J*_{CF} 14, C_{Ar}), 57.5 т (²*J*_{CF} 25, C-4). Масс-спектр, *m/z*: 501.9665 [*M*]⁺. Найдено, %: С 41.28; F 52.95. С₁₇F₁₄O₂. Вычислено, %: С 40.66; F 52.97. *М*_{выч.} 501.9669.

5.4.4.5. Карбонилирование 2-пентафторфенил-1,1,1-трифторпропан-2-ола (203)

Из спирта **203** (0.481 г, 1.72 ммоль) и TfOH (1.694 г, 11.29 ммоль) (мольное соотношение, 1:6.6) по методике 5.4.1. (4.5 ч, 50 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.400 г смеси содержащей 82% алкена **204**, 14% исходного спирта **203** и 4% его трифторметансульфоната (ГХ-МС, *M* 412).

5.4.5.Карбонилирование вторичных полифторированных 1-арилалкан-1-олов

5.4.5.1. Карбонилирование 1-пентафторфенил-2,2,2-трифторэтан-1-ол (93)

а. Из спирта **93** (0.493 г, 1.84 ммоль) и TfOH (1.350 г, 9.00 ммоль) (мольное соотношение, 1:5) по методике 5.4.1. (11 ч, 50 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.484 г исходного спирта **93**.

б. Из спирта **93** (0.500 г, 1.88 ммоль), ТfOH (0.580 г, 3.87 ммоль) и SbF₅ (0.827 г, 3.83 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 95% кислоты **205**.

в. Из спирта **93** (0.356 г, 1.34 ммоль), TfOH (0.400 г, 2.67 ммоль) и SbF₅ (0.581 г, 2.67 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (20 ч, 20 °C) после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (120 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.358 г кислоты **205** (выход 91%).

г. Из спирта **93** (0.560 г, 2.11 ммоль), TfOH (0.482 г, 3.21 ммоль) и SbF₅ (0.684 г, 3.16 ммоль) (мольное соотношение, 1:1.5:1.5) по методике 5.4.1. (21 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 20% кислоты **205**.

д. Из спирта **93** (0.500 г, 1.88 ммоль), FSO₃H (0.363 г, 3.63 ммоль) и SbF₅ (0.782 г, 3.61 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2 ч, 20 °C) после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (120 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.490 г кислоты **205** (выход 89%).

е. Из спирта **93** (0.250 г, 0.94 ммоль), FSO₃H (0.295 г, 2.95 ммоль) и SbF₅ (0.655 г, 3.02 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (7 h, 70 °C) получали смесь соединений, содержащую 93% кислоты **205**, содержание перфтор-2-фенилакриловой кислоты не превышало 2%.

2-Пентафторфенил-3,3,3-трифторпропановая кислота (205). Белые кристаллы. Т.пл. 133.0-136.0 °C (CCl₄). ИК спектр (KBr) v, см⁻¹: 3427 (OH), 1749 (C=O), 1489, 1471 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: *δ* 7.5 уш. с (1Н, СООН), 4.76 к (1Н, *J*_{H,CF₃} 8, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 94.9 д.т (3F, *J*_{CF₃,H} 8, *J*_{CF₃,Fopmo} 8, CF₃), 22.9 м (2F, F-opmo), 11.8 т.т (1F, *J*_{napa,mema}

21, *J_{пара,орто}* 3, F-*пара*), 1.8 м (2F, F-*мета*). Масс-спектр, *m/z*: 293.9922 [*M*]⁺. Найдено, %: 37.25; Н 0.42; F 51.42. С₉H₂F₈O₂. Вычислено, %: С 36.76; Н 0.69; F 51.68. *M*_{выч}. 293.9922.

5.4.5.2. Карбонилирование 1-пентафторфенил-2,2,3,3,3-пентафторпропан-1-ола (94)

а. Из спирта **94** (0.442 г, 1.40 ммоль), ТfOH (0.460 г, 3.07 ммоль) и SbF₅ (0.606 г, 2.80 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2 ч, 20 °C) получали смесь кислот **206** и **207** в соотношении 98:2. После отгонки растворителя и возгонки (95 °C, 3 мм рт.ст.) получали 0.423 г кислоты **206** (выход 88%).

б. Из спирта **94** (0.192 г, 0.61 ммоль), ТfOH (0.294 г, 1.96 ммоль) и SbF₅ (0.410 г, 1.89 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (5.5 h, 70 °C) получали смесь соединений, содержащую 42% **206** и 52% **207** (*E*:*Z*=18:82).

в. Из спирта **94** (0.205 г, 0.65 ммоль), FSO₃H (0.214 г, 2.14 ммоль) и SbF₅ (0.473 г, 2.18 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (5.5 h, 70 °C) получали смесь соединений, содержащую 13% **206** и 80% **207** (E:Z = 15:85). После отгонки растворителя и возгонки (95 °C, 3 мм рт.ст.) получали 0.154 г (выход 73%) смеси кислот **206** и **207** (E:Z = 20:80) в соотношении 16:84, которую обрабатывали раствором CH₂N₂ в Et₂O. После отгонки растворителя и растворителя получали 0.152 г эфиров **286** и **287** (E:Z = 25:75) в соотношении 16:84.

Часть (0.100 г) полученной смеси эфиров **286** и **287** растворяли в 3 мл сухого CHCl₃ добавляли 0.3 мл NEt₃ и выдерживали 1 ч при 20 °C. Затем промывали 5% соляной кислотой (2×7 мл). Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – смесь CCl₄–CHCl₃, 1:1), получали 80 мг (выход на исходную смеси эфиров 80%) соединения **287** (*E*:*Z* =46:54).

2-Пентафторфенил-3,3,4,4,4-пентафторбутановая кислота (206). Белые кристаллы. Т.пл. 74.5-75.2 °C (CCl₄). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 1751 (C=O), 1531, 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 10.2 уш.с (1H, COOH), 4.81 д.д (1H, *J*_{H,F(B3)} 16.4, *J*_{H,F(A3)} 12.4, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 79.5 т (3F, CF₃), 48.5 д.д.т (1F, F_A-3), 45.4 д.к (1F, F_B-3), 23.6 уш.с (2F, F-*opmo*), 12.3 т.т (1F, F-*napa*), 1.9 м (2F, F-*mema*); *J*_{CF₃, *opmo* 2.3, *J*_{A3,B3} 276, *J*_{F(A3),H} 12.4, *J*_{A3,opmo} 7.7, *J*_{A3,B3} 276, *J*_{F(B3),H} 16.4, *J*_{B3,opmo} 16.4, *J*_{napa,mema} 21, *J*_{napa,opmo} 3.3. Масс-спектр, *m/z*: 343.9895 [*M*]⁺. Найдено, %: С 34.75; H 0.56; F 55.04. С₁₀H₂F₁₀O₂. Вычислено, %: С 34.90; H 0.59; F 55.21. *M*_{выч}. 343.9890.}

Метил 2-пентафторфенил-3,3,4,4,4-пентафторбутаноат (286). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **287**): 4.74 д.д (1H, *J*_{H,F(B3)} 16, *J*_{H,F(A3)} 13, CH), 3.81 с (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **287**): 79.5 т (3F, CF₃), 48.2 д.д.т (1F, F_A-3), 45.7 д.д.т (1F, F_B-3), 23.3 уш.с (2F, F-*opmo*), 11.4 т.т (1F, F-*napa*), 1.5 м (2F, F-*mema*); *J*_{CF₃,Fopmo} 2.3, *J*_{A3,B3} 275, *J*_{F(B3),H} 16, *J*_{B3,opmo} 16, *J*_{A3,B3} 275, *J*_{F(A3),H} 13, *J*_{A3,opmo} 8.2, *J*_{napa,mema} 21, *J*_{napa,opmo} 3.1. Масс-спектр, *m/z*: 358.0038 [*M*]⁺. C₁₁H₄F₁₀O₂. *M*_{BbH}, 358.0046. **Перфтор-2-фенилбут-2-еновая кислота (207)**, смесь изомеров *E*:*Z* =20:80. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси с соединением **206**): 9.94 с (СООН). **Изомер** *E***-207**. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д.: (из спектра смеси изомеров с соединением **206**) 95.3 д (3F, CF₃), 62.8 т.к (1F, F-3), 25.0 м (2F, F-*opmo*), 12.6 т.т (1F, F-*napa*), 1.7 м (2F, F-*mema*); *J*_{CF₃,F3} 6.3, *J*_{3,opmo} 11, *J*_{F(3),CF₃} 6.3, *J*_{napa,mema} 21, *J*_{napa,opmo} 2.5. **Изомер** *Z***-207**. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси с соединением **206**): 92.6 д.т (3F, CF₃), 65.4 к.т (1F, F-3), 23.7 м (2F, F-*opmo*), 12.5 т.т (1F, F-*napa*), 1.4 м (2F, F-*mema*); *J*_{CF₃,F3} 7.3, *J*_{CF₃,Fopmo} 2, *J*_{F3,CF₃} 7.3, *J*_{3,opmo} 2, *J*_{napa,mema} 21, *J*_{napa,opmo} 2.5.

Метил перфтор-2-фенилбут-2-еноат (287), смесь изомеров E:Z = 46:54. Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2962 (CH), 1753 (C=O), 1523, 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д.: 3.85 с (CH₃). Изомер *E*-287. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 94.6 д (3F, CF₃), 56.5 т.к.д. (1F, F-3), 24.9 м (2F, F-*opmo*), 12.0 т.т.д (1F, F-*napa*), 1.4 м (2F, F-*mema*); $J_{3,opmo}$ 12.3, J_{F3,CF_3} 7, $J_{F3,napa}$ 1.2, $J_{napa,mema}$ 21, $J_{napa,opmo}$ 3.5. Изомер *Z*-207.: Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 92.6 д.т (3F, CF₃), 60.3 к.т (1F, F-3), 23.5 м (2F, F-*opmo*), 11.7 т.т (1F, F-*napa*), 1.0 м (2F, F-*mema*); $J_{CF_3,F3}$ 7.7, $J_{CF_3,Fopmo}$ 2.1, $J_{3,opmo}$ 2, $J_{napa,mema}$ 21, $J_{napa,opmo}$ 2.5. Масс-спектр, m/z: 337.9986 [M]⁺. С₁₁F₉H₃O₂. M_{BHY} 337.9984.

5.4.5.3. Карбонилирование 2,2,3,3,4,4,5,6,7,8-декафтортетралин-1-ола (101)

а. Из спирта **101** (0.417 г, 1.28 ммоль), FSO₃H (0.260 г, 2.60 ммоль) и SbF₅ (0.580 г, 2.68 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 69% **208** и 23% **209**. После отгонки растворителя, возгонки (110 °C, 1 мм рт.ст.) и перекристаллизации из CCl₄ получали 0.150 г кислоты **208** (выход 35%).

б. Из спирта **101** (0.310 г, 0.95 ммоль), FSO₃H (0.201 г, 2.01 ммоль) и SbF₅ (0.439 г, 2.03 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (24 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 61% **208** и 25% **209**. После отгонки растворителя и возгонки (110 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.268 г (выход 80%) смеси, содержащей >95% кислот **208** и **209** в соотношении 75:25. Ее обработка раствором CH_2N_2 в Et₂O приводила к смеси эфиров **291** и **292** в том же соотношении. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент –CCl₄), получали 0.197 г (выход 59%) эфира **292**.

в. Из спирта **101** (0.560 г, 1.71 ммоль), FSO₃H (0.690 г, 6.90 ммоль) и SbF₅ (1.470 г, 6.79 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (20 ч, 20 °C), после отгонки растворителя, возгонки (120 °C, 3 мм рт.ст.) получали 0.500 г смеси соединений, содержащей 48% **208** и 45% **209**.

г. Из спирта **101** (0.400 г, 1.22 ммоль), FSO₃H (0.368 г, 3.68 ммоль) и SbF₅ (0.782 г, 3.61 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (11 ч, 70 °C) получали смесь,

содержащую соединения 208, 209, 217, 218, 219 в соотношении9:20:45:11:15. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃ (20 мл), органический слой сушили MgSO₄, после отгонки растворителя получали 76 мг смеси соединений, содержащей (ГХ–МС) 41% тетралина 12 и 51% тетралона 219. Водный раствор подкисляли HCl (до pH<1), экстрагировали Et₂O, после отгонки растворителя получали 0.248 г смеси кислот 208, 209 и 217 в соотношении11:29:60, которую обрабатывали раствором CH_2N_2 в Et₂O. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – CCl₄, затем смесь CCl_4 –CHCl₃, 1:1), получали 83 мг соединения 220 (выход 21%).

2,2,3,3,4,4,5,6,7,8-Декафтортетралин-1-карбоновая кислота (208). Белые кристаллы. Т.пл. 99.2-101.5 °С (ССІ₄). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2935 (СН), 1740 (С=О), 1533, 1500 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (СDСІ₃), δ, м.д.: 7.99 уш.с (1Н, СООН), 4.67 т (1Н, *J*_{H,F(2)} 11, СН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDСІ₃), δ, м.д.: 56.6 д.м (1F, F_A-4), 53.2 д.м (1F, F_B-4), 48.9 д.м (1F, F_A-2), 39.9 д.м (1F, F_B-2), 27.8 д.м (1F, F_A-3), 26.2 д.д.д.м (1F, F-8), 25.7 д.т.д.д (1F, F-5), 22.8 д.м (1F, 1F, F_B-3), 15.6 д.д.д.т (1F, F-7), 12.4 д.д.д.т (1F, F-6); *J*_{A2,B2} 271, *J*_{A3,B3} 270, *J*_{A4,B4} 291, *J*_{4,5} 18.7, *J*_{4,6} 1, *J*_{4,7} 2, *J*_{5,6} 20.8, *J*_{5,7} 8.2, *J*_{5,8} 11.6, *J*_{6,7} 20.8, *J*_{7,8} 20.8.Масс-спектр, *m/z*: 355.9893 [*M*]⁺. Найдено, %: С 36.70; Н 0.62; F 53.43. С₁₁H₂F₁₀O₂. Вычислено, %: С 37.10; Н 0.57; F 53.35. *M*_{выч}, 355.9890.

Метил 2,2,3,3,4,4,5,6,7,8-Декафтортетралин-1-карбоксилат (291). Спектр ЯМР ¹⁹F (Et₂O-CDCl₃ 4:1), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **292**): 56.7 д.м (1F, *J*_{A4,B4} 291, F_A-4), 54.6 д.м (1F, *J*_{A4,B4} 291, F_B-4), 49.1 д.м (1F, *J*_{A2,B2} 271, F_A-2), 40.6 д.м (1F, *J*_{A2,B2} 271, F_B-2), 27.5 д.м (1F, *J*_{A3,B3} 270, F_A-3), 26.5 м (1F, F-8), 25.1 м (1F, F-5), 24.0 д.м (1F, *J*_{A3,B3} 270, F_B-3), 14.9 м (1F, F-7), 11.5 м (1F, F-6).

Перфтор-3,4-дигидронафталин-1-карбоновая кислота (209). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **208**): 43.1 д.м (2F, *J*_{4,5} 32.6, F-4), 41.9 м (1F, F-2), 32.6 м (2F, F-3), 29.3 м (1F, F-8), 26.3 т.м (1F, *J*_{5,4} 32.6, F-5), 16.0 м (1F, F-7), 13.5 м (1F, F-6).

Метил перфтор-3,4-дигидронафталин-1-карбоксилат (292). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2962 (CH), 1753 (C=O), 1520, 1497 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 3.95 с (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 42.3 д.м (2F, F-4), 39.0 т.д.м (1F, F-2), 31.9 д.м (2F, F-3), 26.6 д.д.д.д.м (1F, F-8), 25.9 т.д.д.д.д (1F, F-5), 15.1 д.д.д.м (1F, F-7), 12.6 д.д.д.д (1F, F-6); *J*_{4,5} 32.6, *J*_{2,3} 18.5, *J*_{2,8} 7, *J*_{2,6} 6.3, *J*_{8,7} 20, *J*_{8,5} 11.5, *J*_{8,6} 6.3, *J*_{5,6} 21, *J*_{5,7} 8.9, *J*_{5,2} 2, *J*_{6,7} 20. Масс-спектр, *m/z*: 349.9979 [*M*]⁺. С₁₂Н₃F₉O₂. *M*_{выч.} 349.9984.

Перфтор-4-гидроксинафталин-1-карбоновая кислота (217). Спектр ЯМР ¹⁹F (Et₂O-CDCl₃ 4:1), δ, м.д. (из спектра смеси с соединениями **208** и **209**): 27.5 д.м (1F, *J*_{2,3} 21.6, F-2), 20.2 м (1F, F-5 или F-8), 20.0 м (1F, F-5 или F-8), 5.3 м (1F, F-6 или F-7), 2.4 м (1F, F-6 или F-7), 1.1 д.м (1F, *J*_{3,2} 21.6, F-3). **Метил перфтор-4-гидроксинафталин-1-карбоксилат (220)**. Белые кристаллы. Т.пл. 43.8-45.0 °C. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2960 (CH), 1747 (C=O), 1529, 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 4.12 д (3H, *J*_{CH₃,F3} 2, OCH₃), 4.00 с (3H, COOCH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 29.3 д.д.д.д.д (1F, F-2), 19.2 д.д.д.д.д (1F, F-8), 16.8 д.д.д.д.д (1F, F-5), 10.0 д.д.д.д.д.д.к (1F, F-3), 7.1 д.д.д.д.д (1F, F-7), 5.5 д.д.д.д.д (1F, F-6); *J*_{2,3} 20.3, *J*_{2,6} 7.9, *J*_{2,8} 5, *J*_{2,5} 4, *J*_{2,7} 1.4, *J*_{8,7} 18.6, *J*_{8,5} 14.8, *J*_{8,3} 4, *J*_{8,6} 1.9, *J*_{5,6} 17.8, *J*_{5,3} 6, *J*_{5,7} 3.2, *J*_{3,7} 8.4, *J*_{3,6} 2.9, *J*_{F3,CH₃} 2, *J*_{7,6} 20.3. Масс-спектр, *m/z*: 324.0214 [*M*]⁺. C₁₃H₆F₆O₃. *M*_{выч} 324.0216.

3,3,4,4,5,6,7,8-Октафтортетралин-2-он (219). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **218**): 4.00 с (H-1). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением **218**): 53.6 д.т (2F, *J*_{4,5} 28, *J*_{4,3} 12, F-4), 29.3 (т, 2F, *J*_{3,4} 12, F-3), 24.6 т.д.д.д (1F, *J*_{5,4} 28, *J*_{5,6} 20.5, *J*_{5,8} 12.7, *J*_{5,7} 8.0, F-5), 24.1 д.д.д.т (1F, *J*_{8,7} 21, *J*_{8,5} 12.7, *J*_{8,6} 4, *J* 2, F-8), 14.9 д.д.д.т (1F, *J*_{7,8} 21, *J*_{7,6} 20, *J*_{7,5} 8, *J*_{7,4} 2.5, F-7), 9.6 д.д.д.м (1F, *J*_{6,5} 20.5, *J*_{6,7} 20, *J*_{6,8} 4, F-6). Масс-спектр, *m/z*: 290 [*M*]⁺. С₁₀Н₂F₈O. *M*_{выч.} 290.

