

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



*На правах рукописи*

**Живетьева Светлана Ивановна**

АРИЛФОСФАНИЛИРОВАНИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ АРЕНОВ И  
ХИНОНОВ

02.00.03 – органическая химия

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

к. х. н., ст. н. с.

Леонид Иванович Горюнов;

д. х. н., профессор

Виталий Давидович Штейнгарц;

к. х. н., доцент

Галина Аркадьевна Селиванова

Новосибирск – 2015

## Оглавление

|                                                                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Список сокращений.....                                                                                                                                                | 4         |
| <b>Введение.....</b>                                                                                                                                                  | <b>5</b>  |
| <b>Глава 1. Фосфанодегалогенирование фторированных производных бензола и пиридина (литературный обзор).....</b>                                                       | <b>12</b> |
| 1.1. Синтез фторарил- и арилфосфанов.....                                                                                                                             | 12        |
| 1.2. Механизм фосфанодефторирования фтораренов.....                                                                                                                   | 22        |
| 1.3. Арилфосфанилирование 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов.....                                                                                                          | 27        |
| 1.4. Синтез фосфорсодержащих бетаинов из 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов.....                                                                                           | 27        |
| 1.5. Общие сведения о реакциях 1,4-хинонов с нуклеофилами.....                                                                                                        | 27        |
| 1.6. Взаимодействие галогенированных 1,4-бензохинонов с фенилфосфанами с образованием фосфорсодержащих бетаинов .....                                                 | 29        |
| 1.7. Взаимодействие галогенированных 1,4-нафтохинонов с трифенилфосфаном с образованием фосфорсодержащих бетаинов.....                                                | 34        |
| <b>Глава 2. Взаимодействие фторированных аренов и хинонов с фосфор-центрированными нуклеофилами (обсуждение результатов).....</b>                                     | <b>37</b> |
| 2.1. Синтез ди- и триарилфосфанов действием метилфенилфосфана $\text{MePhPSiMe}_3$ и дифенилфосфана $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ на фторированные арены и пиридин..... | 37        |
| 2.2. Механизм взаимодействия трифторбензолов с реагентами $\text{RPhPSiMe}_3$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ).....                                              | 43        |
| 2.3. Взаимодействие 1,4-хинонов с арилфосфанами.....                                                                                                                  | 52        |
| 2.3.1. Взаимодействие фторанила с трифенилфосфаном.....                                                                                                               | 52        |
| 2.3.1.1. Реакции фторанила с трифенилфосфаном в бензоле.....                                                                                                          | 52        |
| 2.3.1.2. Реакции фторанила с трифенилфосфаном в безводных эфирах ( $\text{Et}_2\text{O}$ , ТГФ и диоксан) и в водном диоксане.....                                    | 57        |
| 2.3.1.3. Реакция фторанила с трифенилфосфаном в диметилсульфоксиде.....                                                                                               | 60        |
| 2.3.1.4. Реакция фторанила с трифенилфосфаном в метаноле.....                                                                                                         | 62        |
| 2.4. Взаимодействие 2-Х-трифтор-1,4-бензохинонов ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{OMe}$ ) с трифенилфосфаном.....                                            | 66        |

|                                                                                                                                                                        |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.5. Взаимодействие бетаина (4,5-дифтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниума <b>159</b> с нуклеофилами.....                                  | 74         |
| 2.6. Взаимодействие гексафтор- и 2,5,6,7,8-пентафтор-1,4-дигидронафтаген-1,4-дионон с трифенилфосфаном и фторарилфосфанами.....                                        | 77         |
| 2.7. Взаимодействие бетаина <b>206</b> с пирокатехином.....                                                                                                            | 82         |
| 2.8. Установление структуры полученных бетаинов методами ЯМР $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и РСА..... | 83         |
| <b>Глава 3. Результаты первичного тестирования ряда полученных соединений на цитостатическую активность.....</b>                                                       | <b>104</b> |
| <b>Глава 4. Экспериментальная часть.....</b>                                                                                                                           | <b>107</b> |
| <b>Выводы.....</b>                                                                                                                                                     | <b>130</b> |
| <b>Список цитируемой литературы.....</b>                                                                                                                               | <b>132</b> |

## Список сокращений

В. Д. В. К – ван-дер-ваальсовый комплекс

ДМСО – диметилсульфоксид

ПС – переходное состояние

ТГФ – тетрагидрофуран

EWG – электроноакцепторная группа

IC<sub>50</sub> – концентрация вещества, ингибирующая жизнеспособность 50% опухолевых клеток

Nu – нуклеофил

Py – пиридин, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

Q – хинон

QH<sub>2</sub> – гидрохинон

## Введение

**Актуальность работы.** Производные хинонов широко распространены в природе и играют важную роль в жизнедеятельности клетки, участвуя в реакциях окислительного фосфорилирования и переноса электрона.

Многие синтезированные и найденные в природе производные 1,4-бензохинона [1–5] и 1,4-нафтохинона [6–15] проявляют высокую и разностороннюю биологическую и физиологическую активность. В последние годы выявлена способность функционализированных полифтор-1,4-нафтохинонов ингибировать рост раковых клеток. Первые указания на это были получены на примерах 2-[(2-гидроксиэтил)сульфанил]-3-метил- и 2,3-бис[(2-гидроксиэтил)сульфанил]-1,4-дигидронафтален-1,4-дионов, причем они проявляют более сильный эффект, чем их нефторированные аналоги [16, 17]. В развитие этого направления замещением атомов фтора в гексафтор- и 2,5,6,7,8-пентафтор-3-метил-1,4-дигидронафтален-1,4-дионе при действии разнообразных, в основном азот-центрированных, нуклеофилов был синтезирован широкий круг функциональных производных фторсодержащих 1,4-нафтохинонов, среди которых, по результатам их первичного тестирования в ИХБФМ СО РАН (лаборатория проф. Г.А. Невинского), выявлены соединения, проявляющие высокую противоопухолевую активность [18–20]. Превращения хинонов под действием фторарилфосфанов, используемых как нуклеофильные реагенты, открывает возможность получения фосфорсодержащих соединений этого типа.