5.4.5.4. Карбонилирование 2,2,3,3,4,5,6,7-октафториндан-1-ола (100)

а. Из спирт **100** (0.405 г, 1.47 ммоль), FSO₃H (0.287 г, 2.87 ммоль) и SbF₅ (0.580 г, 2.87 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2.5 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую (ЯМР ¹⁹F, ГХ–МС) 50% **21**, 5% **210**, 20% 2,2,3,4,5,6,7-гептафториндан-1-она (М = 258) и 15% 2,2,4,5,6,7-гексафтор-3-оксоиндан-1-ил фторсульфат (М = 338).

б. Из спирта **100** (0.413 г, 1.49 ммоль), FSO₃H (0.452 г, 4.52 ммоль) и SbF₅ (0.984 г, 4.55 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (6 ч, 70 °C) получали смесь соединений, содержащую 63% **210** и 34% **211**. Отгоняли растворитель, остаток растворяли в 10 мл Et₂O, раствор насыщали газообразным аммиаком до прекращения выпадения желтого осадка. Кристаллы аммонийной соли кислоты **211** отфильтровывали промывали 5 мл Et₂O, преносили их в смесь 5 мл 5% соляной кислоты и 5 мл Et₂O (5 мл), отделяли органический слой, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя и перекристаллизации из смеси CCl₄-ацетон получали 0.100 г (выход 25%) кислоты **211**. Эфирный фильтрат полученный при отделении аммонийной соли кислоты **211** промывали 5 мл 5% соляной кислоты и сушили MgSO₄. После отгонки растворителя и перекристализации 0.170 г кислоты **210** (выход 40%).

3-Оксо-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-карбоновая кислота (210). Белые кристаллы. Т.пл. 136.2-137.0 °С (CCl₄+CH₂Cl₂). ИК спектр (KBr) v, см⁻¹: 2966 (CH), 1794 (C=O), 1525, 1504 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 7.85 уш. с (1Н, СООН), 4.64 д.д (1Н, *J*_{H,F(A2)} 15.7, *J*_{H,F(B2)} 5, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 55.6 д.д (1F, F_A-2), 46.5 д.д (1F, F_B-2), 28.4 д.д.д (1F, F-

4), 24.8 д.д.д (1F, F-6), 24.3 д.д.д (1F, F-7), 13.1 д.д.д.д (1F, F-5); $J_{A2,B2}$ 284, $J_{F(A2),H}$ 15.7, $J_{F(B2),H}$ 5, $J_{4,5}$ 20.5, $J_{4,7}$ 17.9, $J_{4,6}$ 12, $J_{6,7}$ 20, $J_{6,5}$ 19, $J_{7,5}$ 4.5, $J_{F5,H}$ 2.1. Масс-спектр, m/z: 283.9900 $[M]^+$. Найдено, %: 42.06; H 0.83; F 40.24. $C_{10}H_2F_6O_3$. Вычислено, %: C 42.28; H 0.71; F 40.12. $M_{BbI4.}$ 283.9903.

Перфтор-1-оксо-1*H***-инден-3-карбоновая кислота (211).** Желтые кристаллы. Т.пл. 183.0-185.0 °C (с разложением) (CCl₄+ацетон). ИК спектр (KBr) v, см⁻¹: 1751, 1736 (C=O), 1506, 1485 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 3.8 уш.с (СООН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 34.8 д.д.д.д (1F, F-2), 28.1 д.д.д.д (1F, F-4), 26.9 д.д.д.д (1F, F-7), 19.2 д.д.д.д (1F, F-5), 9.4 д.д.д.д (1F, F-6); *J*_{2,6} 14.8, *J*_{2,4} 8.5, *J*_{2,5} 2.6, *J*_{2,7} 2.6, *J*_{4,5} 19.1, *J*_{4,7} 13.2, *J*_{4,6} 4, *J*_{7,6} 20.5, *J*_{7,5} 10.2, *J*_{6,5} 16. Масс-спектр, *m/z*: 263.9845 [*M*]⁺. Найдено, %: С 44.89; Н 0.57; F 35.77. С₁₀Н₁F₅O₃. Вычислено, %: С 45.48; Н 0.38; F 35.97. *M*_{выч} 263.9840.

5.4.5.5. Карбонилирование 3-гидрокси-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-она (103)

Из спирта **103** (0.462 г, 1.80 ммоль), FSO₃H (0.618 г, 6.18 ммоль) и SbF₅ (1.345 г, 6.21 ммоль) (мольное соотношение, 1:3.5:3.5) по методике 5.4.1. (9.5 ч, 70 °C) получали смесь соединений, содержащую 35% **210** и 55% **211**. К которой порциями добавляли раствор CH₂N₂ в Et₂O, наряду с этерификацией кислот наблюдалось увеличение содержания побочных продуктов. Когда конверсия кислот **210** и **211** достигла 90%, содержание соответсвующих эфиров не превышало 50%. Колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – CHCl₃) был выделен только ненасыщенный эфир **293** 60 мг (выход 12%).

Метил перфтор-1-оксо-1*H***-инден-3-карбоксилат (293).** Желтые кристаллы. Т.пл. 107.0-108.0 °С (гексан). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2964 (СН), 1736 (С=О), 1510, 1485 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.95 с (СН₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 36.1 д.д.д.д (1F, F-2), 29.3 д.д.д.д (1F, F-7), 28.2 д.д.д.д (1F, F-4), 21.1 д.д.д.д (1F, F-5), 10.7 д.д.д.д (1F, F-5); *J*_{2,4} 9, *J*_{2,5} 2.9, *J*_{2,6} 15.6, *J*_{2,7} 2.4, *J*_{4,5} 19.6, *J*_{4,6} 4.9, *J*_{4,7} 13.2, *J*_{5,6} 16, *J*_{5,7} 11.3, *J*_{6,7} 21. Масс-спектр, *m/z*: 277.9994 [*M*]⁺. Найдено, %: С 47.70; Н 1.40; F 33.96. С₁₁Н₃F₅O₃. Вычислено, %: С 47.50; Н 1.09; F 34.15. *М*_{выч.} 277.9997.

5.4.5.6. Карбонилирование 3-пентафторэтил-2,2,3,4,5,6,7-гептафториндан-1-ола (106)

Из спирта **109** (0.340 г, 0.90 ммоль), FSO₃H (0.18 г, 1.80 ммоль) и SbF₅ (0.390 г, 1.80 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2.5 ч, 20 °C) после отгонки растворителя и возгонки (120 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.300 г кислоты **212** (выход 82%) в виде смеси диастереомеров в соотношении 67:33.

3-Пентфторэтил-2,2,3,4,5,6,7-гептафториндан-1-карбоновая кислота (212), смесь изомеров А:В = 67:33. Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 3033 (OH), 2943 (CH),

1741 (C=O), 1516 (ФАР). Изомер А. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 10.48 уш.с (1H, COOH), 4.61 т.м (1H, $J_{H,F2} \sim 12$, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 82.1 м (3F, CF₃), 52.1 д.м (1F, F_A-2), 49.4 д.м (1F, F_B-2), 43.3 д.м (1F, F_A-<u>CF₂</u>CF₃), 40.8 д.м (1F, F_B-<u>CF₂</u>CF₃), 27.2 м (1F, F-4), 26.3 д.д.д (1F, F-7), 17.3 д.д.д.д (1F, F-6), 12.8 д.д.д.м (1F, F-5), -12.3 уш.с (1F, F-3); $J_{A2,B2}$ 242, $J_{A(C2F5),B(C2F5)}$ 297, $J_{4,5}$ 20.6, $J_{4,6}$ 8.7, $J_{4,7}$ 16.1, $J_{5,6}$ 19.4, $J_{5,7}$ 5.6, $J_{6,3}$ 3.3, $J_{6,7}$ 20.6.**Изомер В.** Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 10.48 уш.с (1H, COOH), 4.71 д.д (1H, $J_{H,F2}$ 14.2, $J_{H,F2}$ 6.9, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 82.0 м (3F, CF₃), 58.2 д.м (1F, F_A-2), 47.5 д.м (1F, F_B-2), 45.0 д.м (1F, F_A-<u>CF₂</u>CF₃), 42.3 д.м (1F, F_B-<u>CF₂</u>CF₃), 29.3 д.м (1F, J 47, F-4), 25.3 д.д.д (1F, F-7), 17.3 д.д.д.д (1F, F-7), 17.3 д.д.д.д (1F, F-7), 17.3 д.д.д.д (1F, F-6), 13.0 д.д.д.м (1F, F-5), -5.3 м (1F, F-3); $J_{A2,B2}$ 247, $J_{A(C2F5),B(C2F5)}$ 298, $J_{4,5}$ 20.0, $J_{4,6}$ 8.4, $J_{4,7}$ 15.9, $J_{5,6}$ 19.8, $J_{5,7}$ 5.3, $J_{6,3}$ 5, $J_{6,7}$ 20.8. Масс-спектр, m/z: 405.9852 [M]⁺. Найдено, %: C 35.30; H 0.72; F 56.01. C₁₂H₂F₁₂O₂. Вычислено, %: C 35.49; H 0.50; F 56.14. M_{BB44} 405.9858.

5.4.5.7. Карбонилирование 3,3-бис(пентафторэтил)-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-ола (110)

а. Из спирта **110** (0.384 г, 0.80 ммоль), FSO₃H (0.162 г, 1.62 ммоль) и SbF₅ (0.351 г, 1.62 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (3 ч, 20 °C) после отгонки растворителя и возгонки (120 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.290 г кислоты **213** (выход 71%).

б. Из спирта **110** (0.258 г, 0.54 ммоль), FSO₃H (0.177 г, 1.77 ммоль) и SbF₅ (0.386 г, 1.78 ммоль) (мольное соотношение, 1:3:3) по методике 5.4.1. (6.5 h, 70 °C) получали смесь соединений, содержащую 71% **213** и 27% **214**.

3,3-Бис(пентафторэтил)-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-карбоновая кислота (213). Белые кристаллы. Т.пл. 113.6-114.8 °С. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2926 (CH), 1743 (C=O), 1512 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 7.5 уш.с (1H, COOH), 4.72 т (1H, *J*_{H,F2} 13.8, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 86.1 д.м (3F, *J* 35, CF₃), 84.5 д.т.м (3F, *J* 31.3, *J* 14.4, CF₃), 66.8 д.м (1F, *J*_{A2,B2} 258, F_A-2), 63.6 д.м (1F, *J*_{A2,B2} 258, F_B-2), 60.1 д.м (1F, *J*_{A,B} 293, F_A-<u>CF₂</u>CF₃), 57.0 д.м (1F, *J*_{A,B} 293, F_B-<u>CF₂</u>CF₃), 56.8 д.м (1F, *J*_{A,B} 297, F_B-<u>CF₂</u>CF₃), 56.8 д.м (1F, *J*_{A,B} 297, F_A-<u>CF₂</u>CF₃), 53.1 д.м (1F, *J*_{A,B} 297, F_B-<u>CF₂</u>CF₃), 32.0 м (F, F-4), 26.4 д.д.д.м (1F, *J*_{7,6} 21.2, *J*_{7,4} 14.9, *J*_{7,5} 5, F-7), 15.8 д.д.д.м (1F, *J*_{6,7} 21.2, *J*_{6,5} 19.9, *J*_{6,4} 8.8, F-6), 12.5 д.д.д.д (1F, *J*_{5,4} 19.9, *J*_{5,6} 19.9, *J*_{5,7} 5, *J*_{F(5),H} 2.3, F-5). Масс-спектр, *m/z*: 505.9796 [*M*]⁺. Найдено, %: C 33.24; H 0.53. C₁₄H₂F₁₆O₂. Вычислено, %: C 33.22; H 0.4. *M*_{выч}, 505.9794.

5.4.5.8. Карбонилирование 2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-ола (111)

а. Из спирта **111** (0.324 г, 1.34 ммоль), FSO₃H (0.284 г, 2.84 ммоль) и SbF₅ (0.618 г, 2.85 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (1.5 ч, 20 °C) получали

темноокрашенную смесь соединений, содержащую ~70% кислоты **215** наряду с продуктами осмоления.

б. Из спирта **111** (0.298 г, 1.23 ммоль), TfOH (0.864 г, 5.76 ммоль) и SbF₅ (0.260 г, 1.20 ммоль) (мольное соотношение, 1:5:1) по методике 5.4.1. (1.5 ч, 50 °C) после отгонки растворителя и возгонки (130 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.317 г кислоты **215** (выход 95%).

2,2,4,5,6,7-Гексафториндан-1-карбоновая кислота (215). Белые кристаллы. Т.пл. 79.5-80.8 °C (CCl₄). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2939 (CH), 1734 (C=O), 1512, 1502 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 7.00 уш.с (1H, COOH), 4.51 д.д.м (1H, *J* 16.4, *J* 3.3, H-1), 3.78-3.41 м (2H, H-3). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 72.8 д.м (1F, F_A-2), 61.3 д.м (1F, F_B-2), 22.2 д.д.д.м (1F, F-7), 21.1 д.д.м (1F, F-4), 8.8 д.д.м (1F, F-6), 7.1 д.д.м (1F, F-5); *J*_{A2,B2} 237, *J*_{7,6} 20.5, *J*_{7,4} 17, *J*_{F7,H1} 3.3, *J*_{4,5} 20, *J*_{6,5} 19.7. Масс-спектр, *m/z*: 270.0112 [*M*]⁺. Найдено, %: С 44.13; H 1.59; F 42.36. C₁₀H₄F₆O₂. Вычислено, %: С 44.46; H 1.49; F 42.20. *M*_{выч} 270.0110.

5.4.5.9. Карбонилирование 2,2,4,5,6,7-гексафтор-2,3-дигидробензофуран-3-ола (112)

а. Из спирта **112** (0.410 г, 1.68 ммоль), FSO₃H (0.336 г, 3.36 ммоль) и SbF₅ (0.729 г, 3.37 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2 h, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую ~85% кислоты **216**, наряду с примесями, не содержащими алифатических атомов фтора. После отгонки растворителя и возгонки (125 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.373 г смеси содержащей кислоту **216** и другой продукт (*M* 206, ГХ–МС) в соотношении 92:8, последний по-видимому имеет структуру 4,5,6,7-тетрафторбензофуран-2(3H)-она. К смеси добавляли 10 мл CH₂Cl₂ и 15 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃. Водный слой отделяли и подкисляли HCl (до pH<1), экстрагировали Et₂O, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя 0.300 г кислоты **216** (выход 71%).

б. Из спирта **112** (0.456 г, 1.87 ммоль), ТfOH (0.561 г, 3.74 ммоль) и SbF₅ (0.374 г, 3.37 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (2 h, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую ~75% кислоты **216**.

в. Смесь спирта **112** (0.200 г, 0.82 ммоль), FSO₃H (0.164 г, 1.64 ммоль) и SbF₅ (0.355 г, 1.64 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) интенсивно перемешивали (2 ч, 20 °C) в медленном токе CO при атмосферном давлении. Реакционная смесь разбавлялась порцией смеси FSO₃H (0.295 г, 2.95 ммоль) и SbF₅ (0.640 г, 2.96 ммоль), после чего был записан спектр ЯМР ¹⁹F (FSO₃H как внутренний стандарт 262.0 м.д.) δ , м.д.: 97.8 д (1F, *J* 8, F-2), 19.9 м (1F, F-4), 8.1 т.д (1F, *J* 18, *J* 8), 6.4 т (1F, *J* 19), 5.3 т (1F, *J* 16). Смесь выливали в 10 мл 5% соляной кислоты, экстрагировали Et₂O, сушили MgSO₄. Полученный раствор содержал 0.193 г кислоты **216**.

г. Смесь спирта **112** (0.31 г, 1.27 ммоль), FSO₃H (0.253 г, 2.53 ммоль) и SbF₅ (0.551 г, 2.54 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) интенсивно перемешивали (2 ч, 20 °C) медленном токе

СО при атмосферном давлении. Затем в реакционную смесь добавляли кислоту **211** (0.046 г, 0.17 ммоль) и выдерживали ее 20 ч при 20 °C. Смесь выливали в 10 мл 5% соляной кислоты, экстрагировали CH_2Cl_2 — Et_2O 3:1, сушили MgSO₄. Полученный раствор содержал кислоты **216** и **211** в соотношении 87:13 в отсутствие кислоты **210**. Аналогичный эксперимент с нагреванием реакционной смеси (4.5 h, 70 °C) после добавки кислоты **211** дал аналогичный результат.

Перфторбензофуран-3-карбоновая кислота (216). Белые кристаллы. Т.пл. 141.5-142.5 °С (CHCl₃+Et₂O). ИК спектр (KBr) v, см⁻¹: 1705 (C=O), 1489, 1471 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон*d*₆), δ, м.д.: 11.2 уш.с (СООН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 70.1 д.д.т (1F, F-2), 22.4 д.д.д (1F, F-4), 2.0 д.д.д (1F, F-6), 1.6 д.д.т (1F, F-5), 1.0 д.д.т (1F, F-7); *J*_{2,6} 12.7, *J*_{2,4} 4, *J*_{2,5} 1.7, *J*_{2,7} 1.7, *J*_{4,5} 19.9, *J*_{4,7} 15.1, *J*_{6,7} 20, *J*_{6,5} 19.9, *J*_{5,7} 1.7. Масс-спектр, *m*/*z*: 251.9837 [*M*]⁺. С9H₁F₅O₃. *M*_{выч.} 251.9840.

5.4.5.10. Карбонилирование 4-гидрокси-2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1-она (104)

Из спирта **104** (0.34 г, 1.11 ммоль), FSO₃H (0.394 г, 3.94 ммоль) и SbF₅ (0.856 г, 3.95 ммоль) (мольное соотношение, 1:3.5:3.5) по методике 5.4.1. (6 h, 70 °C) получали многокомпонентную смесь соединений, содержащую ~30% кислоты **217**, ~10% перфтор-1,4-нафтохинона и ~10% перфторнафталин-1(4*H*)-она.

5.4.6. Карбонилирование полифторированных алкилароматических диолов

5.4.6.1. Карбонилирование (2-(гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)метанола (155)

а. Из диола **155** (0.200 г, 0.95 ммоль) и TfOH (1.000 г, 6.67 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (4 ч, 70 °C) получали смесь соединений, содержащую 25% лактона **226** и 60% фталана **227**.

б. Из диола **155** (0.200 г, 0.95 ммоль), ТfOH (1.035 г, 6.90 ммоль) и SbF₅ (0.247 г, 1.14 ммоль) (мольное соотношение, 1:7.2:1.2) по методике 5.4.1. (4 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 80% лактона **226** и 20% фталана **227**. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – CH₂Cl₂) с последующей возгонкой (95 °C, 1 мм рт.ст.) получали0.115 г (выход 55%) лактона **226**.

в. Из диола **155** (0.300 г, 1.43 ммоль), FSO₃H (0.570 г, 5.70 ммоль) и SbF₅ (1.240 г, 5.72 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (4 ч, 20 °C) получали темноокрашенную смесь соединений, содержащую ~25% лактон **226** ~10% фталана **227** наряду с другими соединениями и продуктами осмоления.

5,6,7,8-Тетрафторизохроман-3-он (226). Белые кристаллы. Т.пл. 101.1-102.2 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2974 (СН), 1747, 1730 (С=О), 1516, 1498 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (СDСl₃), δ, м.д.: 5.39 с (2H, H-1), 3.73 с (2H, H-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 17.5 м (2F), 7.8 м (1F), 5.9 м (1F). Масс-спектр, *m/z*: 220.0145 [*M*]⁺. Найдено, %: С 49.01; Н 2.03; F 34.58. С₉F₄H₄O₂. Вычислено, %: С 49.11; Н 1.83; F 34.52. *M*_{выч.} 220.0142.

4,5,6,7-Тетрафторфталан (227). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 5.15 с (CH₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 19.7 м (2F, F-4,7), 6.1 м (2F, F-5,6). Масс-спектр, *m/z*: 192 *M*⁺. C₈H₄F₄O. *M*_{выч} 192.

5.4.6.2. Карбонилирование (2-(гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)-(пентафторфенил)метанола (148)

а. Из диола **148** (0.285 г, 0.76 ммоль) и TfOH (0.818 г, 5.45 ммоль) (мольное соотношение, 1:7.2) по методике 5.4.1. (4 ч, 50 °C) получали смесь соединений, содержащую ~95% фталана **228**. После отгонки растворителя и возгонки (100 °C, 1 мм рт.ст.) и прекристаллизации из гексана получали 0.200 г (выход 74%) фталана **228**.

б. Из диола **148** (0.200 г, 0.53 ммоль), FSO₃H (0.212 г, 2.12 ммоль) и SbF₅ (0.462 г, 2.13 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (5 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 50% **229** и 45% **230**. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃) получали 0.150 г (выход 73%) смеси лактонов **229** и **230** в соотношении 56:44.

1-Пентафторфенил-4,5,6,7-тетрафторфталан (228). Белые кристаллы, т.пл. 65.2-66.8 °C Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 6.70 с (1H, H-1), 5.42 д (1H, *J*_{A,B} 12.5, H_A-3), 5.28 д (1H, *J*_{A,B} 12.5, H_B-3). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 20.4 д.д (1F, F-7), 18.1 д.д (1F, F-4), 17.7 м (2F, F*opmo*), 9.6 т.т (1F, F-*napa*), 8.7 д.д (1F, F-5 или 6), 7.6 д.д (1F, F-5 или 6), 0.6 м (2F, F-*mema*); *J_{napa,opmo}* 21, *J_{napa,mema}* 2.5, *J*_{4,5} 21, *J*_{4,7} 17, *J*_{5,6} 19, *J*_{6,7} 21. Масс-спектр, *m/z*: 356.9955 [*M*-H]⁺. С₁₄H₃F₉O. (*M*-H)_{выч.} 356.9957.

1-Пентафторфенил-5,6,7,8-тетрафторизохроман-3-он (229) и **4-пентафторфенил-5,6,7,8-тетрафторизохроман-3-он** (230), смесь изомеров **229**:230 = 56:44. Белые кристаллы. Т.пл. 108.5-109.9 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2926, 2901 (СН), 1753 (С=О), 1512, 1498 (ФАР). **Соединение 229**: Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: *δ* 7.00 с (1H, H-1), 3.92 д.м (1H, *J*_{A4,B4} 21.7, H_A-4), 3.84 д.м (1H, *J*_{A4,B4} 21.7, H_B-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: *δ* 19.6 м (1F, F-8), 19.1 д.д.д.т (1F, F-5), 18.5 м (2F, F-*opmo*) 12.1 т.т (1F, F-*napa*), 9.0 д.д.д (1F, F-6), 6.4 д.д.д.т (1F, F-7), 2.1 м (2F, F-*mema*); *J*_{5,6} 20.8, *J*_{5,8} 13, *J*_{5,7} 3.1, *J*_{F5,H} 1.5, *J*_{*napa,mema*} 21, *J*_{*napa,opmo*} 3.3, *J*_{6,7} 20.6, *J*_{6,8} 4, *J*_{7,8} 20.6, *J*_{F7,H} 2. **Соединение 230**: Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: *δ* 5.64 д.м (1H, *J*_{A1,B1} ~ 17, H_A-1), 5.61 д.м (1H, *J*_{A1,B1} 17, H_B-1), 5.36 с (1H, H-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: *δ* 19.7 м (1F, F-5), 19.6 м (2F, F-*opmo*), 18.5 м (1F, F-8), 9.8 т.т (1F, *J*_{*napa,mema*} 20.5, *J*_{*napa,opmo*} 3.8, F-*napa*), 8.4 м (1F, F-7)}}

или F-6), 8.1 м (1F, F-6 или F-7), 1.5 м (2F, F-*мета*). Масс-спектр, *m/z*: 385.9986 [*M*]⁺. Найдено, %: С 46.58; Н 0.93; F 44.32. С₁₅Н₃F₉O₂. Вычислено, %: С 46.65; Н 0.78; F 44.28. *M*_{выч.} 385.9984.

5.4.6.3. Карбонилирование 1-(2-(гидроксиметил)-3,4,5,6-тетрафторфенил)-2,2,2трифторэтанола (159)

а. Из диола **159** (0.200 г, 0.72 ммоль), FSO₃H (0.287 г, 2.87 ммоль) и SbF₅ (0.625 г, 2.88 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (5 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую 50% лактона **231** и 35% фталана **232**.

б. Из диола **159** (0.200 г, 0.72 ммоль), FSO₃H (0.295 г, 2.95 ммоль) и SbF₅ (0.641 г, 2.96 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (7 ч, 50 °C) получали смесь соединений, содержащую ~65% лактона **231** в отсутствие фталана **232**. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃) и последующей перекристаллизацией из гексана 66 мг лактона **231** (выход 32%).

1-Трифторметил-5,6,7,8-тетрафторизохроман-3-он (231). Белые кристаллы. Т.пл. 27.0-29.4 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2985 (СН), 1784 (С=О), 1525, 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.93 к (1Н, *J*_{H,CF₃} 6.5, H-1), 3.99 д (1Н, *J*_{A4,B4} 20.9, H_A-4), 3.68 д (1Н, *J*_{A4,B4} 20.9, H_B-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 84.6 д.д (3F, CF₃), 21.1 д.д.к.д (1F, F-8), 19.5 д.д.д (1F, F-5), 11.9 д.д.д (1F, F-6), 7.6 д.д.д.д (1F, F-7); *J*_{CF₃,F8} 7.5, *J*_{CF₃,H1} 6.5, *J*_{8,7} 20.7, *J*_{8,5} 14.1, *J*_{8,6} 5.4, *J*_{5,6} 20.7, *J*_{5,7} 3.3, *J*_{6,7} 20.7, *J*_{F7,H} 2.5. Масс-спектр, *m/z*: 288.0015 [*M*]⁺. Найдено, %: C 41.72; H 1.05; F 45.79. С₁₀H₃F₇O₂. Вычислено, %: C 41.69; H 1.05; F 46.16. *M*_{Выч} 288.0016.

1-Трифторметил-4,5,6,7-тетрафторфталан (232). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 5.62 к (1H, $J_{H(1),CF3}$ 6, H-1), 5.31 д (1H, $J_{A,B}$ 13, H_A-3), 5.25 д (1H, $J_{A,B}$ 13, H_B-3). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 83.7 д.д (2F, CF₃), 23.4 д.д.к.д (1F, F-7), 21.0 д.д.м (1F, F-4), 10.6 д.д.д (1F, F-5), 8.5 д.д.м (1F, F-6); $J_{CF3,H(1)}$ 6, $J_{CF3,F(7)}$ 11.5, $J_{4,5}$ 21.5, $J_{4,7}$ 17, $J_{5,6}$ 17.5, $J_{5,7}$ 4.5, $J_{6,7}$ 21.5. Масс-спектр, m/z: 260 M^+ . C₉H₃F₇O. M_{BbH} 260.

5.4.6.4. Карбонилирование (3-(гидроксиметил)-2,4,5,6-тетрафторфенил)метанола (154)

Из диола **154** (0.200 г, 0.95 ммоль), TfOH (1.000 г, 6.67 ммоль) и SbF₅ (0.217 г, 1.00 ммоль) (мольное соотношение, 1:7:1) по методике 5.4.1. (5 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую ~95% кислоты **233**, после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (190 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.175 г кислоты **233** (выход 69%).

(3-(Карбоксиметил)-2,4,5,6-тетрафторфенил)уксусная кислота (233). Белые кристаллы. Т.пл. 179.1-181.0 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2991 (СН), 1709 (С=О), 1502 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 9.21 уш.с (2Н, СООН), 3.78 уш.с (4Н, 2СН₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 41.0 д.квинтетов (1F, F-2), 25.2 д (2F, F-4,6), -3.8 т.д (1F, F-5); J_{2,5} 11.2, J_{F(2),CH₂} 1.6, J_{4,5}
21, J_{6,5} 21. Масс-спектр, *m/z*: 266.0192 [*M*]⁺. Найдено, %: С С 45.05; Н 2.34; F 28.59. С₁₀F₄H₆O₄. Вычислено, %: С 45.13; Н 2.27; F 28.55. *M*_{выч.} 266.0197.

5.4.6.5. Карбонилирование (4-(гидроксиметил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)метанола (153)

Смесь диола **153** (0.300 г, 1.43 ммоль), FSO₃H (0.700 г, 7.00 ммоль) и SbF₅ (1.520 г, 7.02 ммоль) (мольное соотношение, 1:5:5) интенсивно перемешивали (6.5 ч, 20 °C) в медленном токе СО при атмосферном давлении. Смесь выливали в 10 мл 5% соляной кислоты, отфильтровывали кристаллы, водную фазу Et₂O (3×5 мл), экстракт объединяли с кристаллами, после отгонки растворителя получали смесь соединений, содержащую ~80% кислоты **234**. Возгонкой в вакууме (230 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.210 г кислоты **234** (выход 55%).

(4-(Карбоксиметил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)уксусная кислота (234). Белые кристаллы. Т.пл. 310 °С (с разложением). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2970 (СН), 1714 (С=О), 1491 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 12.97 уш.с (2Н, 2СООН), 3.78 с (4Н, 2СН₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (DMSO-*d*₆), δ, м.д.: 18.4 с (4F). Масс-спектр, *m/z*: 266.0195 [*M*]⁺. Найдено, %: С 45.10; Н 2.27; F 28.17. С₁₀F₄H₆O₄. Вычислено, %: С 45.13; Н 2.27; F 28.55. *М*_{выч.} 266.0197.

5.4.6.6. Карбонилирование 2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1,3-диола (144)

Из диола 144 (0.271 г, 1.05 ммоль), FSO₃H (0.422 г, 4.22 ммоль) и SbF₅ (0.919 г, 4.24 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (4 ч, 20 °C) получали смесь соединений, содержащую ~95% диткислоты 235 (*цис:транс* = 45:50), выход по данным ЯМР ¹⁹F с внутренним стандартом 91%. Отгоняли растворитель и промывали осадок 3 мл CH₂Cl₂, затем растворяли в 5 мл Et₂O и фильтровали раствор. Полученный смесь содержала изомеры дикислоты 235 (*цис:транс* = 50:50). После отгонки растворителя и возгонки (170 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.200 г (выход 61%) дикислоты 235 (*цис:транс* = 38:62).

2,2,4,5,6,7-Гексафториндан-1,3-дикарбоновая кислота (235), смесь изомеров *цис:транс* = 38:62. Белые кристаллы. Т.пл. 215 °С (с разложением). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 1738 (С=О), 1510 (ФАР). *Цис*-Изомер. Спектр ЯМР ¹Н (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 7.3 уш.с (СООН), 4.94 д.д (2H, $J_{H,F(A2)}$ 15.2, $J_{H,F(B2)}$ 13.1, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 74.5 д.т (1F, $J_{A2,B2}$ 238, $J_{F(A2),H}$ 15.2, F_A -2), 62.2 д.т (1F, $J_{A2,B2}$ 238, $J_{F(B2),H}$ 13.1, F_B -2), 23.7 м (2F, F-4,7), 7.6 м (2F, F-5,6). *Транс*-Изомер. Спектр ЯМР ¹Н (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 7.3 уш.с (СООН), 4.92 т (2H, ${}^3J_{H,F2}$ 12.5, CH). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров): 7.3 уш.с (СООН), 4.92 т (2F, ${}^3J_{F2,H}$ 12.5, F-2), 23.4 м (2F, F-4,7), 8.1

м (2F, F-5,6). Масс-спектр, *m/z*: 314.0009 [*M*]⁺. Найдено, %: С 42.70; Н 1.53; F 36.13. С₁₁Н₄F₆O₄. Вычислено, %: С 42.06; Н 1.28; F 36.29. *M*_{выч.} 314.0008.

5.4.6.7. Карбонилирование 2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1,4-диола (145)

а. Из диола **145** (0.203 г, 0.66 ммоль), FSO₃H (0.315 г, 3.15 ммоль) и SbF₅ (0.686 г, 3.17 ммоль) (мольное соотношение, 1:5:5) по методике 5.4.1. (23 ч, 20 °C) получали смесь, содержащую соединения **236**(изомер А), **236**(изомер В) и **237** в соотношении 32:28:40. После отгонки растворителя и возгонки (180 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.170 г смеси соединений **236** (изомер А), **236** (изомер В) и **237** в соотношении 28:32:40, которую нагревали (52 ч, 75–80 °C) с 5 мл МеОН и 1 мл 96% H₂SO₄ в запаянной ампуле, затем переносили в 20 мл воды и экстрагировали CH₂Cl₂. Экстракт промывали 15 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃, сушили MgSO₄. После отгонки растворителя получали 95:5. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃), получали 61 мг смеси эфиров **288**(изомер А), **288**(изомер В) и **289** в соотношении 95:55.

Часть (50 мг) полученной смеси эфиров **288** и **289** растворяли в 0.5 мл сухого CHCl₃, добавляли 40 мг NEt₃ и выдерживали 20 ч при 20 °C. Затем промывали 5% соляной кислотой (2×2 мл). После отгонки растворителя и возгонки (110 °C, 1 мм рт.ст.) получали 42 мг эфира **289** (выход на исходную смеси эфиров 88%).

б. Из диола **145** (0.739 г, 2.40 ммоль), FSO₃H (1.149 г, 11.49 ммоль) и SbF₅ (2.500 г, 11.54 ммоль) (мольное соотношение, 1:5:5) по методике 5.4.1. (5 ч, 70 °C) получали смесь, содержащую соединения **237**, **238** и **239** в соотношении80:8:12. После отгонки растворителя и возгонки (150 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.275 г смеси соединений **237**, **238** и **239** в соотношении40:25:35, возгонкой остатка при более высокой температуре (220 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.390 г (выход 50%) дикислоты **237**. Первую фракцию, полученную при возгонке нагревали (14 ч, 70 °C) с 0.5 мл SOCl₂ и 1 каплей ДМФА. Отгоняли SOCl₂, полученный остаток растворяли в 3 мл ЕtOH и нагревали 23 ч при 70 °C. Последующей хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – смесь CCl₄–CHCl₃, 1:1) выделяли 0.153 г смеси эфиров **240** и **241** в соотношении 40:60.

в. Из диола **145** (0.413 г, 1.34 ммоль), FSO₃H (0.294 г, 2.94 ммоль) и SbF₅ (0.640 г, 2.95 ммоль) (мольное соотношение, 1:2.2:2.2) и C₆F₆ (0.5 мл) по методике 5.4.1. (3 ч, 20 °C) получали смесь, содержащую соединения **236**, **237**, **243** и **244** в соотношении 7:7:75:11. Экстракт промывали 15 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃, сушили MgSO₄. После отгонки растворителя и возгонки (95 °C, 1 мм рт.ст.) получали 0.253 г (выход 59%) лактона **243**.

2,2,3,3,5,6,7,8-Октафтортетралин-1,4-дикарбоновая кислота (236), смесь изомеров А:В = 47:53. Спектр ЯМР ¹Н (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения **237**): 10.12 уш.с (СООН), 4.96 т.м ($J_{H,F}$ 13, CH). **Изомер А.** Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения **237**): 48.9 д.м (2F, $J_{A,B} \sim 260$, F_A -CF₂), 42.3 д.м (2F, $J_{A,B} \sim 260$, F_B -CF₂), 24.6 м (2F, F-5,8), 6.8 м (2F, F-6,7). **Изомер Б.** Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон- d_6), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения **237**): 47.8 д.м (2F, $J_{A,B}$ 259, F_A -CF₂), 40.2 д.м (2F, $J_{A,B}$ 259, F_B -CF₂), 25.7 м (2F, F-5,8), 7.1 м (2F, F-6,7).

Диметил 2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1,4-дикарбоксилат (288), смесь изомеров A:B = 45:55. Изомер А. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения 289): 4.53 м (2H, CH), 3.82 с (6H, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения 289): 46.9 д.м (2F, $J_{A,B} \sim 262$, F_A -CF₂), 40.2 д.м (2F, $J_{A,B} \sim 262$, F_B -CF₂), 23.3 м (2F, F-5,8), 8.4 м (2F, F-6,7). Изомер Б. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения 289): 4.53 м (2H, CH), 3.83 с (6H, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения 289): 4.53 м (2H, CH), 3.83 с (6H, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения 289): 4.53 м (2F, F-6,7). Изомер Б. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения 289): 4.53 м (2H, CH), 3.83 с (6H, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси изомеров и соединения 289): 4.53 м (2F, F-6,7). Масс-спектр, *m*/*z*: 392.0286 [*M*]⁺. С₁₄H₈F₈O₄. *M*_{Bb44}. 392.0289.

Перфторнафталин-1,4- дикарбоновая кислота (237). Белые кристаллы. Т.пл. 265-268 °С (с разложением). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 1720 (С=О), 1535, 1508, 1479, 1454 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 6.3 уш.с (СООН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 27.7 м (2F, F-2,3), 21.5 м (2F, F-5,8), 7.9 м (2F, F-6,7). Масс-спектр, *m/z*: 323.9854 [*M*]⁺. C₁₂H₂F₆O₄. *M*_{выч}. 323.9852.

Диметил перфторнафталин-1,4-дикарбоксилат (289). Белые кристаллы. Т.пл. 112.5-114 °C (гексан). ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2970 (СН), 1745 (С=О), 1531, 1512 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 4.03 с (СН₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 28.5 с (2F, F-2,3), 20.0 м (2F, F-5,8), 8.4 м (2F, F-6,7). Масс-спектр, *m/z*: 352.0168 [*M*]⁺. Найдено, %: С 48.11; Н 2.13; F 31.87. С₁₄Н₆F₆O₄. Вычислено, %: С 47.75; Н 1.72; F 32.37. *М*_{выч}. 352.0165.