В промышленности продукты взаимодействия 1,4-бензохинона и его производных с трифенилфосфаном, три-*изо*-бутилфосфаном и другими третичными фосфанами используется в качестве добавки в производстве эпоксидной резины и полупроводников, обладающих повышенной гибкостью и устойчивостью к перепадам температур [21, 22].

Третичные фторарилфосфаны представляют значительный интерес в качестве лигандов каталитически активных комплексов переходных металлов

[23–28]. Наиболее значимый эффект от наличия атома фтора в арилфосфанах как лиганде связан с его влиянием на атом фосфора, так как в большинстве комплексов именно атом фосфора координируется с атомом металла. Наличие фтора в фенильной группе фенилфосфана понижает основность последнего в зависимости от положения атома фтора относительно атома фосфора: электроноакцепторный эффект фтора проявляется гораздо сильнее, когда он занимает *мета*-положение, чем *пара*-положение. Понижение основности приводит к ослаблению связи М–Р в арилфосфановом комплексе металла (М). Присутствие атома фтора в *орто*-положении к атому фосфора, кроме этого, увеличивает стерические затруднения для образования комплекса, что в некоторых случаях приводит к тому, что комплекс вообще не образуется. В результате комбинации электронных и стерических эффектов фторарилфосфаны оказываются более электрононенаасыщенными и подвижными лигандами, чем их не содержащие фтора аналоги. Это, в свою очередь, влияет на реакционную способность и каталитические свойства комплексов фторарилфосфанов с переходными металлами [23].

Третичные фторарилфосфаны могут рассматриваться как исходные материалы для получения фосфорсодержащих гетероциклических соединений [29–32].

Третичные фторарилфосфаны с формулой  $(RC_6F_4)_3P$  (где  $R = C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9$  и др.) часто используются как антиоксиданты и антикоррозийные добавки к жидкостям, способным выдерживать высокие температуры [33]. Оксиды фторарилфосфанов применяются в производстве тонких пленок и полимеров, обладающих хорошей растворимостью в органических растворителях и повышенной устойчивостью к перепадам температур [34, 35], а также как составляющие материалы для OLED-устройств [36].

**Цель работы.** Полифторирование остова 1,4-хинона, помимо того, что оно может специфически влиять на биоактивность соединений этого ряда, существенно облегчает и делает потенциально более разнообразной нуклеофильную функционализацию по хинонному, а в случае 1,4-нафтохинона и

по бензольному фрагменту. Поэтому расширение круга используемых для этого нуклеофилов имеет важное значение для разработки общего подхода к синтезу новых потенциально биоактивным производных 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинона. Превращения хинонов под действием фторарилфосфанов, используемых как нуклеофильные реагенты, открывают возможность получения новых фосфорсодержащих фторированных соединений этого типа. Учитывая электрофильную полифункциональность полифторированных хинонов, принципиальное значение для планирования синтеза на основе их реакций с нуклеофилами имеет выявление закономерностей протекания этих реакций.

Для достижения поставленных целей решались **следующие задачи**:

1) Изучение возможности применения фосфор-центрированных нуклеофилов для введения метил(фенил)- и дифенилфосфановой групп в полифторированные производные бензола с целью синтеза фторсодержащих ди- и трифенилфосфанов.

2) Изучение взаимодействия тетрафторциклогекса-2,5-диен-1,4-диона, его производных – 2-хлор-3,5,6-трифтор-, 2,3,5-трифтор-6-метил-, 2,3,5-трифтор-6-метоксициклогекса-2,5-диен-1,4-дионов и гексафтор-1,4-дигидронафтален-1,4-диона, с трифенилфосфанами и возможности синтеза на их основе потенциально биоактивных арилфосфановых производных полифторированных хинонов.

3) Изучение влияния растворителя на направление превращений полифтор-1,4-бензо- и нафтохинонов при действии трифенилфосфана.

4) Изучение возможности дальнейших модификаций фторированных соединений при действии анилинов и полученных нами фторированных фосфорсодержащих реагентов в качестве нуклеофилов с целью получения практически значимых фосфорорганических соединений.

**Положения, выносимые на защиту:**

1) Синтез новых фторированных метилфенил- и дифениларилфосфанов, строение и свойства продуктов реакций.

2) Экспериментальные данные о конкурентных реакциях между 1,2,3-, 1,3,5-, 1,2,4-трифторбензолами и метил(фенил)-, дифенил(триметилсилил)фосфанами,

метил(фенил)фосфаном и дифенилфосфидом лития.

3) Исследование превращения полифторированных 1,4-бензо-, 1,4-нафтохинонов и их производных с трифенилфосфаном и синтезированными ранее в работе фторарилфосфанами.

4) Исследование влияния растворителя на протекание реакции фосфанодефторирования фторированных 1,4-бензо-, 1,4-нафтохинонов и выявление вклада параллельного процесса восстановления исходного хинона.

5) Экспериментальные данные о дальнейшей модификации полученных фторсодержащих соединений при действии различных азот- и кислород-центрированных нуклеофилов.

**Научная новизна.** Изучена возможность применения метилфенил- и дифенил(триметил)силилфосфанов как исходных реагентов в синтезе новых фторарилфосфанов. Исследованы конкурентные реакции 1,2,3-, 1,3,5-, 1,2,4-трифторбензолов с метил(фенил)-, дифенил(триметилсилил)фосфанами, метил(фенил)фосфаном и дифенилфосфидом лития. На основании экспериментальных результатов и данных квантово-химических расчетов сделан вывод о возможности протекания изученных превращений по синхронному механизму  $A_ND_N$ . Впервые изучено взаимодействие полифтор-1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов с трифенилфосфаном и другими фторарилфосфанами в различных растворителях. Предложен общий метод синтеза новых потенциально практически значимых фосфорсодержащих бетаинов при действии различных нуклеофилов. Синтезирован широкий ряд новых фторированных арилфосфанов и фосфонийбетаинов, строение представительной выборки полученных соединений установлено методом РСА. На основании полученных данных по цитостатической активности показано, что синтезированные производные 1,4-нафтохинонов перспективны в плане поиска новых антираковых препаратов.