Этил 2,3,4,5,6,7,8-гептафторнафталин-1-карбоксилат (240). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением 241): 4.51 к (2H, J_{CH_2,CH_3} 7, CH₂), 1.40 т (3H, J_{CH_2,CH_3} 7, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением 241): 30.5 м (1F, F-2), 25.6 д.м (1F, $J_{4,5}$ 60.3, F-4), 20.6 м (1F, F-8), 17.2 д.м (1F, $J_{5,4}$ 60.3, F-5), 9.0 м (1F, F-7), 7.5 м (1F, F-6), 6.0 м (1F, F-3). Масс-спектр, m/z: 326.0174 [M]⁺. C₁₃H₅F₇O₂. $M_{выч}$ 326.0172.

Этил 2,3, 5,6,7,8-гексафторнафталин-1-карбоксилат (241). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединением 240): 7.84 д.д.д (1Н, *J*_{H,F} 9.5, *J*_{H,F} 7.7, *J*_{H,F} 1, H-4), 4.51 к (2H, *J*_{CH₂,CH₃} 7, CH₂), 1.42 (t, 3H, *J*_{CH₂,CH₃} 7, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра

смеси с соединением **240**): 30.5 м (1F, F-3), 27.3 м (1F, F-2), 19.0 м (1F, F-8), 14.9 м (1F, F-5), 6.6 м (1F, F-7), 6.0 м (1F, F-7). Масс-спектр, *m/z*: 308.0269 [*M*]⁺. С₁₃Н₆F₆O₂. *M*_{выч}. 308.0267.

2,2,3,3,5,6,7,8-Октафтор-1,4-(эпоксиметано)тетралин-9-он (243). Белые кристаллы. Т.пл. 100.6-101.6 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2926 (СН), 1809 (С=О), 1512 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 6.74 м (1Н, Н-1), 5.42 м (1Н, Н-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 51.7 д.м (1F, *J*_{A,B} 241, F_A-CF₂), 50.7 д.м (1F, *J*_{A,B} 241, F_B-CF₂), 47.1 д.м (1F, *J*_{A,B} 247, F_A-CF₂), 40.1 д.м (1F, *J*_{A,B} 247, F_B-CF₂), 21.8 д.д.д (1F, F-8), 21.3 д.д.д (1F, F-5), 14.1 д.д.д (1F, F-6), 11.8 д.д.д (1F, F-7); *J*_{5,6} 20, *J*_{5,7} 5, *J*_{5,8} 16, *J*_{6,7} 18.5, *J*_{6,8} 6, *J*_{7,8} 20.5. Масс-спектр, *m/z*: 317.9921 [*M*]⁺. Найдено, %: С 41.95; Н 0.69; F 48.16. С₁₁F₈H₂O₂. Вычислено, %: С 41.53; Н 0.63; F 47.78. *M*_{Выч}. 317.9922.

5.4.6.8. Гидролиз 2,2,3,3,5,6,7,8-октафтор-1,4-(эпоксиметано)тетралин-9-она (243)

Смесь лактона **243** (0.140 г), 5% серной кислоты (5 мл) и Et₂O (5 мл) выдерживали 12 недель при 20 °C. Органический слой сушили MgSO₄, после отгонки растворителя получали 0.147 г (выход 99%) кислоты **244** в виде одного изомера.

4-Гидрокси-2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1-карбоновая кислота (244). Белые кристаллы. Т.пл. 150.1-151.8 °С. ИК спектр (КВг) v, см⁻¹: 2982 (СН), 1755 (С=О), 1524, 1489 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 5.95 уш.с (2Н, СООН и ОН), 5.43 т.д (1Н, *J*_{H,F} 8.5, *J*_{H,F} 4.5, H-4), 4.86 д.д.м (1Н, *J*_{H,F} 16, *J*_{H,F} 15, H-1). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: *б* 48.1 д.м (1F, *J*_{A,B} 263, F_A-CF₂), 46.9 д.м (1F, *J*_{A,B} 263, F_B-CF₂), 40.7 д.м (1F, *J*_{A,B} 264, F_A-CF₂), 29.3 д.м (1F, *J*_{A,B} 264, F_B-CF₂), 26.2 д.д.д.м (1F, F-8), 21.3 д.д.д.м (1F, F-5), 7.6 д.д.д (1F, F-7), 7.4 д.д.д.м (1F, F-6); *J*_{5,6} 20, *J*_{5,7} 3.7, *J*_{5,8} 12, *J*_{6,7} 20, *J*_{6,8} 3.8, *J*_{7,8} 19.8. Масс-спектр, *m/z*: 336.0023 [*M*]⁺. C₁₁H₄F₈O₃. *M*_{Bыч,} 336.0027.

5.4.7.Карбонилирование полифторированных бензоциклобутен-1-олов

5.4.7.1. Карбонилирование перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (245)

а. Из спирта 245 (0.72 г, 1.83 ммоль) и TfOH (1.99 г, 13.29 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (7 ч, 20 °C, экстракция CH_2Cl_2) получали смесь, содержащую кислоту 246 и эфир 247 (смесь диастереомеров, A:B = 60:40) в мольном соотношении 85:15 с общим содержанием в смеси продуктов ~90%. Отгоняли растворитель и возгоняли в вакууме (150°C, 3 мм.рт.ст.), перекристаллизовывали из гексана, получали 0.35 г (выход 45%) кислоты 246.

б. Из спирта 245 (0.29 г, 0.74 ммоль) и TfOH (0.77 г, 5.13 ммоль) (мольное соотношение, 1:7) по методике 5.4.1. (24 ч, 20 °C, экстракция CH_2Cl_2) получали смесь, содержащую соединения 246, 247 (смесь диастереомеров, A:B = 60:40) и 249 в мольном соотношении 81:14:5. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃. После отгонки растворителя получали 0.04 г вязкой массы, содержащей (ГХ-МС) 90% эфира 247. Водную часть подкисляли HCl до pH ~1 экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель, получали 0.18 смеси кислот 246 и 249 в соотношении 93:7, перекристаллизовывали из гексана, получали 0.145 г (выход 47%) кислоты 246.

в. Из спирта **245** (0.29 г, 0.74 ммоль), FSO₃H (0.31 г, 3.06 ммоль) и SbF₅ (0.66 г, 3.06 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (3 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂) получали смесь, содержащую соединения **248** и **249** в соотношении 72:28 с общим содержанием в смеси продуктов ~85%. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель, возгоняли в вакууме (100°C, 1 мм.рт.ст.), перекристаллизовывали из гексана, получали 0.10 г (выход 32%) соединения **248**.

Перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-карбоновая кислота (246). Белые кристаллы. Т.пл. 142-145°С (гексан). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 1734 (С=О), 1524, 1504, 1489 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 11.2 уш.с (СООН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 70.4 д.т.д (1F, F_B-2), 63.7 д.д.т (1F, F_A-2), 29.5 д.д.д.т (1F, F-6), 25.9 д.д.д.т (1F, F-3), 22.4 м (2F, F-*opmo*), 19.2 д.д.д (1F, F-5), 15.9 д.д.д (1F, F-4), 11.5 т.т (1F, F-*napa*), 1.2 м (2F, F-*mema*); *J_{napa,mema}* 21, *J_{napa,opmo}* 3.5, *J_{opmo,2A}* 11, *J_{opmo,2B}* 3, *J*_{2A,2B} 194, *J*_{2,3} 3.5, *J*_{3,4} 20, *J*_{3,5} 7.5, *J*_{3,6} 23, *J*_{4,5} 18, *J*_{4,6} 8, *J*_{5,6} 19. Масс-спектр, *m/z*: 421.9801 [*M*]⁺. Найдено, %: С 42.52; H 0.23; F 49.20. C₁₅HF₁₁O₂. Вычислено, %: С 42.68; H 0.24; F 49.50. *M*_{Выч.} 421.9795.

Перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ил перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1карбоксилат (247), смесь диастереомеров A:B = 60:40. Бесцветная вязкая жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 1740 (C=O). Диастереомер A: Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси диастереомеров): 71.1 д.м (1F, $J_{A,B}$ 194, F_A -CF₂), 67.1 д.м (1F, $J_{A,B}$ 196.5, F_A -CF₂), 63.5 д.м (1F, $J_{A,B}$ 194, F_A -CF₂), 60.0 д.м (1F, $J_{A,B}$ 196.5, F_A -CF₂), 37.0 м (1F, F-Ar), 28.7 м (1F, F-Ar), 26.7 м (1F, F-Ar), 26.4 м (1F, F-Ar), 22.8 м (4F, F-*opmo*), 21.2 м (1F, F-Ar), 19.7 м (1F, F-Ar), 19.6 м (1F, F-Ar), 16.5 м (1F, F-Ar), 14.0 т.т (1F, J 21, J 4.5, F-*napa*), 12.1 т.т (1F, *F*-*napa*, J 21, J 3.5), 1.9 м (2F, F-*mema*), 1.4 м (2F, F-*mema*). Масс-спектр, m/z: 798 [M]⁺. C₂₉F₂₂O₂. M_{BMP} 798. Диастереомер B: Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси диастереомеров): 71.3 д.м (1F, $J_{A,B}$ 194, F_A -CF₂), 66.7 д.м (1F, $J_{A,B}$ 196, F_A -CF₂), 63.4 д.м (1F, $J_{A,B}$ 194, F_A -CF₂), 60.3 д.м (1F, $J_{A,B}$ 196, F_A -CF₂), 37.6 м (1F, F-Ar), 1.5 м (2F, F-*mema*), 28.6 м (1F, F-Ar), 26.7 м (1F, F-Ar), 26.3 м (1F, F-Ar), 22.8 м (4F, F-*opmo*), 21.1 м (1F, F-Ar), 19.8 м (1F, F-Ar), 19.5 м (1F, F-Ar), 16.5 м (1F, F-Ar), 14.2 т.т (1F, J 21, J 4.5, F-*napa*), 12.2 т.т (1F, J 21, J 3.5, F-*napa*), 2.0 м (2F, F-*mema*). Масс-спектр, m/z: 798 [M]⁺. C₂₉F₂₂O₂. M_{BM4} . 798.

4-Пентафторфенил-3,3,5,6,7,8-гексафторизохроман-1-он (248). Белые кристаллы. Т.пл. 148.5-149.5°С (гексан). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 2966 (СН), 1794 (С=О), 1525, 1504 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 5.31 д (*J*_{H4,F(3A)} 6, H-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 100.2

д.д.т (1F, F_A-3), 87.7 д.т (1F, F_B -3), 31.4 д.д.д (1F, F-8), 22.1 д.д.д (1F, F-5), 21.4 м (2F, F-*opmo*), 20.8 д.д.д (1F, F-6), 12.8 т.т (1F, F-*napa*), 12.3 д.д.д (1F, F-7), 2.8 м. (2F, F-*mema*); *J_{napa,mema}* 21, *J_{napa,opmo}* 3.5, *J_{opmo,3A}* 2, *J_{opmo,3B}* 3, *J_{3A,3B}* 156.5, *J_{H4,F(3A)}* 6, *J_{5,6}* 21, *J_{5,7}* 4.5, *J_{5,8}* 13.5, *J_{6,7}* 20, *J_{6,8}* 12.5, *J_{7,8}* 20.5. Масс-спектр, *m/z*: 421.979 [*M*]⁺. Найдено, %: С 42.62; Н 0.55; F 49.91. С₁₅H₁F₁₁O₂. Вычислено, %: С 42.68; H 0.24; F 49.50. *M*_{выч.} 421.9795.

5.4.7.2. Карбонилирование 2,2,3,4,5,6-гексафторбензоциклобутен-1-ола (99)

а. Из спирта **99** (0.32 г,1.40 ммоль), FSO₃H (0.56 г, 5.59 ммоль) и SbF₅ (1.21 г, 5.59 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (6 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂ затем Et₂O) получали в эфирном экстракте 68 мг кислоты **30** и 0.28 г смеси, содержащий соединения **178**, **255** и **256** в мольном соотношении 88:9:3 с общим содержанием в смеси продуктов ~90% из CH₂Cl₂ экстракт. Последнею растворяли в CH₂Cl₂ промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃, отгоняли растворитель, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – смесь CHCl₃-CCl₄ 1:1), возгоняли в вакууме (95°C, 20 мм рт.ст.), получали 0.18 г соединения **178** (выход 50%).

б. Из спирта **99** (0.40 г, 1.75 ммоль), FSO₃H (0.36 г, 3.60 ммоль) и SbF₅ (0.78 г, 3.60 ммоль) (мольное соотношение, 1:2:2) по методике 5.4.1. (6 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂ затем Et₂O) получали в эфирном экстракте 64 мг кислоты **30** и CH₂Cl₂ экстракт, содержащий соединения **178**, **255** и **256** в мольном соотношении 73:19:8 с общим содержанием в смеси продуктов ~75%. Последний промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃, отгоняли растворитель, получали 0.27 г смеси содержащей ~60% соединения **178** наряду с неидентифицированными продуктами. Водную часть подкисляли HCl до pH ~1 экстрагировали Et₂O, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель, получали 92 мг смеси содержащей кислоты **255** и **256** в соотношении 68:32. К ней добавляли 0.5 мл SOCl₂ и одну каплю ДМФА, нагревали 14 ч при 75°C, затем SOCl₂ отгоняли в вакууме. Добавляли 1.5 мл EtOH и нагревали 10 ч при 70°C, затем отгоняли EtOH, добавили 5 мл воды и экстрагировали CH₂Cl₂, отгоняли растворитель, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – смесь CHCl₃-CCl₄ 1:1), после возгонки в вакууме (140°C, 1 мм рт.ст.) получали 41 мг смеси эфиров **257** и **258** в соотношении 70:30.

в. Повторяли эксперимент б. Промывали CCl₄ (10 мл) на фильтре смесь продуктов 178,
255 и 256 полученную после отгонки растворителя из CH₂Cl₂ экстракта, получали 17 мг кристаллов кислоты 255.

3,3,5,6,7,8-Гексафторизохроман-1-он (178). Белые кристаллы. Т.пл. 75.5-77.5°С. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 2949 (СН), 1772 (С=О), 1520, 1502 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 3.59 т (Н-4, *J*_{H4,F3} 9). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 9.7 д.д.д.т. (1F, F-7), 19.9 д.д.д (1F, F-6),

20.9 д.д.д.т (1F, F-5), 30.1 д.д.д (1F, F-8), 94.5 т (2F, F-3); *J*_{H4,F3} 9, *J*_{H4,F5} 1.5, *J*_{H4,F7} 1.5, *J*_{5,6} 21, *J*_{5,7} 3, *J*_{5,8} 14, *J*_{6,7} 20, *J*_{6,8} 12.5, *J*_{7,8} 20. Масс-спектр, *m/z*: 255.9955 [*M*]⁺. C₉H₂F₆O₂. *M*_{выч}. 255.9954.

1,2,3,4,5,6,7,8-Октафторантрацен-9-карбоновая кислота (255). Белые кристаллы. Т.пл. 231.5-234.5°С (с разложением). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 1724 (С=О), 1496, 1473 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 8.9 с (1Н, Н-10), 5.5 уш.с (1Н, СООН). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 20.9 м (2F), 14.9 м (2F), 8.7 м (2F), 7.3 м (2F). Масс-спектр, *m/z*: 365.9919 [*M*]⁺. C₁₅H₂F₈O₂. *М*_{Выч.} 365.9922.

2,3,3,4,5,6,8,9,10,11-Декафтор-2,3-дигидродибензо[*de,h*]хромен-7-карбоновая кислота (256). Спектр ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д. (из спектра смеси с соединеним 255): 6.93 д.д (*J*_{H2,F2} 50, *J*_{H2,F(3A)} 3, H-2). Спектр ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д. (из спектра смеси с соединеним 255): 72.6 д.м (1F, *J*_{3A,3B} 287, F_A-3), 45.4 д.д.д (1F, *J*_{3A,3B} 287, *J*_{3,B4} 41, *J*_{2,3B} 16, F_B-3), 36.7 д.м (1F, *J*_{3,B4} 41, F⁻4), 34.2 т.д (1F, *J* 14, *J*_{3,A6} 6, F-6), 22.4 т (1F, *J* 16), 22.0 т (1F, *J* 16), 20.8 д.д (1F, *J*_{H2,F2} 50, *J*_{2,3B} 16, F-2), 9.7 т (1F, *J* 16), 9.0 т (1F, *J* 16), 8.4 т (1F, *J* 16).

Этил 1,2,3,4,5,6,7,8-октафторантрацен-9-карбоксилата (257)И этил 2,3,3,4,5,6,8,9,10,11-декафтор-2,3-дигидродибензо[de,h]хромен-7-карбоксилата (258), смесь **257**: **258** = 70:30. Белые кристаллы. Кристаллы. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 1743 (С=О), 1495, 1475 (Φ AP). Соединение 257.Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра смеси с соединеним 258): 8.90 с (1H, H-10), 4.59 к (2H, J_{CH₃CH₂} 7, CH₂), 1.47 т (3H, J_{CH₃CH₂} 7, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), б, м.д. (из спектра смеси с соединеним 258): 19.7 м (2F), 14.2 м (2F), 9.1 м (2F), 7.5 м (2F). Масс-спектр, *m/z*: 394.0234 [*M*]⁺. С₁₇Н₆F₈O₂. *M*_{выч}. 394.0235. Соединение 258. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ , м.д. (из спектра с соединеним **257**): 6.31 д.д ($J_{H2,F2}$ 51, $J_{H2,F(3A)}$ 3, H-2), 4.57 к (2H, J_{CH₃CH₂} 7, CH₂), 1.45 т (3H, J_{CH₃CH₂} 7, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси с соединеним 257): 71.1 д (1F, J_{3A,3B} 287, F_A-3), 42.8 уш.д (1F, J_{3A,3B} 287, F_B-3), 36.7 д.м (1F, J_{3,B4} 41, F-4), 33.0 уш.с (1F, F-6), 21.8 т (1F, *J* 16), 21.0 т (1F, *J* 16), 20.3 д.д. (1F, *J*_{H2 F2} 51, *J*_{2 3B} 16, F-2), 10.3 т (1F, J 17), 9.0 т (1F, J 16), 8.7 т (1F, J 16). Масс-спектр, m/z: 472.0156 [M]⁺. С₁₉H₆F₁₀O₃. М_{выч.} 472.0152.

5.4.7.3. Карбонилирование 2-гидрокси-3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1-она (102)

Из спирта **102** (0.22 г, 1.07 ммоль), FSO₃H (0.40 г, 3.98 ммоль) и SbF₅ (0.86 г, 3.98 ммоль) (мольное соотношение, 1:3.8:3.8) по методике 5.4.1. (3.5 ч, 50 °C) получали смесь, содержащую соединения **30**, **176** и **177** в мольном соотношении 80:14:6 с общим содержанием в смеси продуктов ~75%. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃), получали 34 мг (выход 16%) соединения **176**.