**Структура работы.** Диссертация изложена на 142 страницах и состоит из введения, обзора литературных данных, общей части, включающей несколько разделов, каждому из которых предпослан анализ литературы по соответствующему вопросу, экспериментальной части, выводов и списка

цитируемой литературы (93 наименований). В первой части литературного обзора представлены известные на данный момент сведения о фосфанодефторировании полифтораренов при действии вторичных и третичных фосфанов и представления о механизме протекания подобных реакций. Во второй части литературного обзора суммированы известные данные о реакциях 1,4-бензохинонов и 1,4-нафтохинонов с производными трехвалентного фосфора.

Общая часть состоит из нескольких разделов и представлена в Главе 2. В первом и втором разделах приведены результаты взаимодействия полифтораренов с метилфенил-, дифенилсилилфосфанами, дифенилфосфаном и дифенилфосфидом лития и показано, что силилфосфаны являются эффективными и селективными реагентами для получения целевых фторарилфосфанов с количественными выходами. Данные конкурентных взаимодействий трифторбензолов с метилфенил- и дифенилсилилфосфанами, а также результаты квантово-химических расчетов предсказывают реализацию описанных в данном разделе превращений по синхронному, одностадийному механизму  $A_ND_N$  для всех изученных нами реакций полифторбензолов, включая гексафторбензол.

В разделах 3–5 представлены результаты взаимодействия полифтор-1,4-бензохинонов с трифенилфосфаном в различных растворителях, которое реализуется как фосфанодефторирование в конкуренции с восстановлением. Установлено, что использование полярных растворителей (метанол, водный диоксан и ДМСО) приводит к увеличению выхода продуктов фосфанодефторирования. Так же была продемонстрирована возможность дальнейшей функционализации некоторых полученных бетаинов действием анилинов.

В разделах 6–7 представлены результаты взаимодействия гексафтор- и 2,5,6,7,8-пентафтор-1,4-дигидронафтален-1,4-дионов с трифенилфосфаном и другими фторарилфосфанами, синтез которых описан ранее в первом разделе Главы 2. Установлено, что, в отличие от полифтор-1,4-бензохинонов, в данном случае наблюдается значительное преобладание фосфанодефторирования по сравнению с восстановлением в различных растворителях (бензол, метанол и ДМСО). Продemonстрирована возможность дальнейшей модификации

полученного бетаина замещением атома фтора в ароматическом кольце нафтохинонового остова при действии пирокатехина с образованием 3 изомерных соединений.

Восьмой раздел Главы 2 посвящен анализу характеристик спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и данных рентгеноструктурного анализа (РСА), полученных в работе фторированных арилфосфанов и 1,4-хинонов, с целью установления их строения и выявления закономерностей, служащих основой решения подобных задач для вновь синтезируемых соединений этого структурного типа. Также приведены данные РСА одиннадцати фосфобетаинов и двух бис-фосфантионов.

В Главе 3 представлены результаты первичного тестирования синтезированных соединений на цитостатическую активность. Данные исследования были проведены сотрудниками лаборатории ферментов репарации института химической биологии и фундаментальной медицины (ИХБФМ) СО РАН и лаборатории молекулярной и клеточной биологии (сектор мутагенеза и репарации) института цитологии и генетики (ИЦГ) СО РАН под руководством проф. Г.А. Невинского в рамках совместных с НИОХ СО РАН проектов.

**Личный вклад автора.** Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал эксперименты, участвовал в интерпретации спектральных и расчетных данных, в подготовке и написании публикаций.

**Апробация работы и публикации.** Отдельные результаты работы были представлены в виде устных докладов на XVII Молодежной школе-конференции по органической химии Уральский научный форум «Современные проблемы органической химии» (Екатеринбург, 2014) и на Всероссийской школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2015). А также в виде постерных докладов на международных (Перуджа, Италия, 2010; Ситжес, Испания, 2011) и всероссийских (Москва, 2014; Новосибирск 2011, 2012, 2015) конференциях. По материалам диссертации опубликованы 2 статьи, 1 патент, тезисы 8 докладов и ещё 1 статья направлена в печать.

Работа выполнена в Новосибирском институте органической химии (НИОХ) имени Н.Н. Ворожцова СО РАН в лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций (ЛИНИРР) при финансовой поддержке Сибирского отделения РАН по программам междисциплинарных интеграционных проектов № 98 (2009–2011 гг), № 59 (2012–2013 гг), базового проекта V.44.5.8, проекта 2.6 программы № 1 ОХНМ РАН, гранта РФФИ № 14-03-00108 (2014–2016 гг) и гранта Правительства Новосибирской области № ОН-14-22.

Автор выражает благодарность ст.н.с. НИОХ СО РАН И.Ю. Багрянской за выполнение рентгеноструктурного анализа, профессорам Университета Мюнстера (ФРГ) Й. Гробе за консультационную помощь в синтезе использованных в работе триметилсилилфосфанов и Э.-У. Вюртвайну за выполнение в рамках совместного исследования квантово-химических расчетов, сотрудникам лаборатории ферментов репарации ИХБФМ СО РАН д.х.н., профессору Г.А. Невинскому, к.х.н., н.с. О.Д. Захаровой за исследование биологической активности полученных в работе фторированных производных 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов, сотрудникам лаборатории физических методов исследования за регистрацию ЯМР и хроматомасс-спектров, и аналитической лаборатории НИОХ за выполнение элементного анализа и определение температур плавления впервые синтезированных соединений.

## Глава 1. Фосфанодегалогенирование фторированных производных бензола и пиридина (литературный обзор)

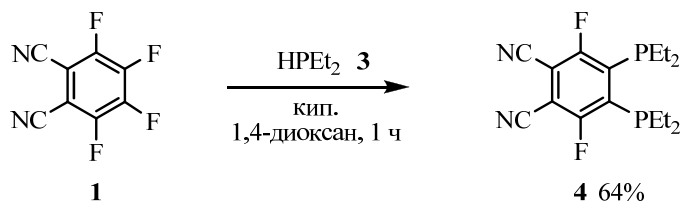
В связи с поставленной задачей синтеза фторсодержащих ди- и трифенилфосфанов из полифторбензолов целесообразно проанализировать литературные данные по взаимодействию фторароматических соединений со вторичными фосфор-центрированными нуклеофилами, в том числе с метил(фенил)- и дифенилфосфановыми реагентами.

### 1.1. Синтез фторарил- и арилфосфанов

Одним из широко используемых методов получения фторарилфосфанов является фосфанодефторирование фтораренов при действии вторичных фосфанов ( $\text{HPR}_2$ ). При этом нуклеофилы  $\text{HPR}_2$  эффективны в реакциях лишь с такими активными субстратами, как тетрафталонитрил (**1**) [37, 38] и пентафторпиридин (**2**) [39], в ряде случаев требуется присутствие оснований (триэтиламин, бис(триметилсилил)амин).

Наличие двух цианогрупп в составе субстрата **1** активирует его настолько, что фосфанодефторирование при действии диэтилфосфана (**3**) идет в отсутствие основания, приводя к продукту дизамещения – 4,5-бис(диэтилфосфанил)-3,6-дифторбензол-1,2-дикарбонитрилу (**4**) по (схеме 1) [37].

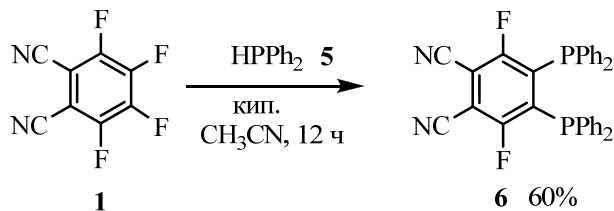
Схема 1



Действие двух эквивалентов дифенилфосфана (**5**) на фторированный фталонитрил **1** при кипячении в ацетонитриле приводит к образованию фосфана

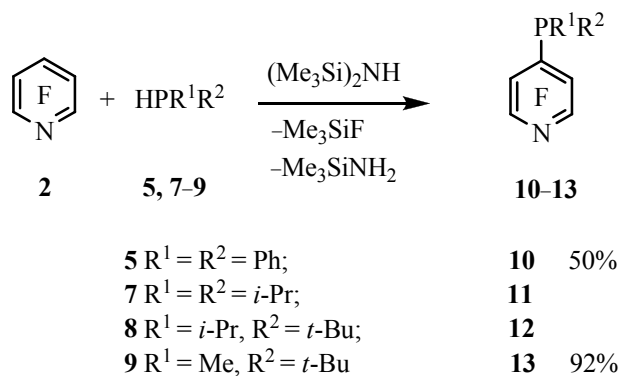
4,5-бис(дифенилфосфанил)-3,6-дифторбензол-1,2-дикарбонитрила (**6**) (схема 2) [38].

Схема 2



Вторичные фосфаны  $\text{HPR}^1\text{R}^2$  (**5**, бис(пропан-2-ил)фосфан (**7**), *t*-бутил(пропан-2-ил)фосфан (**8**), *t*-бутил(метил)фосфан (**9**)) легко реагируют с фторированным пиридином **2** как в отсутствие, так и в присутствии основания. При этом в присутствии оснований образуются соответствующие третичные фосфаны с выходами 50–92% (схема 3) [39].

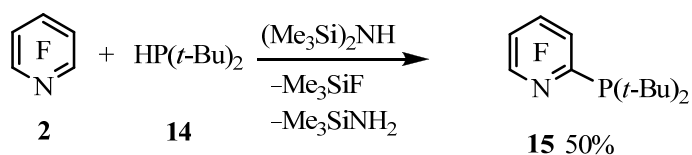
Схема 3



Выходы продуктов фосфанодефторирования зависят, прежде всего, от нуклеофильности фосфанов (**5**, **7–9**) и в меньшей степени от пространственных затруднений, создаваемых окружением у атома фосфора. Так, пиридин **2** реагирует с бис(пропан-2-ил)фосфаном **7** при 40–50 °С с образованием 4-[бис(пропан-2-ил)-фосфанил]-2,3,5,6-тетрафторпиридина (**11**) (выход по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  ~100%), в отличие от менее экранированного, но и менее нуклеофильного дифенилфосфана **5**, с которым за 6 ч при 100 °С превращается лишь на 50% в 4-(дифенилфосфанил)-2,3,5,6-тетрафторпиридин (**10**). В то же время дальнейшее

увеличение объема радикалов  $R^1$  и  $R^2$  в диалкилфосфанах **7–9** также начинает влиять на легкость протекания реакции: пиридин **2** с *t*-бутил(пропан-2-ил)фосфаном **8** полностью реагирует за неделю при 20 °С или за 2 ч при 60 °С с образованием 4-[*t*-бутил(пропан-2-ил)фосфанил]-2,3,5,6-тетрафторпиридина (**12**), а с еще более пространственно затрудненным ди-*t*-бутилфосфаном (**14**) практически не взаимодействует при 20 °С, а при 100 °С за 5 ч приводит в основном к неожиданному продукту – 2-(ди-*t*-бутилфосфанил)-3,4,5,6-тетрафторпиридину (**15**) (выход по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  95%) (схема 4) [39]. Авторы такое протекание реакции связывают с увеличением стерического напряжения в интермедиате при атаке объемистого фосфана **14** в положение 4 пентафторпиридина **2** по сравнению с более пространственно доступным положением 2.