1,2,3,4,7,8,9,10-Октафториндено[1,2-с]изохромен-5(11*H***)-он (176). Т.пл. 214-215°С (CH₂Cl₂). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 1753 (C=O), 1639 (C=C), 1516, 1493 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 4.08 с (H-11). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 30.9 д.д.д (1F, F-4), 20.0 д.д.д (1F, F-7), 19.5 д.д.д (1F, F-2), 17.4 д.д (1F, F-10), 16.7 д.д (1F, F-1), 8.9 д.д (1F, F-8), 8.8 д.д (1F, F-3), 7.7 д.д (1F, F-9);** *J***_{1,2} 20.5,** *J***_{1,4} 14.5,** *J***_{2,3} 20,** *J***_{2,4} 12.5,** *J***_{3,4} 19.5,** *J***_{7,8} 20.5,** *J***_{7,9} 2.5,** *J***_{7,10} 16.5,** *J***_{8,9} 18,** *J***_{9,10} 20. Масс-спектр,** *m/z***: 377.9920 [***M***]⁺. C₁₆H₂F₈O₂.** *M***_{выч.} 377.9922.**

5.4.7.4. Карбонилирование 3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1,2-ола (143)

Из диола 143 (0.25 г, 1.20 ммоль), FSO₃H (0.47 г, 4.71 ммоль) и SbF₅ (1.02 г, 4.71 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (2 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.26 г темноокрашенной смеси продуктов содержащей ~20% соединения 268 наряду с продуктами осмоления.

5.4.7.5. Карбонилирование 4,5,6,7-тетрафтор-За,7b-дигидробензо[3,4]циклобута-[1,2d][1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксида (269)

а. Из соединения **269** (0.25 г, 0.93 ммоль), FSO₃H (0.39 г, 3.89 ммоль) и SbF₅ (0.84 г, 3.89 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (1.5 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.22 г смеси содержащей ~80% соединения **268**. Хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – смесь CCl₄-ацетон 10:1), получали 0.12 г (выход 55%) соединения **268**.

б. Из соединения **269** (0.20 г, 0.74 ммоль), FSO₃H (0.29 г, 2.94 ммоль) и SbF₅ (0.64 г, 2.94 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (1.5 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.17 г смеси содержащей ~80% соединения **268**. Растворяли ее в 2 мл CH₂Cl₂, добавляли 0.3 г PCl₅, выдерживали 24 ч при 20°C, промывали насыщенным раствором NaHCO₃, отгоняли растворитель, получали смесь содержащую ~80% соединения **296**. Хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃, стабилизированный 0.5% EtOH) получили 0.12 г (выход 61%) соединения **297**.

(6-Формил-2,3,4,5-тетрафторфенил)уксусная кислота (268). Белые кристаллы. Т.пл. 93-94.5°С (CCl₄-гексан). ИК спектр (KBr), v, см⁻¹: 1714, 1699 (C=O), 1522, 1479 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров, **268:294** = 97:3): 10.35 с (1H, CHO), 8.3 уш.с (1H, COOH), 4.10 с (2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров, **268:294** = 97:3): 20.9 д.д (1F, F-2), 6.9 д.д (1F, F-4), 17.5 д.д.д (1F, F-3), 14.7 д.д.д (1F, F-5); *J*_{2,3} 21, *J*_{2,5}12, *J*_{3,4} 19.5, *J*_{3,5} 8, *J*_{4,5} 21. Масс-спектр, *m/z*: 236.0092 [*M*]⁺. С9H₄F₄O₃. *M*_{выч}. 236.0091.

1-Гидроки-5,6,7,8-тетрафторизохроман-3-он (294). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), б, м.д. (из спектра смеси таутомеров, **268:294** = 97:3): 6.73 с (1H, H-1), 3.90 д (1H, *J*_{4A,4B} 19, H_A-4), 3.73 д

(1H, *J*_{4A,4B} 19, H_B-4). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров, **268:294** = 97:3): 17.9 д.д (1F, F-5), 15.5 д.д.д (1F, F-8), 9.3 д.д.д (1F, F-6), 6.0 д.д (1F, F-7); *J*_{5,6} 20.5, *J*_{5,8} 14.5, *J*_{6,7} 20, *J*_{6,8} 3.5, *J*_{7,8} 21.

5,6,7,8-Тетрафтор-1-хлоризохроман-3-он (296). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 7.12 д.д (1H, H-1), 4.06 д (1H, H_A-4), 3.78 д.д.д.д.д (1H, H_B-4); *J*_{1,4B} 1, *J*_{H1,F8} 1, *J*_{4A,4B} 20, *J*_{H(4B),F8} 1, *J*_{H(4B),F7} 3, *J*_{H(4B),F6} 1. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 18.8 д.д.д (1F, F-5), 17.5 д.д.д.д.д (1F, F-8), 11.0 д.д.д.д (1F, F-6), 7.4 д.д.д.д (1F, F-7); *J*_{H1,F8} 1, *J*_{H(4B),F8} 1, *J*_{H(4B),F7} 3, *J*_{H(4B),F6} 1, *J*_{5,6} 20.5, *J*_{5,7} 3, *J*_{5,8} 14, *J*_{6,7} 19.5, *J*_{6,8} 5, *J*_{7,8} 21. Масс-спектр, *m/z*: 254 [*M*]⁺. С9H₃ClF₄O₂. *M*_{выч} 254.

5.4.7.6. Карбонилирование За-трифторметил-4,5,6,7-тетрафтор-3а,7bдигидробензо[3,4]циклобута[1,2-d][1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксида (270).

а. Из соединения **270** (0.20 г, 0.59 ммоль), FSO₃H (0.24 г, 2.37 ммоль) и SbF₅ (0.51 г, 2.37 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (2 ч, 20 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя и возгонки в вакууме (100°C, 1 мм рт.ст.), получали 0.17 г (выход 94%) кслоты **271** (смесь диастереомеров, A:B = 84:16).

б. Из соединения **270** (0.21 г, 0.62 ммоль), FSO₃H (0.24 г, 2.37 ммоль) и SbF₅ (0.51 г, 2.37 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (5 ч, 60-65 °C, экстракция CH₂Cl₂) после отгонки растворителя получали 0.17 г смеси, содержащей соединения **272** и **273** в соотношении 20:80 с общим содержанием в смеси продуктов ~70%. Хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – смесь CCl₄-CHCl₃-CF₃CO₂H 300:100:4), получали 76 мг (выход 45%) соединения **272**.

6. Из соединения **270** (0.30 г, 0.89 ммоль), FSO₃H (0.36 г, 3.57 ммоль) и SbF₅ (0.77 г, 3.57 ммоль) (мольное соотношение, 1:4:4) по методике 5.4.1. (8 ч, 65-70 °C, экстракция CH₂Cl₂) получали смесь, содержащую соединения **272** и **273** в соотношении 35:65 с общим содержанием в смеси продуктов ~70%. Экстракт промывали насыщенным водным раствором NaHCO₃. Водную часть подкисляли HCl до pH ~1 экстрагировали Et₂O, сушили MgSO₄, отгоняли

растворитель, возгоняли в вакууме (115°С, 1 мм рт.ст.), перекристаллизовывали из CCl₄, получали 45 мг (выход 17%) соединения **272**.

2-Трифторметил-2,3,4,5,6-пентафторбензоциклобутен-1-карбоновая кислота (271), смесь изомеров А:В = 84:16. Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка), v, см⁻¹: 1732 (С=О), 1524, 1485 (ФАР). **Изомер А.** Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃) (из спектра смеси изомеров), δ, м.д.: 9.63 уш.с (1H, COOH), 4.82 с (1F, H-1). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 81.2 д.д (3F, CF₃), 26.2 д.д.д.д.к (1F, F-3), 23.1 д.д.д (1F, F-6), 18.5 д.д.д.д (1F, F-5), 13.8 д.д.д.д.д (1F, F-4), -5.7 м. (1F, F-2); *J*_{CF₃,F2} 9.5, *J*_{CF₃,F3} 3, *J*_{H1,F2} 2, *J*_{2,3} 4, *J*_{2,4} 2, *J*_{2,5} 3.5, *J*_{3,4} 19.5, *J*_{3,5} 8, *J*_{3,6} 24, *J*_{4,5} 18, *J*_{4,6} 6, *J*_{5,6} 19.5. **Изомер В**. Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 9.63 уш.с (1H, COOH), 4.76 д (1F, *J*_{H1,F2} 8, H-1). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 9.63 уш.с (1H, COOH), 4.76 д (1F, *J*_{H1,F2} 8, H-1). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси изомеров): 84.3 д.д (3F, CF₃), 26.2 м (1F, F-3), 23.4 д.д.д (1F, F-6), 18.4 д.д.д.д (1F, F-5), 13.3 д.д.д.д.д. (1F, F-4), 7.4 м (1F, F-2); *J*_{CF₃,F2} 9, *J*_{CF₃,F3} 4, *J*_{H1,F2} 2, *J*_{2,4} 2, *J*_{2,5} 3.5, *J*_{3,4} 19.5, *J*_{3,5} 8, *J*_{3,6} 23.5, *J*_{4,5} 17.5, *J*_{4,6} 6, *J*_{5,6} 19. Масс-спектр, *m*/*z*: 305.9920 [*M*]⁺. C₁₀H₂F₈O₂. *M*_{выч}. 305.9922.

1-Трифторметил-4,5,6,7-тетрафториндан-2-он (273). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка), v, см⁻¹: 2960, 2924 (СН), 1782 (С=О), 1506 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (СDСl₃), δ, м.д.: 4.26 к (1H, *J*_{H1,CF3} 8.5, H-1,), 3.75 д (1H, *J*_{3A,3B} 23, H-3_A), 3.63 д.м (1H, *J*_{3A,3B} 23, H_B-3). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 95.2 д.д (3F, CF₃), 24.7 д.д.к.д (1F, F-7), 22.4 д.д.д.т (1F, F-4), 10.2 д.д.д.д.т. (1F, F-5), 7.6 д.д.д.т.д (1F, F-6); *J*_{H1,CF3}, *J*_{F7,CF3} 14, *J*_{H1,F5} 1.5, *J*_{H1,F6} 1, *J*_{H3,F4} 1.5, *J*_{H3,F5} 1, *J*_{H3,F6} 2, *J*_{4,5} 21, *J*_{4,6} 3, *J*_{4,7}16.5, *J*_{5,6} 19, *J*_{5,7} 5, *J*_{6,7} 20.5. Масс-спектр, *m/z*: 272.0070 [*M*]⁺. C₁₀H₃F₇O₁. *M*_{выч} 272.0067.

(6-Трифторацетил-2,3,4,5-тетрафтор)уксусная кислота (272). Белые кристаллы. Т.пл. 124.5-125.5°С (CCl₄). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 1730 (C=O), 1527, 1497 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CH₂Cl₂), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров **272**:**295** = 40:60): 3.86 с (2H, CH₂), 3.2 уш.с (OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CH₂Cl₂), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров **272**:**295** = 40:60): 85.8 д (3F, CF₃), 26.9 м (1F, F-5), 24.1 д.д (1F, F-2), 15.7 д.д.д (1F, F-3), 7.8 д.д (1F, F-4); *J*_{2,3} 20, *J*_{2,5} 11, *J*_{3,4} 21, *J*_{3,5} 7, *J*_{4,5} 21, *J*_{F5,CF3} 20. Масс-спектр, *m/z*: 236.0092 [*M*]⁺. С9H₄F₄O₃. *M*_{выч.} 236.0091.

1-Гидроки-1-трифторметил-5,6,7,8-тетрафторизохроман-3-он (**295**). Спектр ЯМР ¹Н (CH₂Cl₂), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров, **272:295** = 40:60): 3.94 д (1H, H_A-4, J_{4A,4B} 21), 3.62 д (1H, J_{4A,4B} 21, H_B-4,), 3.2 уш.с (OH). Спектр ЯМР ¹⁹F (CH₂Cl₂), δ, м.д. (из спектра смеси таутомеров, **272:295** = 40:60): 77.5 д (3F, CF₃), 27.6 д.д.к.д (1F, F-8), 20.5 д.д (1F, F-5), 12.5 д.д.д (1F, F-6), 8.1 д.д (1F, F-7); J_{5,6} 21, J_{5,8} 13, J_{6,7} 20, J_{6,8} 7.5, J_{7,8} 21, J_{F8,CF3} 10.

5.5. Реакции элиминирования HF из полифторированных карбоновых кислот и их метиловых эфиров

5.5.1. Реакция 3,3-бис(пентафторэтил)-2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1-карбоновой кислоты (213) с NEt₃

Кислоте **213** (185 мг, 0.37 ммоль) растворяли в в смеси 3 мл сухого CHCl₃ и 186 мг NEt₃. Раствор выдерживали 5 ч при 20 °C, промывали 5% соляной кислотой (2×10 мл) и сушили MgSO₄. После отгонки растворителя получали 0.170 г кислоты **214** (выход 95%).

Перфтор-1,1-диэтил-*1Н***-инден-3-карбоновая кислота (214).** Белые кристаллы. Т.пл. 120.2-121.3 °C (CHCl₃). ИК спектр (KBr) v, см⁻¹: 2929(CH), 1730(C=O), 1514, 1502 (ФАР). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 7.1 уш.с (СООН). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 81.1 д (6F, *J* 3.6, CF₃), 61.6 м (1F, F-2), 53.6 д.м (4F, *J*_{A,B} ~ 285, F_A-CF₂), 50.9 д.м (4F, *J*_{A,B} ~ 285, F_B-CF₂), 30.4 т.д.д.д. (1F, *J* 49, *J*_{7,6} 20.6, *J*_{7,4} 14.6, *J*_{7,5} 8.7, *J*_{7,2} 2, F-7), 26.1 д.д.д.д (1F, *J*_{4,5} 20.8, *J*_{4,7} 14.6, *J*_{4,2} 5.8, *J*_{4,6} 4, F-4), 15.7 д.д.д.д (1F, *J*_{5,4} 20.8, *J*_{5,6} 18.9, *J*_{5,7} 8.7, *J*_{5,2} 1.7, F-5), 9.9 д.д.д.д (1F, *J*_{6,7} 20.6, *J*_{6,5} 18.9, *J*_{6,2} 14.9, *J*_{6,4} 4, F-6). Масс-спектр, *m/z*: 485.9729 [*M*]⁺. Найдено, %: C 35.12; H 0.43; F 58.48. С₁₄H₁F₁₅O₂. Вычислено, %: C 34.59; H 0.21; F 58.62. *M*_{выч} 485.9732.

5.5.2. Реакция 2-пентафторфенил-3,3,3-трифторпропановой кислоты (205) с NEt₃

а. Кислоту **205** (50 мг, 0.17 ммоль) растворяли в смеси 0.5 мл сухого Et₂O и 55 мг NEt₃. Раствор выдерживали 14 дней при 20 °C, промывали 5% соляной кислотой (3 мл) и сушили MgSO₄. Смесь соединений в растворе содержала 20% исходной кислоты **205**, 75% этилбензола **278** и 3% стирола **279**.

б. Кислоту **205** (30 мг, 0.10 ммоль) растворяли в смеси сухого CHCl₃ (0.5 мл) и NEt₃ (50 мг). Раствор выдерживали 27 ч при 55 °C, промывали 5 мл 5% соляной кислоты и сушили MgSO₄. Смесь соединений в растворе содержала 17% исходной кислоты **205**, 34% этилбензола **278** и 35% стирола **279**.

5.5.3. Реакция 2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1,4-дикарбоновой кислоты (236) с NEt₃

Смесь кислот **236** и **237** в соотношении 60:40 (50 мг), полученную в эксперименте аналогичном 5.4.6.7. растворяли в смеси сухого Et_2O (5 мл) и NEt₃ (0.5 г). Раствор выдерживали 20 ч при 20 °C по ЯМР ¹⁹F в спектре отсутствовали сигналы алифатических атомов фтора, дополнительная выдержка в течение 24 ч не приводила к изменениям в спектре. Раствор промывали 5 мл 5% соляной кислотой, смеси соединений в нем содержала продукты **237**, **239** и **280** в соотношении 44:24:32 отгоняли Et_2O добавляли 5 мл CH₂Cl₂ промывали 15 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃ и сушили MgSO₄, отгоняли растворитель получали 10

мг нафталина **280**. Водный слой подкисляли HCl (до pH<1), экстрагировали Et₂O, сушили MgSO₄, после отгонки растворителя получали 30 мг смеси кислот **237** и **239** в соотношении 60:40.

2,3,5,6,7,8-Гексафторнафталин (280). Бесцветная жидкость. ЯМР ¹Н (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: δ 7.78 т (*J* 9, H-1,4). ЯМР ¹⁹F (ацетон-*d*₆), δ, м.д.: 29.7 м (2F, F-2,3), 13.5 м (2F, F-5,8), 4.4 м (2F, F-6,7). Масс-спектр, *m/z*: 234.9976 [*M*−H]⁺. С₁₀H₁F₆. (*M*−H) выч. 234.9977.

5.5.4. Синтез метил 2,2,3,3,4,5,6,7-октафториндан-1-карбоксилата (282) и его реакции с NEt₃ и K₂CO₃

а. Смесь кислоты **21** (1.258 г, 4.11 ммоль), МеОН (15 мл) и 96% H₂SO₄ (3 мл) нагревали 11.5 ч при 70 °C в запаянной ампуле, затем разбавляли 100 мл воды и экстрагировалић CH₂Cl₂, сушилиMgSO₄. после перегонки в вакууме (6 мм рт.ст., t бани 120–130°C) получали 1.144 г эфира **282** (выход 87%).

б. Эфир 282 (0.492 г, 1.55 ммоль) растворяли в смеси 10 мл сухого CHCl₃ и 1 мл NEt₃.
Раствор выдерживали 15 мин при 20 °C, промывали 30 мл 5% соляной кислоты и сушили MgSO₄. После отгонки растворителя получали смесь соединений, содержащую 65% 283 и 15%
282, которые не удается разделить хроматографически.

в. Эфир **282** (72 мг, 0.225 ммоль) растворяли в смеси 1.5 мл сухого CHCl₃ и 0.15 мл NEt₃. Раствор выдерживали 1 ч при 20 °C, промывали 30 мл 5% соляной кислоты и сушили MgSO₄. Смесь соединений в растворе содержала 65% **283** и 15% **282**.

г. Эфир **282** (0.292 г, 0.91 ммоль) растворяли в 5 мл сухого CHCl₃ и перемешивали с K₂CO₃ (0.750 г) 26 ч при 20 °C. Отфильтровывали осадок, смесь соединений в растворе содержал >90% эфир **283** в отсутствие исходного соединения. Хроматографией на колонке с силикагелем (элюент – CHCl₃) получали 0.129 г (выход 47%) эфира **283**.

Метил 2,2,3,3,4,5,6,7-октафториндан-1-карбоксилат (282). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2964 (СН), 1759 (С=О), 1520 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (СDСl₃), δ, м.д.: 4.55 д.д (1H, $J_{H,F(A2)}$ 14, $J_{H,F(B2)}$ 6.6, H-1), 3.86 с (3H, CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 56.2 д.м (1F, $J_{A3,B3}$ 259, F_A-3), 53.2 д.м (1F, $J_{A3,B3}$ 259, F_B-3), 50.4 д.д.д.д (1F, $J_{A2,B2}$ 241, $J_{F(A2),H}$ 14, J 3.6, J 2.2, F_A-2), 42.5 д.д.д.д (1F, $J_{A2,B2}$ 241, $J_{F(B2),H}$ 6.6, J 4.5, J 2.9, F_B-2), 23.9 д.д.д (1F, $J_{7,6}$ 20.4, $J_{7,4}$ 16.8, $J_{7,5}$ 5.4, F-7), 22.1 д.д.д.т (1F, $J_{4,5}$ 20.4, $J_{4,7}$ 16.8, $J_{4.6}$ 7.2, J 6.8, F-4), 16.6 д.д.д.м (1F, $J_{6,7}$ 20.4, $J_{6,5}$ 18.8, $J_{6,4}$ 7.2, F-6), 12.4 д.д.д.м (1F, $J_{5,4}$ 20.4, $J_{5,6}$ 18.8, $J_{4.6}$ 7.2, F-5). Масс-спектр, m/z: 320.0087 [M]⁺. С₁₁Н₄F₈O₂. $M_{\text{Выч.}}$ 320.0078.

Метил перфтор-1Н-инден-3-карбоксилат (283). Бесцветная жидкость. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2964 (CH), 1749 (C=O), 1516, 1497 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 3.93 с (CH₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 42.3 т.д.д.д.д (1F, F-2), 37.7 д.д.м (2F, F-1), 26.5

д.д.д.д.т (1F, F-4), 22.9 д.д.д.т.д (1F, F-7), 16.0 д.д.д.д (1F, J F-5), 9.2 д.д.д.д (1F, F-6); J_{2,1} 14.4, J_{2,6} 14.4, J_{2,4} 7.2, J_{2,5} 2.6, J_{2,7} 2.6, J_{1,7} 4.4, J_{4,5} 19.4, J_{4,7} 14.8, J_{4,6} 4.4, J_{4,1} 2, J_{7,5} 7.3, J_{5,6} 17.9, J_{6,7} 21.1. Масс-спектр, *m/z*: 300.0014 [*M*]⁺. C₁₁H₃F₇O₂. *M*_{выч.} 300.0016.

5.5.5. Синтез метил 2-пентафторфенил-3,3,3-трифторпропионата (281) и его реакции с NEt₃ и K₂CO₃

а. Смесь кислоты **205** (1.170 г, 3.98 ммоль), МеОН (14 мл) и 96% H₂SO₄ (2.9 мл) нагревали 16 ч при 70 °C в запаянной ампуле, затем разбавляли 150 мл воды и экстрагировали CH₂Cl₂, помывали 20 мл насыщенного водного раствора NaHCO₃ и сушили MgSO₄. После отгонки растворителя получали 1.100 г эфира **281** (выход 90%).

б. Эфир 281 (55 мг, 0.18 ммоль) растворяли в смеси 0.5 мл сухого CHCl₃ и NEt₃ (36 мг, 0.36 ммоль). Раствор выдерживали 5 дней при 20 °C, промывали 1.5 мл 5% соляной кислоты и сушили MgSO₄. Смесь соединений в растворе содержала (ГХ–МС) 87% исходного эфира 281 и 6% эфира 285 наряду с неидентифицированными примесями (М = 340–604).

в. Эфир **281** (27 мг, 0.088 ммоль) растворяли в 0.6 мл сухого CHCl₃ и перемешивали с K₂CO₃ (90 мг) 20 ч при 20 °C. Смесь соединений в растворе содержала 97% исходного соединения и 2% эфира **284**. Смесь нагревали 7 ч при 55 °C, промывали 5 мл 5% соляной кислоты и сушили MgSO₄. Смесь соединений в растворе содержала (ГХ–МС) 12% исходного эфира **281**, 13% эфира **284** и 72% эфира **285** наряду с неидентифицированными примесями (М = 564).

Метил 2-пентафторфенил-3,3,3-трифторпропионат (281). Белые кристаллы. Т.пл. 42.5-43.5 °C. ИК спектр (пленка) v, см⁻¹: 2962 (СН), 1770 (С=О), 1527, 1510 (ФАР). Спектр ЯМР ¹Н (CDCl₃), δ, м.д.: 4.71 к (1Н, *J*_{H,CF₃} 8, СН), 3.84 с (3H, СН₃). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д.: 94.9 д.т (3F, *J*_{CF₃,H 8, *J*_{CF₃,Fopmo 8, CF₃), 22.4 м (2F, F-opmo), 11.1 т.т (1F, *J*_{napa,Mema} 21, *J*_{napa,opmo} 3, F*napa*), 1.4 м (2F, F-*mema*). Масс-спектр, *m/z*: 308.0064 [*M*]⁺. С₁₀Н₄F₈O₂. *M*_{выч.} 308.0078.}}

Метил перфтор-2-фенилакрилат (284), в смеси с эфирами **281** и **285**. Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ, м.д. (из спектра смеси продуктов): 100.1 д.т (1F, F_A-3), 99.1 д.т (1F, F_B-3), 23.8 м (2F, F-*opmo*), 10.1 т.т (1F, F-*napa*), 0.4 м (2F, F-*mema*); *J*_{3A,3B} 29.7, *J*_{3A,opmo} 1.7, *J*_{3B,opmo} 6.2, *J*_{napa,mema} 21, *J*_{napa,opmo} 2.5. Масс-спектр, *m/z*: 288 [*M*]⁺. C₁₀H₃F₇O₂. *M*_{выч} 288.

Выводы

1. Впервые осуществлено кислотно-катализируемое карбонилирование полифторированных алкилароматических одно- и двухатомных спиртов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, с различным строением алифатического фрагмента. Выявлены основные закономерности процесса.

2. Установлено, что карбонилирование полифторированных одноатомных спиртов (Ar_FCH₂OH, (Ar_F)₂CHOH, Ar_FCH(OH)CF₂R, (Ar_F)₂C(OH)CF₂R, где Ar_F – пентафторфенильная группа или тетрафторфенил с полифторалкильным заместителем, в том числе как фрагмент остова бензоциклобутена, индана и тетралина) протекает в присутствии таких суперкислот как FSO₃H-SbF₅, TfOH-SbF₅ или TfOH при атмосферном давлении CO и приводит к их превращению в α -арилкарбоновые кислоты с полной конверсией для первичных и вторичных спиртов, в случае третичных спиртов полная конверсия не достигается.

3. Показано, что при карбонилировании полифторированных алкилароматических диолов с *орто*-расположенными гидроксиалкильными группами в присутствии FSO₃H-SbF₅ и TfOH-SbF₅ происходит присоединение одной молекулы CO с образованием лактонов. В аналогичной реакции (гидроксиметил)тетрафторфенилметанолов с *мета-* и *пара-*расположенными гидроксиметильными группами, а также 2,2,4,5,6,7-гексафториндан-1,3-диола происходит присоединение двух молекул CO с образованием дикарбоновых кислот, а в случае 2,2,3,3,5,6,7,8-октафтортетралин-1,4-диола, в зависимости от количества суперкислоты, может быть получен лактон или дикарбоновая кислота.

4. Найдено, что при карбонилировании вторичных полифторированных 1-арилалкан-1олов, содержащих атомы фтора в β -положении к гидроксильной группе, в присутствии FSO₃H-SbF₅, TfOH-SbF₅ присоединение CO может сопровождаться частичным или полным элиминированием HF с образованием α , β -непредельных карбоновых или аренкарбоновых кислот. Отщеплению HF способствует образование ароматического фрагмента или наличие при возникающей двойной связи перфторалкильной группы вместо атома фтора, а также повышение температуры реакции и увеличение количества суперкислоты.

5. Установлено, что карбонилирование в присутствии FSO₃H-SbF₅, TfOH-SbF₅ полифторированных алкилароматических спиртов, содержащих CF₂-фрагмент (в том числе CF₃-группу), присоединенный к ароматическому циклу, может сопровождаться замещением атомов фтора CF₂-фрагмента на кислородсодержащую функцию с образованием кетокарбоновых (или дикарбоновых) кислот, а в случае карбонилирования перфтор-1-фенилтетралин-1-ола – лактонного цикла.

6. Показано, что взаимодействие полифторированных бензоциклобутен-1-олов, а также циклических сульфоэфиров бензоциклобутен-1,2-диолов – 4,5,6,7-тетрафтор-3а,7b-

дигидробензо[3,4]циклобута[1,2-d][1,3,2]диоксатиол-2,2-диоксидов, с СО в присутствии FSO₃H-SbF₅ может сопровождаться раскрытием четырехчленного цикла субстрата и другими скелетными превращениями.

7. Предложен метод синтеза полифторированных бензоциклоалкенолов и бензоциклоалкендиолов, содержащих ОН-группы в бензильных положениях, восстановлением с помощью LiBH₄ в диэтиловом эфире моно- и дикарбонильных производных перфтор- и полифторбензоциклоалкенов ряда бензоциклобутена, индана и тетралина. Восстановление 2,2-R,R'-3,4,5,6-тетрафторбензоциклобутен-1-онов сопровождается частичным (R, R' = CF₃, F; C₆F₅, OH) или полным (R, R' = CF₃, C₂F₅) раскрытием четырехчленного цикла.

Список сокращений и условных обозначений

AIBN	– азобисизобутиронитрил
All	— аллил
BINAP	- 2,2'-бис-(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
Bn	– бензил
Boc	– трет-бутоксикарбонил
dba	– дибензилиденацетон
DMA	– диметилацетамид
DMAP	– 4-диметиламинопиридин
DMF	– диметилформамид
DMSO	– диметилсульфоксид
DPEPhos	 – бис[(2-дифенилфосфино)фениловый] эфир
DPPF	– бис-(дифенилфосфино)ферроцен
DPPP	– 1,2-бис-(дифенилфосфино)пропан
dtbpy	- 4,4'-ди- <i>трет</i> -бутил-2,2'-бипиридил
glyme	– диметоксиэтан
Hal	– галоген
nbd	– норборнадиен
NMP	– N-метилпирролидин-2-он
PCp ₃	– трициклопентилфосфин
PCy ₃	– трициклогексилфосфин
рру	– 2-фенилпиридин
TBAB	– бромид тетрабутиламмония
TBAI	– йодид тетра-н-бутиламмония
TEAC	– хлорид тетраэтиламмония
THF	– тетрагидрофуран
TMEDA	– тетраметилэтилендиамин
TMS	– триметилсилил
SPhos	– дициклогексил(2',6'-диметокси[1,1'-бифенил]-2-ил)фосфин
Xantphos	– (9,9-Диметил-9 <i>Н</i> -ксантен-4,5-диил)бис(дифенилфосфан)
ΦΑΡ	– фторированное ароматическое кольцо
TfOH	– трифторметансульфоновая кислота

Список литературы

Zhu C., Wang L., Zhu Y., Guo Z. Z., Liu P., Hu Z., Szewczyk J. W., Kang L., Chicchi G., Ehrhardt A., Woods A., Seo T., Woods M., Heek M. V., Dingley K. H., Pang J, Salituro G. M., Powell J., Terebetski J. L., Hornak V., Campeau L., Orr R. K., Ujjainwalla F., Miller M., Stamford A., Wood H. B., Kowalski T., Nargund R. P., Edmondson S. D. Discovery of phenyl acetamides as potent and selective GPR119 agonists // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2017. – V. 27. – N. 5. – P. 1124-1128.

2. Ye S., Yoshida S., Fröhlich R., Haufe G., Kirk K. L. Fluorinated phenylcyclopropylamines. Part 4: Effects of aryl substituents and stereochemistry on the inhibition of monoamine oxidases by 1-aryl-2-fluoro-cyclopropylamines // Bioorg. Med. Chem. – 2005. – V. 13. – N. 7. – P. 2489-2499.

3. Yan S. J., Huang C., Zeng X. H., Huang R., Lin J. Solvent-free, microwave assisted synthesis of polyhalo heterocyclic ketene aminals as novel anti-cancer agents // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2010. – V. 20. – N. 1. – P. 48-51.

4. Yamauchi Y., Hara S., Senboku H. Synthesis of 2-aryl-3,3,3-trifluoropropanoic acids using electrochemical carboxylation of (1-bromo-2, 2, 2-trifluoroethyl) arenes and its application to the synthesis of β , β , β -trifluorinated non-steroidal anti-inflammatory drugs // Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – N. 2. – P. 473-479.

5. Su H., Xie Y., Liu W.-B., You S.-L. Methyl-monofluorination of ibuprofen selectively increases its inhibitory activity toward cyclooxygenase-1 leading to enhanced analgesic activity and reduced gastric damage in vivo // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – V. 21. – N. 12. – P. 3578-3582.

6. Nguyen J.-T., Kato K., Kumada H.-O., Hidaka K., Kimura T., Kiso Y. Maintaining potent HTLV-I protease inhibition without the P3-cap moiety in small tetrapeptidic inhibitors // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – V. 21. – N. 6. – P. 1832-1837.

McNaughton-Smith G. A., Burns J. F., Stocker J. W., Rigdon G. C., Creech C., Arrington S., Shelton T., Franceschi L. D. Novel inhibitors of the Gardos channel for the treatment of sickle cell disease // J. Med. Chem. - 2008. - V. 51. - N. 4. - P. 976-982.

8. Daśko M., Przybyłowska M., Rachon J., Masłyk M., Kubiński K., Misiak M., Składanowski A., Demkowicz S. Synthesis and biological evaluation of fluorinated N-benzoyl and N-phenylacetoyl derivatives of 3-(4-aminophenyl)-coumarin-7-O-sulfamate as steroid sulfatase inhibitors // Eur. J. Med. Chem. – 2017. – V. 128. – P. 79-87.

9. Zhang L.-S., Wang J., Chen J.-C., Tao Y.-M., Wang Y.-H., Xu X.-J., Chen J., Xu Y.-G., Xi T., Hu X.-W., Wang Y.-.J., Liu J.-G. Novel κ -opioid receptor agonist MB-1C-OH produces potent analgesia with less depression and sedation // Acta Pharmacol. Sin. – 2015. – V. 36. – N. 5. – P. 565-571.

10. Kiyoi T., Reid M., Francis S., Davies K., Laats S., McArthur D., Easson A.-M., Kiyoi Y., Tarver G., Caulfield W., Gibson K., Wishart G., Morrison A. J., Adam J. M., Ray P. Synthesis of hexahydro[2]benzopyrano[3,4-*c*]pyrroles as serotonin 5-HT_{2C} receptor agonists via intramolecular

hetero Diels-Alder reactions // Tetrahedron Lett. - 2011. - V. 52. - N. 27. - P. 3413-3416.

11. Guo T., Gan Z., Chen J., Wang D., He L., Song Q., Xu Y. Design, synthesis and biological evaluation of novel tetrahydroisoquinoline quaternary derivatives as peripheral κ -opioid receptor agonists // Bioorg. Med. Chem. – 2016. – V. 24. – N. 13. – P. 2964-2970.

12. Fujibayashi K., Sakamoto K., Watanabe M., Iizuka Y. Pharmacological properties of R-84760, a novel κ-opioid receptor agonist // Eur. J. Pharmacol. – 1994. – V. 261. – N. 1-2. – P. 133-140.

13. Bachar S. C., Nahar L., Sarker S. D. Synthesis and structure-activity-relationships of indan acid derivatives as analgesic and anti-inflammatory agents // Rev. J. Chem. – 2016. – V. 6. – P. 125-138.

 Stoll I., Brockhinke R., Brockhinke A., Böttcher M., Koop T., Stammler H.-G., Neumann B., Niemeyer A., Hütten A., Mattay J. 2-Aminopyrimidine-Silver (I) Based Hybrid Organic Polymers: Self-Assembly and Phase Transitions of a Novel Class of Electronic Material // Chem. Mater. – 2010.
 V. 22. – N. 16. – P. 4749-4755.

15. Li J., Zhang G., Holm D. M., Jacobs I. E., Yin B., Stroeve P., Mascal M., Moulé A. J. Introducing solubility control for improved organic p-type dopants // Chem. Mater. – 2015. – V. 27. – N. 16. – P. 5765-5774.

16. Belousov Y. A., Kiskin M. A., Sidoruk A. V., Varaksina E. A., Shmelev M. A., Gogoleva N. V., Taydakov I. V., Eremenko I. L. Monometallic Ln^{3+} and heterometallic Ln^{3+} –Cd²⁺ complexes based on pentafluorophenylacetic acid: efficient control of dimension and luminescent properties // Aust. J. Chem. – 2022. – V. 75. – N. 9. – P. 572-580.

17. Im J., Sterner E. S., Swager T. M. Integrated gas sensing system of SWCNT and cellulose polymer concentrator for benzene, toluene, and xylenes // Sensors. – 2016. – V. 16. – N. 2. – P. 183.

18. Talloj S. K., Cheng B., Weng J.-P., Lin H.-C. Glucosamine-based supramolecular nanotubes for human mesenchymal cell therapy // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – V. 10. – N. 17. – P. 15079-15087.

19. Hsu S.-M., Wu F.-Y., Lai T.-S., Lin Y.-C., Lin H.-C. Self-assembly and hydrogelation from multicomponent coassembly of pentafluorobenzyl-phenylalanine and pentafluorobenzyl-diphenylalanine // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – N. 29. – P. 22943-22946.

20. Liu J., Yang J., Ferretti F., Jackstell R., Beller M. Pd catalyzed selective carbonylation of gemdifluoroalkenes: a practical synthesis of difluoromethylated esters // Angew. Chem. – 2019. – V. 131. – N. 14. – P. 4738-4742.

21. Allmendinger T., Angst C., Karfunkel H. Fluorinated allylic alcohols as building blocks // J. Fluorine Chem. – 1995. – V. 72. – N. 2. – P. 247-253.

22. Inokuchi, E., Narumi, T., Niida, A., Kobayashi, K., Tomita, K., Oishi, S., Ohno H, Fujii, N. Efficient synthesis of trifluoromethyl and related trisubstituted alkene dipeptide isosteres by palladium-catalyzed carbonylation of amino acid derived allylic carbonates // J. Org. Chem. – 2008. –

V. 55. - N. 35. - P. 10396-10400.

Zhyhadlo Y. Y., Gaidai A. V., Levandovskiy I. A., Bezdudny A. V., Rassukana Y. V. Facile synthesis of 3-(trifluoromethyl)adamantane derivatives // J. Fluorine Chem. – 2017. – V. 201. – P. 11-14.

24. Назарова М. П., Морозов В. А., Подхалюзин А. Т. Реакционная способность (фторалкил)адамантанов и их производных. III. Синтез (фторалкил)адамантанкарбоновых кислот // Журн. орган. химии. – 1983. – Т. 19. – №. 3. – С. 565-571.

25. Kreimerman, S., Ryu, I., Minakata, S., Komatsu, M. Lactone synthesis based on atom transfer carbonylation // Org. Lett. – 2000. – V. 2. – N. 3. – P. 389–391.

26. Urata H., Kosukegawa, O., Ishii, Y., Yugari, H., Fuchikami, T. Carbonylation of 1-perfluoroalkylsubstituted 2-iodoalkanes catalyzed by transition-metal complexes // Tetrahedron Lett. – 1989. – V. 30. – N. 33. – P. 4403–4406.