#### Схема 4

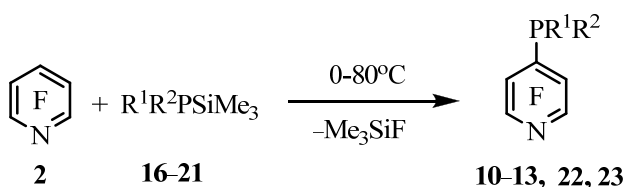


В качестве акцептора фтористого водорода выделяющегося в реакции (схемы 3 и 4) удобно использовать бис(триметилсилил)амин, который не реагирует в этих условиях с пиридином **2** и оставляет систему гомогенной. В отсутствие органических оснований реакция (схема 3) завершается практически так же быстро, однако продуктами являются гидрофториды фосфанов **10–13**, в которых атом азота протонирован. Авторы работы полагают, что наблюдаемые в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  различия химических сдвигов менее чем на 1 м.д. отвечают протонированию по атому азота фосфанопиридинов **10–13**, в случае же протонирования атома фосфора сдвиги были бы более значимыми. Обработка гидрофторидов фосфанопиридинов **10–13** триэтиламином или бис(триметилсилил)амином генерирует свободные основания [39].

Увеличение выходов фосфанов **10–13** из фторированных производных бензола и пиридина достигается использованием силилзамещенных фосфанов: дифенил(триметилсилил)фосфана  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  (**16**), бис(пропан-2-ил)(триметил-

силил)фосфана (*i*-Pr)<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (**17**), *t*-бутил(пропан-2-ил)(триметилсилил)фосфана (*t*-Bu)(*i*-Pr)PSiMe<sub>3</sub> (**18**), *t*-бутил(метил)(триметилсилил)фосфана (*t*-Bu)(Me)PSiMe<sub>3</sub> (**19**), *t*-бутил(фенил)(триметилсилил)фосфана Ph(*t*-Bu)PSiMe<sub>3</sub> (**20**) и диметил-(триметилсилил)фосфана Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> (**21**). Силилированные фосфаны, занимающие в ряду основности промежуточное положение между вторичными фосфанами и фосфидами щелочных металлов, являются весьма удобными, селективными и эффективными реагентами для введения диалкилфосфановых групп R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P в полифторированные арены. Этим путем фосфаны **10–13** получены с высокими выходами 81–94% в гораздо более мягких условиях (ср. со схемами 3 и 4) (схема 5) [39]:

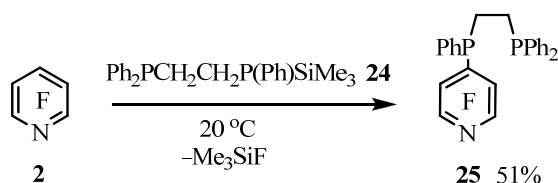
### Схема 5



|                                                                           |               |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>16</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ph;                         | <b>10</b> 81% |
| <b>17</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <i>i</i> -Pr;               | <b>11</b> 90% |
| <b>18</b> , R <sup>1</sup> = <i>i</i> -Pr, R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu; | <b>12</b> 88% |
| <b>19</b> , R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu;           | <b>13</b> 94% |
| <b>20</b> , R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = <i>t</i> -Bu;           | <b>22</b> 84% |
| <b>21</b> , R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Me                          | <b>23</b> 86% |

Использование [2-(дифенилфосфанил)этил](фенил)(триметилсилил)фосфана (**24**) приводит к производному пиридина – 4-{[2-(дифенилфосфанил)этил](фенил)фосфанил}-2,3,5,6-тетрафторпиридину (**25**) (схема 6) [39].

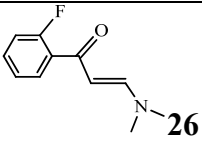
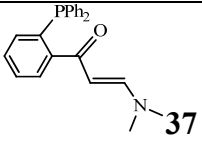
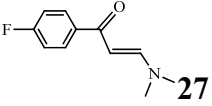
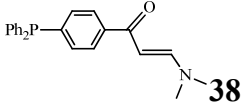
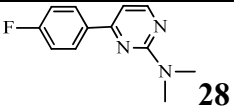
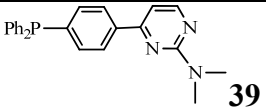
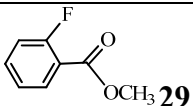
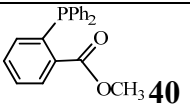
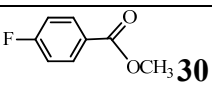
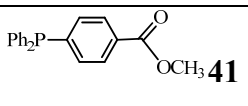
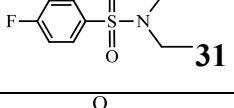
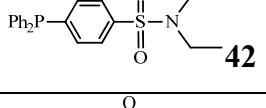
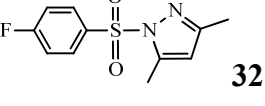
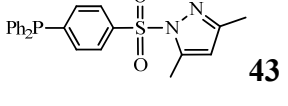
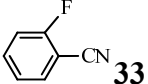
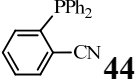
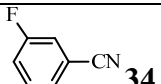
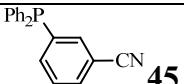
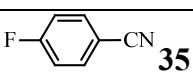
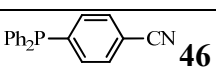
### Схема 6



Катализируемое фторидом цезия взаимодействие монофтораренов (**26–35**), содержащих, по крайней мере, одну электроноакцепторную группу с

фенилсилилфосфанами:  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  **16** и циклогексил(фенил)(триметилсилил)фосфаном  $\text{Ph}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{PSiMe}_3$  (**36**) приводит с высокими выходами к ряду новых арилфосфанов (**37–46**) и (**47**) соответственно; или с бис- и трис(триметилсилил)-фосфанами  $\text{RP}(\text{SiMe}_3)_n$  (где  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $n = 2$  (**48**);  $\text{R} = \text{нет}$ ,  $n = 3$  (**49**)) приводит к арилфосфанам (**50–55**) (см. таблицы 1 и 2; схемы 7–9) [40]. Реакции проходят в мягких условиях, с использованием минимальных количеств растворителя и без образования солей, что облегчает процесс выделения продуктов.

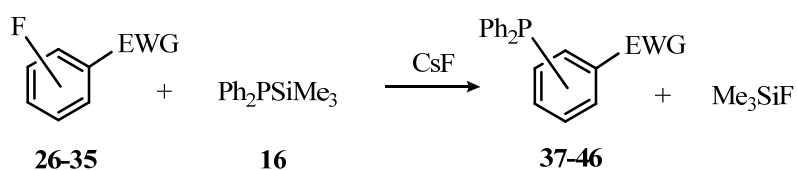
**Таблица 1** – Взаимодействие монофтораренов **26–35** с силилфосфаном **16**.

| Фторарен                                                                                      | CsF/mol% | T/°C        | t/мин | Продукт                                                                                         | Выход (%)       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
|  <b>26</b>   | 126      | комн. темп. | 2880  |  <b>37</b>   | 95 <sup>a</sup> |
|  <b>27</b>  | 20       | 80          | 60    |  <b>38</b>  | 94 <sup>b</sup> |
|  <b>28</b> | 10       | комн. темп. | 1440  |  <b>39</b> | 74 <sup>b</sup> |
|  <b>29</b> | 50       | комн. темп. | 60    |  <b>40</b> | 81 <sup>b</sup> |
|  <b>30</b> | 20       | комн. темп. | 50    |  <b>41</b> | 92 <sup>b</sup> |
|  <b>31</b> | 50       | комн. темп. | 5     |  <b>42</b> | 99 <sup>b</sup> |
|  <b>32</b> | 32       | –12         | 75    |  <b>43</b> | 90 <sup>b</sup> |
|  <b>33</b> | 50       | комн. темп. | 10    |  <b>44</b> | 94 <sup>b</sup> |
|  <b>34</b> | 21       | комн. темп. | 20    |  <b>45</b> | 97 <sup>b</sup> |
|  <b>35</b> | 17       | комн. темп. | 10    |  <b>46</b> | 80 <sup>b</sup> |

<sup>a</sup>Выход по данным ЯМР  $^{31}\text{P}$  и/или  $^1\text{H}$ . <sup>b</sup>Выход выделенного продукта.

Данная методика позволяет достаточно легко и в больших количествах получать целевые арилфосфаны. Реакция фосфана **16** с наименее реакционно-способным фторареном **27** требует нагрева до 80 °С. Взаимодействие остальных более электроннонасыщенных субстратов, представленных в таблице 1, протекает уже при комнатной температуре и требует выдержки от нескольких минут до нескольких часов. Более реакционноспособные фторарены реагируют с саморазогревом (схема 7) [40].

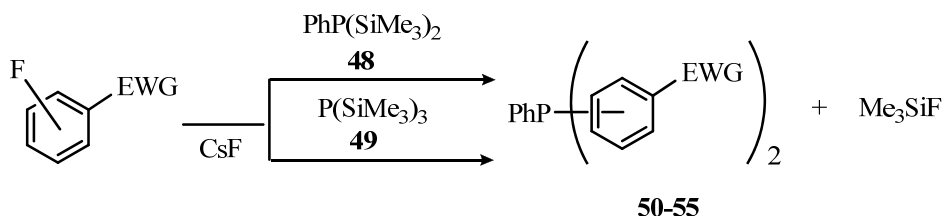
Схема 7



Реакции *мета*-замещенных фтораренов протекают только в случае наличия сильноакцепторной группы. Активность *пара*-замещенных фтораренов увеличивается в ряду: C(O)CH=CH–NMe<sub>2</sub> < C(O)OMe < SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, CN. Из-за стерических препятствий *орто*-замещенные фторарены показали меньшую реакционную способность, чем их *пара*-замещенные изомеры.

Различие в активности самих фосфанов заметно при использовании бис- и трис(триметилсилил)фосфанов RP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (где R = Ph, n = 2 (**48**); R = нет, n = 3 (**49**)) (таблица 2 и схема 8) [40].

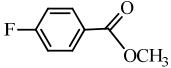
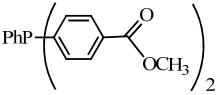
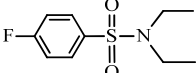
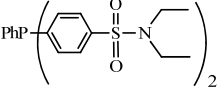
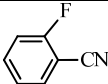
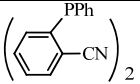
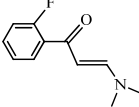
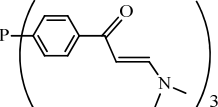
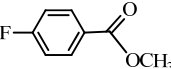
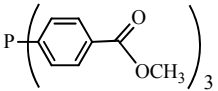
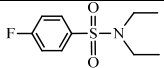
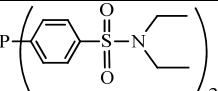
Схема 8



Синтез трис-*орто*-замещенных фтораренов невозможен из-за стерических препятствий, тогда как получение аналогичных *пара*-замещенных изомеров в реакции с бис- и трисилилфосфанами **48** и **49** протекает с образованием

продуктов **50–55** с высокими выходами (таблица 2 и схема 8) [40]. Экспериментальные данные согласуются с расчетами, проведенными авторами работы, которые показывают, что стабилизация фосфид иона тем выше, чем меньше степень замещенности силилфосфанов (**16**, **48**, **49**). Из этих данных следует, что активность силилфосфанов по отношению к фторид иону увеличивается в ряду:  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3 < \text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2 < \text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ .

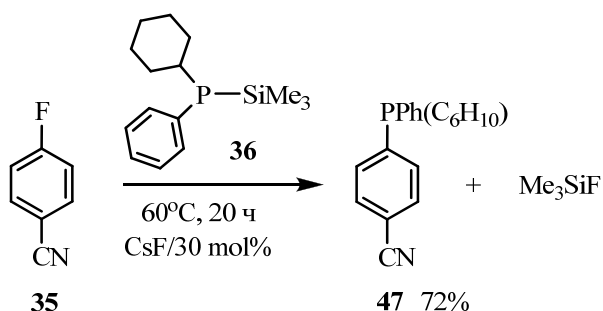
**Таблица 2** – Взаимодействие монофтораренов (**26**, **30**, **31**, **33**) с фосфанами **48** и **49**.

| Фосфан    | Фторарен                                                                                         | CsF/mol% | T/°C           | t/мин | Продукт                                                                                            | Выход <sup>a</sup> (%) |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <b>48</b> | <br><b>30</b>   | 50       | комн.<br>темп. | 10    | <br><b>50</b>   | 81                     |
| <b>48</b> | <br><b>31</b>  | 100      | комн.<br>темп. | 10    | <br><b>51</b>  | 93                     |
| <b>48</b> | <br><b>33</b> | 47       | комн.<br>темп. | 10    | <br><b>52</b> | 80                     |
| <b>49</b> | <br><b>26</b> | 44       | 100            | 240   | <br><b>53</b> | 97                     |
| <b>49</b> | <br><b>30</b> | 50       | комн.<br>темп. | 360   | <br><b>54</b> | 94                     |
| <b>49</b> | <br><b>31</b> | 297      | комн.<br>темп. | 360   | <br><b>55</b> | 94                     |

<sup>a</sup>Выход выделенного продукта.

Замена одной фенильной группы в фосфане **36** на циклогексильную, в реакции с 4-фторбензонитрилом **35** привела к 4-[циклогексил(фенил)фосфанил]-бензонитрилу **47** (схема 9) [40].

Схема 9

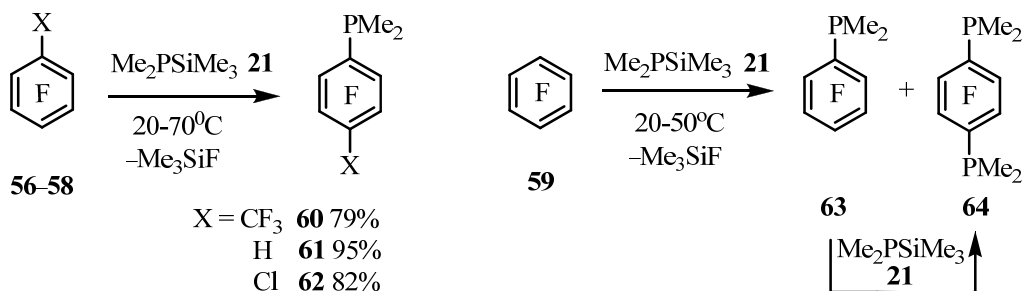


Для завершения реакции потребовалась 20 ч выдержка при  $60^\circ\text{C}$ . Наиболее подробно изучено замещение атома фтора в полифтораренах  $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CF}_3$  (**56**),  $\text{H}$  (**57**),  $\text{Cl}$  (**58**),  $\text{F}$  (**59**)) и пентафторпиридине **2** группами  $\text{PMe}_2$  при действии реагента  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$  **21** [41–44].

Полифторарены  $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$  реагируют с  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$  **21** с заметной скоростью уже при комнатной температуре без растворителя или в бензоле (схема 10), давая почти количественно продукты *para*-фосфанодефторирования (**60–62**). В случае гексафторбензола **59** образуется не только диметил(пентафторфенил)фосфан (**63**), но и продукт его превращения – [4-(диметилфосфанил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-диметилфосфан (**64**). Степень образования продукта дизаменции в исходном соединении **59** можно понизить, увеличивая соотношение  $\text{C}_6\text{F}_6:\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$ . Таким образом, при десятикратном избытке  $\text{C}_6\text{F}_6$  выходы продуктов **63** и **64** после 125 ч при комнатной температуре составляют соответственно 65% и 15%. При соотношении  $\text{C}_6\text{F}_6:\text{Me}_2\text{PSiMe}_3 = 1:2$  был выделен продукт **64** [42–44] (схема 10).

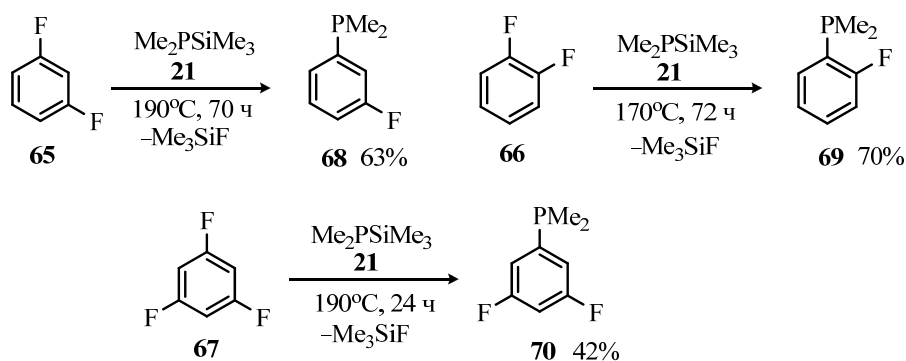
Превращения относительно слабореакционных субстратов – ди-, трифторбензолов (**65–67**) с диметилсилилфосфаном **21** без растворителя или в бензоле требуют весьма высоких температур ( $170\text{--}190^\circ\text{C}$ ), вследствие чего их проводят в запаянных ампулах.

## Схема 10



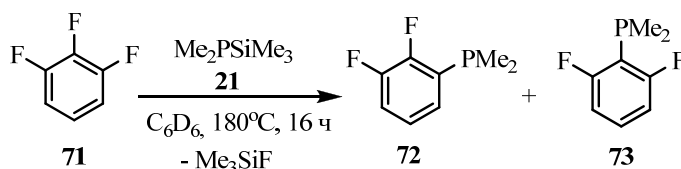
Таким образом, получены монозамещенные продукты: (3-фторфенил)диметилфосфан (**68**), (2-фторфенил)диметилфосфан (**69**), (3,5-дифторфенил)диметилфосфан (**70**), выделенные с выходами 42–70% (схема 11) [41, 43].