27. Urata, H., Kinoshita, Y., Asanuma, T., Kosukegawa, O., Fuchikami, T. A Facile Synthesis of .alpha.,.omega.-Dicarboxylic Acids Containing Perfluoroalkylene Groups. // J. Org. Chem. – 1991.
– V. 56. – N. 16. – P. 4996–4999.

28. Urata H., Ishii, Y., Fuchikami T. Palladium-catalyzed double carbonylation of alkyl iodides bearing perfluoroalkyl group // Tetrahedron Lett. – 1989. – V. 30. – N. 33. – P. 4407–4410.

29. Ai H. J., Wang H., Li C. L., Wu X. F. Rhodium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Alkyl Halides with Phenols under Low CO Pressure // ACS Catal. – 2020. – V. 10. – N 9. – P. 5147-5152.

30. Ai H. J., Rabeah J., Bruckner A., Wu X. F. Rhodium-catalyzed carbonylative coupling of alkyl halides with thiols: a radical process faster than easier nucleophilic substitution // Chem. Commun. – 2021. – V. 57. – N. 12. – P. 1466-1469.

31. Ai H. J., Yuan Y., Wu X. F. Ruthenium pincer complex-catalyzed heterocycle compatible alkoxycarbonylation of alkyl iodides: substrate keeps the catalyst active // Chem Sci. – 2022. – V. 13. – N. 8. – P. 2481-2486.

32. Fusano A., Sumino S., Fukuyama T., Ryu I. Vicinal C-functionalization of alkenes. Pd/light-induced multicomponent coupling reactions leading to functionalized esters and lactones // Org. Lett. – 2011. – V. 13. – N. 8. – P. 2114-2117.

33. Zhang Y., Geng H. Q., Wu X. F. Palladium-Catalyzed Carbonylative Four-Component Synthesis of β-Perfluoroalkyl Amides // Chem. Eur. J. – 2021. – V. 27. – N. 70. – P. 17682-17687.

34. Lapidus A. L., Eliseev O. L., Bondarenko T. N., Sizan O. E., Ostapenko A. G., Beletskaya I. P. Synthesis of β -Keto Esters by Carbonylation of Halomethylketones // Synthesis. – 2002. – V. 03. – P. 0317–0319.

35. Takahashi Y., Yoneda. N., Nagai H. Carboxylation of alcohols with carbon monoxide supersaturated in strong acid. Facile synthesis of 2, 2-bis(4-halophenyl)acetic, -propionic, and related
acids // Chem. Lett. - 1985. - V. 14. - N. 11. - P. 1733-1734.

36. Li Y., Wang Z., Wu X. F. A sustainable procedure toward alkyl arylacetates: palladium-catalysed direct carbonylation of benzyl alcohols in organic carbonates // Green Chem. – 2018. – V. 20. – N. 5. – P. 969-972.

37. Xu J. X., Wu X. F. Palladium-Catalyzed Decarboxylative Carbonylative Transformation of Benzyl Aryl Carbonates: Direct Synthesis of Aryl 2-Arylacetates // Org. Lett. – 2018. – V. 20. –N. 18. – P. 5938-5941.

38. Grunberg M. F., Goossen L. J. Synthesis of arylacetates from benzylic alcohols and oxalate esters through decarboxylative coupling // Chem. Eur. J. -2013 - V. 19 - N. 23 - P. 7334-7337.

39. Fu M. C., Shang R., Cheng W. M., Fu Y. Efficient Pd-Catalyzed regio- and stereoselective carboxylation of allylic alcohols with formic acid // Chem. Eur. J. – 2017. – V. 23. – N. 37. – P. 8818-8822.

40. Olah G. A., Germain A., Lin H. C. Stable carbocations. Stable carbocations. CLXXXIII. Haloacetylium ions // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – V. 97. – N. 19. – P. 5481-5488.

41. Бардин В.В., Фурин Г.Г., Якобсон Г.Г. Ароматические фторпроизводные XCVIII. Гептафторфенилуксусная кислота. Получение и некоторые свойства // Журн. орган. химии. – 1984. – Т. 20 – №. 3. – С. 567–573.

42. Zonov Y. V., Karpov V. M., Mezhenkova T. V., Platonov V. E. Carbonylation of polyfluorinated indans, tetralins and perfluoro-2,3-dihydrobenzofuran under the action of CO/SbF_5 // J. Fluorine Chem. – 2018. – V. 214. – P. 24-34.

43. Zonov Y. V., Karpov V. M., Platonov V. E. The first carbonylation of perfluoroorganic compounds: The reactions of perfluorobenzocyclobutene and its perfluoroalkyl and pentafluorophenyl derivatives with CO in SbF₅ medium // J. Fluorine Chem. -2014. - V. 162. - P. 71-77.

44. Зонов Я. В., Карпов В. М., Меженкова Т. В. Карбонилирование полифторбензоциклобутенонов в среде SbF₅ // Журн. орган. химии. – 2019. – Т. 55. – №. 8. – С. 1193-1202.

45. Zonov Y. V., Karpov V. M., Mezhenkova T. V., Rybalova T. V., Gatilov Y. V., Platonov V. E. Transformations of perfluorinated 1,2-dialkyl-, 1,1- and 1,2-alkylphenylbenzocyclobutenes to indan-2-one and isochromene derivatives under the action of CO/SbF₅ // J. Fluorine Chem. – 2016. – V. 188. – P. 117-125.

46. Zucchi C., Pályi G., Galamb V., Sámpár-Szerencsés E., Markó L., Li P., Alper H. Cobalt-catalyzed carbonylation of benzyl halides using polyethylene glycols as phase-transfer catalysts // Organometallics. – 1996. – V. 15. – N. 14. – P. 3222-3231.

47. She M. Y., Xiao D. W., Yin B., Yang Z., Liu P., Li J. L., Shi Z. An efficiently cobalt-catalyzed carbonylative approach to phenylacetic acid derivatives // Tetrahedron. – 2013. – V. 69. – N. 35. – P.

7264-7268.

48. Pat. CN109320413A. Preparation method of phenylacetic acid type compound / Wang H., He C.
H., Xu X. M. – 12.02.2019. – Jiangsu Lianhua Technology Co., Ltd – 15 pp.

49. Li H., Zhang Y., Liu D., Liu X. An improved method for the synthesis of phenylacetic acid derivatives via carbonylation // J. Chem. Res. – 2019. – V. 43. – N. 11-12. – C. 548-552.

50. Pat. WO2019142053A2. Therapeutic inhibitory compounds / Mcdonald A., Qian S. – 25.07.2019.
Lifesci Pharmaceuticals INC (US) – 183 pp.

51. Pat. US8669381B2. Chromone inhibitors of S-nitrosoglutathione reductase / Sun X. C., Qiu J., Wasley J. – 11.05.2014. - N30 Pharmaceutical, INC., Boulder, CO (US) – 26 pp.

52. Wu X.F., Wu L., Jackstell R., Neumann H., Beller M. A general palladium-catalyzed carbonylative synthesis of chromenones from salicylic aldehydes and benzyl chlorides // Chem. Eur. J. – 2013. – V. 19. – N. 37. – P. 12245-12248.

53. Wang L., Neumann H., Beller M. A General, Activator-Free Palladium-Catalyzed Synthesis of Arylacetic and Benzoic Acids from Formic Acid // Angew. Chem. – 2018. – V. 57. – N. 23. – P. 6910-6914.

54. Wakuluk-Machado A.M., Dewez D. F., Baguia H., Imbratta M., Echeverria P.G., Evano G. Pd(OH)₂/C, a Practical and Efficient Catalyst for the Carboxylation of Benzylic Bromides with Carbon Monoxide // Org. Process Res. Dev. – 2020. – V. 24. – N. 5. – P. 713-723.

55. Rilvin-Derrick E., Oram N., Richardson J. An Efficient Palladium-Catalysed Aminocarbonylation of Benzyl Chlorides // Synlett. – 2020. – V. 31. – N. 04. – P. 369-372.

56. Le Z., Zhu Y., Bao Z. P., Ying J., Wu X. F. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 1,5-Dihydro-2H-pyrrol-2-ones from Propargyl Amines and Benzyl Chlorides // Adv. Synth. Catal. – 2021.
– V. 363. – N. 7. – P. 1878-1881.

57. Wang Q., Yao L., Wang J. S., Ying J., Wu X. F. Additive-Controlled Divergent Synthesis of Indole and 4H-Benzo[*d*][1,3]oxazine Derivatives: Palladium-Catalyzed Carbonylative Cyclization of 2-Alkynylanilines and Benzyl Chlorides // J. Org. Chem. – 2022. – V. 87. – N. 5. – P. 3874-3882.

58. Cunico R. F., Pandey R. K. Palladium-catalyzed conversion of benzylic and allylic halides into α -aryl and β , γ -unsaturated tertiary amides by the use of a carbamoylsilane // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70. – N. 22. – P. 9048–9050.

59. Zhang W., Han S., Chen J. Synthesis of aryl acetamides by aminocarbonylation of benzylic chlorides using carbamoylsilane as an amide source // Synth. Commun. -2017. - V. 47. - N. 7. - P. 704-709.

60. Wang W., Qi X., Wu X. F. Palladium-Catalyzed Thiocarbonylation of Benzyl Chlorides with Sulfonyl Chlorides for the Synthesis of Arylacetyl Thioesters // Adv. Synth. Catal. – 2021. – V. 363. – N. 10. – P. 2541-2545.

61. Karimi F., Langström B. Synthesis of ¹¹C-Labelled Amides by Palladium-Mediated Carboxamination Using [¹¹C] Carbon Monoxide, in situ Activated Amines and 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidine // Eur. J. Org. Chem. – 2003. – V. 2003. – N. 11. – P. 2132-2137.

62. Karimi F., Langstrom B. Palladium-mediated carboxylation of aryl halides(triflates) or benzyl halides using $[^{13}C]/[^{11}C]$ carbon monoxide with tetrabutylammonium hydroxide or trimethylphenylammonium hydroxide // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2002. – N. 20. – P. 2256-2259.

63. Karimi F., Langstrom B. Synthesis of ¹¹C-amides using [¹¹C] carbon monoxide and in situ activated amines by palladium-mediated carboxaminations // Org. Biomol. Chem. -2003. - V. 1, - N. 3. - P. 541-546.

64. Jin Y., Toriumi N., Iwasawa N. Visible-Light-Enabled Carboxylation of Benzyl Alcohol Derivatives with CO₂ Using a Palladium/Iridium Dual Catalyst // ChemSusChem. – 2022. – V. 15, – N. 3. – P. e202102095.

65. Ran C. K., Niu Y. N., Song L., Wei M. K., Cao Y. F., Luo S. P., Yu Y. M., Liao L. L., Yu D. G. Visible-Light Photoredox-Catalyzed Carboxylation of Activated $C(sp^3)$ –O Bonds with CO₂ // ACS Catal. – 2022. – V. 12. – N. 1. – P. 18-24.

66. Senboku H., Yoneda K., Hara S. Electrochemical direct carboxylation of benzyl alcohols having an electron-withdrawing group on the phenyl ring: one-step formation of phenylacetic acids from benzyl alcohols under mild conditions // Tetrahedron Lett. -2015. - V. 56. - N. 48. - P. 6772-6776.

67. Ohkoshi M., Michinishi J. Y., Hara S., Senboku H. Electrochemical carboxylation of benzylic carbonates: alternative method for efficient synthesis of arylacetic acids // Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – N. 39. – P. 7732-7737.

68. Mita T., Chen J., Sato Y. Synthesis of arylglycines from CO_2 through alpha-amino organomanganese species // Org. Lett. – 2014. – V. 16, – N. 8. – P. 2200-2203.

69. Liu X., Flores A. A., Situ L., Gu W., Ding H., Christofk H. R., Lowry W. E., Jung M. E. Development of Novel Mitochondrial Pyruvate Carrier Inhibitors to Treat Hair Loss // J. Med. Chem. – 2021. – V. 64. – N. 4. – P. 2046-2063.

70. Birchall J M, Haszeldine R. N. Polyfluoroarenes. Part IV. 2,3,4,5,6-Pentafluorotoluene and related compounds. // J. Chem. Soc. – 1961. – P. 3719-3727.

71. Plöger T. A., Kiedrowski G. V. Improved Large-Scale Liquid-Phase Synthesis and High-Temperature NMR Characterization of Short (F-)PNAs // Helv. Chim. Acta. – 2011. – V. 94. – N. 11. – P. 1952-1980.

72. Pat. US4649160A. Substituted phenoxy-aminopropanols / Mschin P. J. – 10.05.1987. -Hoffmann-La Roche Inc – 12 pp.

73. Wolf H., Gonzenbach H. U., Müller K., Schaffner K. The Photodecarbonylation of α Aryl

Aldehydes: 1-Formyl-1-methyl-indan and heterocyclic analogues // Helv. Chim. Acta. – 1972. – V. 55. – N. 8. – P. 2919-2933.

74. Wang K., Li Y., Li X., Li D., Bao H. Iron-Catalyzed Asymmetric Decarboxylative Azidation // Org. Lett. – 2021. – V. 23. – N. 22. – P. 8847-8851.

75. Metzger A., Bernhardt S., Manolikakes G., Knochel P. MgCl₂-accelerated addition of functionalized organozinc reagents to aldehydes, ketones, and carbon dioxide // Angew. Chem. Int. Ed. -2010. - V.49. - N.27. - P.4665-4668.

76. Leon T., Correa A., Martin R. Ni-catalyzed direct carboxylation of benzyl halides with CO_2 // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – N. 4. – P. 1221-1224.

77. Panahi F., Jamedi F., Iranpoor N. Nickel-Catalyzed Reductive Addition of Aryl/Benzyl Halides and Pseudohalides to Carbodiimides for the Synthesis of Amides // Eur. J. Org. Chem. – 2016. – V. 2016. – N. 4. – P. 780-788.

78. Zhang S., Chen W. Q., Yu A., He L. N. Palladium-Catalyzed Carboxylation of Benzyl Chlorides with Atmospheric Carbon Dioxide in Combination with Manganese/Magnesium Chloride // ChemCatChem. – 2015. – V. 7. – N. 23. – P. 3972-3977.

79. Jing K., Wei M. K., Yan S. S., Liao L. L., Niu Y. N., Luo S. P., Yu B., Yu D. G. Visible-light photoredox-catalyzed carboxylation of benzyl halides with CO₂: Mild and transition-metal-free // Chinese J. Catal. – 2022. – V. 43. – N. 7. – P. 1667-1673.

80. Yan S. S., Liu S. H., Chen L., Bo Z. Y., Jing K., Gao T. Y., Yu B., Lan Y., Luo S. P., Yu D. G. Visible-light photoredox-catalyzed selective carboxylation of $C(sp^3)$ –F bonds with CO₂ // Chem. – 2021. – V. 7. – N. 11. – P. 3099-3113.

 Su L., Zhang Y., Qiu X., Han J., Tang Z. Photocatalytic Carboxylation of Phenyl Halides with CO₂ by Metal Organic Frameworks Materials // Chinese Journal of Chemistry. – 2020. – V. 39. – N. 2. – P. 312-316.

82. Isse A. A., Gennaro A., Vianello E. Electrochemical carboxylation of arylmethyl chlorides catalysed by [Co(salen)][H₂salen= *N*,*N*'-bis(salicylidene)ethane-1,2-diamine] // Chinese J. Chem. – 1996. – N. 8. – P. 1613-1618.

83. Bazzi S., Schulz E., Mellah M. Electrogenerated Sm(II)-Catalyzed CO₂ Activation for Carboxylation of Benzyl Halides // Organic letters. – 2019. – V. 21. – N. 24. – P. 10033-10037.

84. Isse A. A., Gennaro A. Electrocatalytic carboxylation of benzyl chlorides at silver cathodes in acetonitrile // Chem. Commun. – 2002. – N. 23. – P. 2798-2799.

85. Corbin N., Yang D. T., Lazouski N., Steinberg K., Manthiram K. Suppressing carboxylate nucleophilicity with inorganic salts enables selective electrocarboxylation without sacrificial anodes // Chemical Science. -2021. - V. 12. - N. 37. - P. 12365-12376.

86. Yamauchi Y., Hara S., Senboku H. Synthesis of 2-aryl-3,3,3-trifluoropropanoic acids using

electrochemical carboxylation of (1-bromo-2,2,2-trifluoroethyl)arenes and its application to the synthesis of β , β , β -trifluorinated non-steroidal anti-inflammatory drugs // Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – N. 2. – P. 473-479.

87. Saboureau C., Troupel M., Sibille S., Jacques P. Electroreductive Coupling of Trifluoromethylarenes with Electrophiles: Synthetic Applications // J. Chem. Soc. – 1989. – V. 16. – P. 1138-1139.

88. Yamauchi, Y., Fukuhara, T., Hara, S., Senboku, H. Electrochemical Carboxylation of α,α -Difluorotoluene Derivatives and Its Application to the Synthesis of α -Fluorinated Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs // Synlett. – 2008. – V. 2008. – N. 3. – P. 438-442.

89. Yamauchi, Y., Sakai, K., Fukuhara, T., Hara, S., Senboku, H. Synthesis of 2-Aryl-2,3,3,3tetrafluoropropanoic Acids, Tetrafluorinated Fenoprofen and Ketoprofen by Electrochemical Carboxylation of Pentafluoroethylarenes // Synthesis. – 2009. – V. 2009. – N. 20. – P. 3375-3377.

90. Filler R., Fiebig A. E., Pelister M. Y. Fluorocarbanion chemistry. Octafluorofluorene and companions // J. Org. Chem. – 1980. – V. 45. – N. 7. – P. 1290-1295.

91. Pat. WO2006122200A1. 2,3-Substituted fused bicyclic pyrimidin 4-(*3H*)-ones modulating the function of the vanilloid-1 receptor (VR1) / Brown R. E., Humpries A. C., Rogers L., Bayliss T., Jones A. B., Moyes C. R., Hollingworth G. J., Blum C. A., Zheng X. Z., Bakthalvatchalam R., Capitosti S. – 16.11.2006. - Merck Sharp and Dohme Limited; Neurogen Corporation (US) – 101 pp.

92. Pat. WO2016057242A1. HIF-2α inhibitors for treating iron overload disorders / Bruick R. K., Chen Y. M., Ruiz J. C. F. – 14.04.2016. - The Board Of Regents Of The University Of Texas System (US) – 280 pp.

93. Pat. WO2018103688A1. Imidazo[1,5-a]pyrazine derivatives as selective PI3Kdelta inhibitors / Li
J., Zhao H., Wang Z. W. – 14.06.2018. - Beigene, Ltd. – 193 pp.

94. Luckhurst C. A., Aziz O., Beaumont V., Burli R. W., Breccia P., Maillard M. C., Haughan A. F., Lamers M., Leonard P., Matthews K. L., Raphy G., Stott A. J., Munoz-Sanjuan I., Thomas B., Wall M., Wishart G., Yates D., Dominguez C. Development and characterization of a CNS-penetrant benzhydryl hydroxamic acid class IIa histone deacetylase inhibitor // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2019. – V. 29. – N. 1. – P. 83-88.

95. Pat. WO2007075849A2. Treatment methods using triaryl methane compounds / Castle N. A., Rigdon G. C., Krafte D. S. – 05.07.2007. - Icagen, Inc. (US) – 44 pp.

96. Mobele B. I., Venkatraman S., McNaughton-Smith G., Gibb C., Ulysse L. G., Lindmark C. A., Shaw S., Marron B., Spear K., Suto M. J. Process development and optimization for production of a potassium ion channel blocker, ICA-17043 // Org. Process Res. Dev. – 2012. – V. 16. – N. 8. – P. 1385-1392.

97. Huang G., Ren J., Zheng X., Wu F., Wu J. A Convenient Synthesis of β, β-Difluoro-β-iodo-1-

phenylethan-1-ols // Chinese J. Org. Chem. - 2019. - V. 39. - N. 12. - P. 3475.

98. Pat. WO2005121087A1. New disubstituted phenylpiperidines/piperazines as modulators of dopamine neurotransmission / Sonesson C., Swanson L., Waters N. – 22.12.2005. – A. Carlsson Research AB (SE) – 108 pp.

99. Pat. WO2007082098A2. 6-(Poly-substituted aryl)-4-aminopicolinates and their use as herbicides / Balko T. W., Schmitzer P. R., Daeuble J. F., Yerkes C. N., Siddall T. L., Yerkes C. N. – 19.07.2007. – Dow Agrosciences (US) – 117 pp.

100. Pat. WO2014100163A1. Pesticidal compositions and processes related thereto / Lo W. C., Hunter J. E., Watson G. B., Patny A., Iyer P. S., Boruwa J. – 26.06.2014. – Dow Agrosciences LLC (US) – 355 pp.

101. Pat. WO2021220170A1. Compounds and compositions for inhibiting the activity of Hif2-alpha and their methods / Fairhurst R. A., Fritsch C., Gerspacher M., Hinrichs J. H., Langlois J. G. A., Leblanc C., Li T., Lorthiois E. L. J., Mura C., Nieto-oberhuber C. M., Todorov M., Vaupel A., Warin N., Wilcken R. – 04.11.2021. – Novartis AG (CH) – 264 pp.

102. Zonov Y. V., **Wang S.**, Karpov V. M., Mezhenkova T. V. The aliphatic ring-opening and S_NAr substitution in the reactions of perfluorobenzocycloalkenones with K_2CO_3 in water and methanol // J. Fluorine Chem. – 2021. – V. 249. – P. 109851.

103. Maurin P., Ibrahim Ouali M., Santelli M. Efficient Synthesis of New Steroids Possessing an Aromatic A-Ring with a 2-Hydroxy or a 2-Fluoro Substituent // Eur. J. Org. Chem. -2002. - V. 2002. - N. 1. - P. 151-156.

104. Gokhale A., Schiess P. Regioselectivity of the base induced ring cleavage of 1 oxygenated derivatives of cyclobutabenzene // Helv. Chim. Acta. – 1998. – V. 81. – N. 2. – P. 251-267.

105. Wang Y., Kurosu M. A new protecting group and linker for uridine ureido nitrogen // Tetrahedron.
- 2012. - V. 68. - N. 24. - P. 4797-4804.

106. Christopher J. A., Aves S. J., Brown J., Errey J. C., Klair S. S., Langmead C. J., Mace O. J., Mould R., Patel J. C., Tehan B. G., Zhukov A., Marshall F. H., Congreve M. Discovery of HTL6641, a dual orexin receptor antagonist with differentiated pharmacodynamic properties // MedChemComm. – 2015. – V. 6. – N. 5. – P. 947-955.

107. Brown G. R., Foubister A. J. Stereoselective control of the reduction of aryl- β -ketoesters by ortho aromatic substituents // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1985. – N. 8. – P. 455-456.

108. Pat. WO2005035474A1. Preparation of one intermediate for pyrethroids / Wang D., Jiang Y. – 21.04.2005. – Jiangsu Yangnong Chemical CO., LTD. (CN) – 15 pp.

109. Ван С., Голохвастова Д. С., Зонов Я. В., Карпов В. М., Меженкова Т. В., Гатилов Ю. В. Восстановление перфторбензоциклоалкенонов и других полифторарилкетонов в спирты под действием LiBH₄ // Журн. орган. химии. – 2022. – Т. 58. – №. 6. – С. 619-631.

110. **Wang S.**, Zonov Y. V., Karpov V. M., Luzina O. A., Mezhenkova T. V. Carbonylation of Polyfluorinated 1-Arylalkan-1-ols and Diols in Superacids // Molecules. – 2022. – V. 27. – N. 24. – P. 8757.

111. Голохвастова Д. С., Зонов Я. В., Карпов В. М., Меженкова Т. В. Взаимодействие полифторбензоциклобутенов с олеумом // Журн. орган. химии. – 2023. – V. 59. – N. 1. – Р. 51-61.

112. Superacid chemistry / Olah G. A., Prakash G. S., Sommer J., Molnar A.: A John Wiley and Sons, Inc., Publication. – 2009.

113. Zonov Y. V., Karpov V. M., Platonov V. E. Transformation of perfluorinated benzocycloalkenes and alkylbenzenes to their carbonyl derivatives under the action of CF_3COOH/SbF_5 // J. Fluorine Chem. – 2007. – V. 128. – N. 9. – P. 1058-1064.

114. Delany E. G., Kaur S., Cummings S., Basse K., Wilson D. J. D., Dutton J. L. Revisiting the perfluorinated trityl cation // Chem. Eur. J. – 2019. – V. 25. – N. 20. – P. 5298-5302.

115. Fluorine in organic chemistry / Chambers R. D.: CRC press. - 2004.

116. Karpov V. M., Mezhenkova T. V., Platonov V. E., Yakobson G.G. Interaction of perfluorobenzocycloalkenes with tetrafluoroethylene in the presence of SbF_5 // J. Fluorine Chem. – 1985. – V. 28. – N. 1. – P. 121-137.

117. Чуйков И. П., Карпов В. М., Платонов В. Е. Фториндены. Сообщение 13. Превращения полифторированных инденов и 1-алкилиденинданов в системе H₂O₂-HF-SbF₅ // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 6. – С. 1412-1419.

118. Karpov V. M., Mezhenkova T. V., Platonov V. E., Sinyakov V. R. Cationoid rearrangements in reactions of perfluoro-1-arylbenzocyclobutenes with antimony pentafluoride // J. Fluorine Chem. – 2002. - V. 117. - N. 1. - P. 73-81.

119. Зонов Я. В., Меженкова Т. В., Карпов В. М., Платонов В. Е. Взаимодействие перфтор-1метилиндана с SiO₂-SbF₅ // Журн. орган. химии. – 2008. – Т. 44. – №. 11. – С. 1675-1679.

120. Šterk D., Stephan M., Mohar B. Highly enantioselective transfer hydrogenation of fluoroalkyl ketones // Org. Lett. – 2006. – V. 8. – N. 26. – P. 5935-5938.

121. Ditchfield G. E., Pedler A. E. Aromatic polyfluoro-compounds-Part LVI [1] The synthesis of polyfluoro-benzhydrols and -benzophenones // J. Fluorine Chem. – 1977. – V. 10. – N. 6. – P. 447-454.

122. Иванова Е. П., Карпов В. М., Платонов В. Е., Татауров Г. П., Якобсон Г. Г., Яхлакова О. М. Образование 1,1-дигидрооктафториндана из 2,3,4,5,6-пентафтортолуола и тетрафторэтилена // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1972. – №. 3. – С. 705-705.

123. Карпов В. М., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. Взаимодействие октафтор- и 3хлоргептафторинденов с нуклеофильными агентами // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1974. – №. 4. – С. 124-129. 124. Петрова Т. Д., Савченко Т. И., Куковинец О. С., Якобсон Г. Г. Полифторированные гетероциклические соединения XI. О возможности образования трифториндолов из βтетрафторфенетиламинов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1974. – V. 2. – N. 2. – Р. 117-

125. Cirkva V., Jakubik P., Strasak T., Hrbac J., Sykora J., Cisarova I., Vacek J., Zadny J., Storch J. Preparation and Physicochemical Properties of [6]Helicenes Fluorinated at Terminal Rings // J. Org. Chem. – 2019. – V. 84. – N. 4. – P. 1980-1993.

126. Zhu S., Zhao J., Cai X. A new route to 2,3,5,6-tetrafluoroterephthal aldehyde and its chemical transformation // J. Fluorine Chem. – 2004. – V. 125. – N. 3. – P. 451-454.

127. Tashiro M., Fujimoto H., Tsuge A., Mataka S., Kobayashi H. Metacyclophanes and related compounds. 23. Preparation of fluorinated [2,2]metacyclophanes // J. Org. Chem. – 1989. – V. 54. – N. 8. – P. 2012-2015.

128. Lutz J. P., Davydovich O., Hannigan M. D., Moore J. S., Zimmerman P. M., McNeil A. J. Functionalized and Degradable Polyphthalaldehyde Derivatives // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141. – N. 37. – P. 14544-14548.

129. Zonov Y. V., Karpov V. M., Platonov V. E., Rybalova T. V., Gatilov Y. V. Oxygen replacement by fluorine in carbonyl derivatives of perfluoroaromatic compounds and isomerization of perfluoroindan-1,3-dione to perfluoro-3-methylenephthalide under the action of HF/SbF_5 // J. Fluorine Chem. – 2006. – V. 127. – N. 12. – P. 1574-1583.

130. Taydakov I. V., Kiskin M. A. On the hydrolysis of diethyl 2-(perfluorophenyl) malonate // Beilstein J. Org. Chem. – 2020. – V. 16. – N. 1. – P. 1863-1868.

131. Tannaci J. F., Noji M., McBee J., Tilley T. D. 9,10-Dichlorooctafluoroanthracene as a Building block for n-Type Organic Semiconductors // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72. – N. 15. – P. 5567-5573.

132. Бровко В. В., Соколенко В. А., Якобсон Г. Г. Ароматические фторпроизводные LIV. Алкилирование пентафторбензола 1,1,2-трихлортрифторэтаном и фтороформом в присутствии пятифтористой сурьмы // Журн. орган. химии. – 1974. – Т. 10. – №. 2. – С. 300-303.

133. Karpov V. M., Mezhenkova T. V., Platonov V. E., Sinyakov V. R. Skeletal Transformations of Perfluoro-1-Phenylindan under the Action of Antimony Pentafluoride // J. Fluorine Chem. -2001. - V.107. - N. 1. - P. 53-57.

134. Позднякович Ю. В., Чуйкова Т. В., Штейнгарц В. Д. Фторсодержащие карбокатионы IX. Алкилирование Пентафторбензола Перфторированными Аренониевыми Ионами и Генерация Перфторированных 3-Фенилбензолониевого, 3- и 6- Фенилнафталинониевого Ионов // Журн. орган. химии. – 1975. – Т. 11. – №. 8. – С. 1689-1698.

135. Карпов В. М., Меженкова Т. В., Платонов В. Е., Синяков В. Р., Щеголева Л. Н. Пентафторфенилирование перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина в реакции с пентафторбензолом в среде SbF₅ // Журн. орган. химии. – 2002. – Т. 38. – №. 8. – С. 1210-1217.

136. Hilton J., Sutcliffe L. A method for the determination of fluorine—fluorine internuclear distances using "through-space" coupling contributions. A NMR and u.v. spectroscopic study of 1-pentafluorophenyl-1-trifluoromethylethylene // Spectrochim. Acta A Mol. Spectrosc. – 1976. – V. 32. – N. 1. – P. 201-213.

137. Malyuta N. G., Platonov V. E., Furin G. G., Yakobson G. G. Thermolytic Reactions of Polyfluoroaromatic Compounds—XI: Copyrolysis of pentafluorosubstituted derivatives of benzene with sources of difluorocarbene. Formation of perfluoroindan // Tetrahedron. – 1975. – V. 31. – N. 9. – P. 1201-1207.

138. Кобрина Л. С., Штейнгарц В. Д., Щеголева Л. Н. Химические сдвиги в спектрах ЯМР F¹⁹ полифторированных производных нафталина // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1974. – №. 1. – С. 68-77.

139. Оксененко Б. Г., Соколенко В. А., Власов В. М., Якобсон Г. Г. Ароматические фторпроизводные. XLI. Взаимодействие полифторароматических кислородсодержащих соединений с четырехфтористой серой // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1970. – №. 1. – С. 102-106.

140. Nguyen B. V., Burton D. J. A new route for the preparation of substituted 2,2-difluorostyrenes and a convenient route to substituted (2,2,2-trifluoroethyl) benzenes // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62. – N. 22. – P. 7758-7764.

141. Teichert J., Oulié P., Jacob K., Vendier L., Etienne M., Claramunt R. M., López C., Medina C. P., Alkorta I., Elguero J. The structure of fluorinated indazoles: the effect of the replacement of a H by a F atom on the supramolecular structure of NH-indazoles // New J. Chem. – 2007. – V. 31. – N. 6. – P. 936-946.

142. Panferova L. I., Miloserdov F. M., Lishchynskyi A., Belmonte M. M., Benet-Buchholz J., Grushin V. V. Well-defined CuC_2F_5 complexes and pentafluoroethylation of acid chlorides // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54. – N. 17. – P. 5218-5222.

143. Зонов Я. В., Карпов В. М., Платонов В. Е. Превращения перфторированных 2-алкил- и 2,2диалкилбензоциклобутенонов в среде SbF₅ и SiO₂-SbF₅ // Журн. орган. химии. – 2010. – Т. 46. – №. 10. – С 1512-1520.

144. Зонов Я. В., Карпов В. М., Платонов В. Е., Гатилов Ю. В. Взаимодействие перфторбензоциклоалканов с SiO₂-SbF₅ и скелетные превращения их карбонильных производных в среде SbF₅ // Журн. орган. химии. – 2008. – Т. 44. – №. 2. – С 212-226.

145. Zonov Y. V., Karpov V. M., Platonov V. E. Synthesis and skeletal rearrangements of perfluorinated 4-alkyl- and 4-phenyl-tetralin-1-ones under the action of antimony pentafluoride // J. Fluorine Chem. – 2012. – V. 135. – P. 159-166.

146. Карпов В. М., Пантелеев И. В., Платонов В. Е. Взаимодействие перфторированных метил-

и алкенилбензолов с неорганическими оксидами в присутствии пятифтористой сурьмы // Журн. орган. химии. – 1991. – Т. 27. – №. 10. – С 2183-2191.

147. Pat. US005872283A. Process for decarboxylation of halogenated aromatic carboxylic acids / Stefan A., Guido S., Helmut F. – 16.02.1999. Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Germany – 15 pp.
148. Fu J., Mo J., Zhang J., Lu X. Decarboxylation of tetrafluorophthalic acid in NH₃-enriched high temperature liquid water // Appl. Catal. A: Gen. – 2016. – V. 515. – P. 10-15.

149. Zonov Y. V., Karpov V. M., Platonov V. E. Formation and skeletal transformations of perfluoroindan-1-one and perfluoroindan-1,3-dione in the reaction of perfluoroindan with SiO_2/SbF_5 // J. Fluorine Chem. – 2005. – V. 126. – N. 4. – P. 436-442.

150. Barbour A. K., Buxton M. W., Coe P. L., Stephens R., Tatlow J. C. 173. Aromatic polyfluorocompounds. Part VIII. Pentafluorobenzaldehyde and related pentafluorophenyl ketones and carboxylic acids // J. Chem. Soc. (Resumed). – 1961. – P. 808-817.

151. Василевская Т. Н., Герасимова Т. Н., Казбаева Л. А., Бархаш В. А. Взаимодействие октафторацетофенона с диазометаном // Журн. орган. химии. – 1970. – Т. 6. – №. 8. – С. 1645-1648.

152. Фурин Г. Г., Малюта Н. Г., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. Ароматическое нуклеофильное замещение XV. Взаимодействие перфториндана и перфтортетралина с нуклеофильными агентами // Журн. орган. химии. – 1974. – V. 10. – Р. 830-838.

Приложение 1 Таблица 1. Кристаллографические данные соединений и детали рентгеноструктурных экспериментов

Параметр	Соединение						
	<i>цис</i> -143	<i>цис</i> -144	транс-144	<i>цис</i> -145	транс-145	176	181
Брутто-формула	$C_8H_4F_4O_2$	$C_9H_4F_6O_2$	$C_9H_4F_6O_2$	$C_{10}H_4F_8O_2$	$C_{10}H_4F_8O_2$	$C_{16}H_2F_8O_2$	$C_{21}H_6F_{12}$
Молекулярная масса, г∙моль ⁻¹	208.11	258.12	258.12	308.13	308.13	378.18	486.26
Сингония	моноклинная	ромбическая	моноклинная	ромбическая	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$P2_{1}/c$	Pbca	$P2_{1}/c$	Pbca	$P2_{1}/n$	Рс	P-1
<i>a</i> , Å	13.0316(6)	11.6898(8)	16.6019(9)	12.6838(6)	10.7070(7)	6.5967(4)	8.756(4)
b, Å	8.2055(3)	8.7457(7)	10.2792(4)	8.8973(3)	19.8381(14)	5.0739(4)	10.314(4)
<i>c</i> , Å	14.9887(7)	18.4495(15)	11.1858(6)	18.2990(8)	15.9005(13)	19.3532(13)	20.991(11)
α , град	90	90	90	90	90	90	87.056(12)
β, град	107.812(2)	90	107.796(2)	90	102.330(3)	95.675(3)	85.634(12)
у, град	90	90	90	90	90	90	69.506(18)
<i>V</i> , Å ³	1525.93(12)	1886.2(3)	1817.56(16)	2065.07(15)	3299.5(4)	644.60(8)	1769.9(14)
Ζ	8	8	8	8	12	2	4
$d_{\text{выч}}, \Gamma \cdot \text{см}^{-3}$	1.812	1.818	1.887	1.982	1.861	1.948	1.825
μ, мм ⁻¹	0.192	0.204	0.211	0.230	0.216	0.205	0.195
Диапазон Ө, град	2.82-29.22	2.21-29.17	2.36-27.65	2.23-27.95	2.34-26.03	2.1-26.0	0.97-25.0
Число измеренных отражений	22743	13667	25637	46399	47118	6067	12960
Число незави- симых отражений	4133	2491	4242	2477	6495	2182	6008
$R_{\rm int}$	0.0413	0.0562	0.0466	0.0396	0.0512	0.041	0.072
Число отражений с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	3272	1849	3339	2143	5048	2029	3289
Число параметров	266	213	319	189	541	235	596
$R_1 [I \ge 2\sigma(I)]$	0.0472	0.0755	0.0449	0.0555	0.0553	0.0588	0.0995
wR_2 (по всем I)	0.1345	0.1883	0.1315	0.1605	0.1596	0.1627	0.3320
GOOF	1.017	1.085	1.013	0.973	1.025	1.022	0.870
ССДС номер	2114902	2114903	2114904	2114905	2114906	-	-