## Схема 11



1,2,3-Трифторбензол (**71**) взаимодействует с силилфосфаном **21** при 180 °С, давая смесь изомерных продуктов – (2,3-дифторфенил)диметилфосфана (**72**) и (2,6-дифторфенил)диметилфосфана (**73**) в соотношении 1:1 (схема 12) [45].

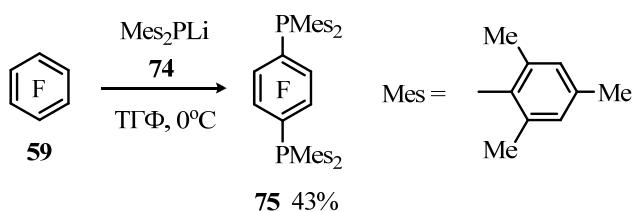
## Схема 12



Соли щелочных металлов вторичных фосфанов  $\text{MPR}_2$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Mes}$ ) самые активные реагенты фосфанодегалогенирования производных бензола в

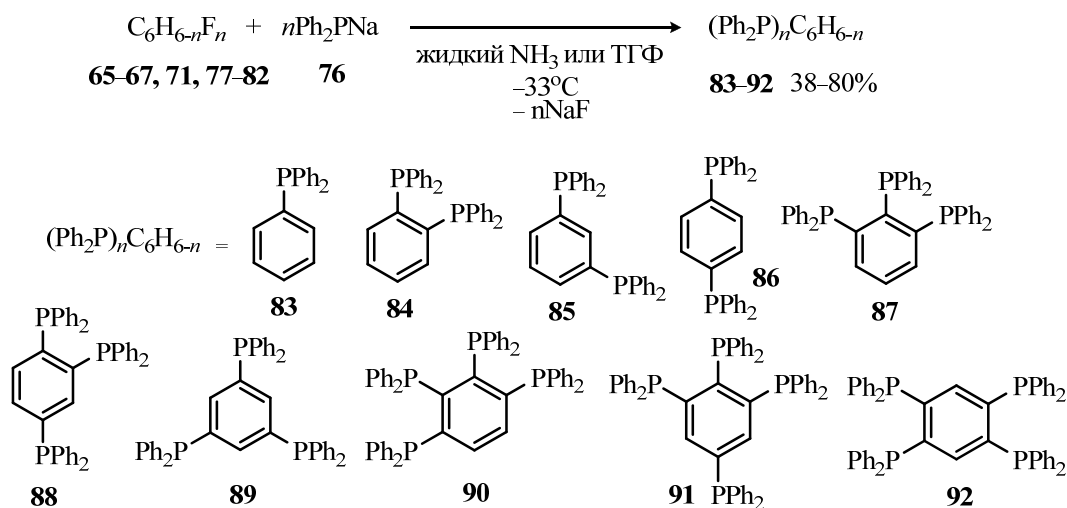
среде жидкого аммиака или ТГФ. Взаимодействие гексафторбензола **59** с литиобис(2,4,6-триметилфенил)фосфаном (**74**) приводит только к продукту дизамещения – {4-[бис(2,4,6-триметилфенил)фосфанил]-2,3,5,6-тетрафторфенил}-бис(2,4,6-триметилфенил)фосфану (**75**) (схема 13) [46]. Авторы полагают, что дальнейшее фосфанодефторирование не реализуется вследствие больших пространственных препятствий, оказываемых димезитилфосфановой группой.

Схема 13



Действием дифенилфосфида натрия (**76**) на фторбензол (**77**) или изомерные ди-, три- и тетрафторбензолы (**65–67**, **71**, **78–82**) получены соответствующие продукты полного замещения атома фтора (**83–92**) (схема 14) [47, 48].

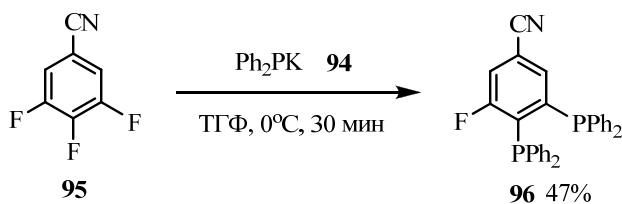
Схема 14



Взаимодействие содержащих хлор или бром фторированных аренов с диметилфосфидом лития  $\text{Me}_2\text{PLi}$  (**93**) сопровождается замещением тяжелого галогена и полизамещением, что приводит к сложным смесям продуктов [49].

При действии двух эквивалентов дифенилфосфида калия  $\text{Ph}_2\text{PK}$  (**94**) на 3,4,5-трифторбензонитрил (**95**) в ТГФе был получен продукт дизаменения – 3,4-бис(дифенилфосфанил)-5-фторбензонитрил (**96**). Обработка реакционной смеси еще одним эквивалентом соли **94** не привела к продуктам дальнейшего замещения (схема 15) [38].

Схема 15



Из приведенных данных следует, что при взаимодействии как моно-, так и полифторированных аренов (бензол, пиридин) с активными реагентами фосфорилирования, такими как силилфосфаны  $\text{R}^1\text{R}^2\text{PSiMe}_3$  (где  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}$  **16**;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = i\text{-Pr}$  **17**;  $\text{R}^1 = i\text{-Pr}, \text{R}^2 = t\text{-Bu}$  **18**;  $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = t\text{-Bu}$  **19**;  $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = t\text{-Bu}$  **20**;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}$  **21**) и фосфиды  $\text{MPR}_2$  (где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ), легко образуются диалкил-, алкилфенил и дифенилфосфорсодержащие производные аренов. В некоторых случаях требуется присутствие добавок основания, особенно в тех случаях, когда в субстрате нет активирующих акцепторных групп. При использовании же активных субстратов и реагентов наблюдают образование ди- и полифосфорилированных продуктов. В литературе не обнаружено примеров взаимодействия фторированных аренов с трифенилфосфанами.

## 1.2. Механизм фосфанодефторирования фтораренов

Как показано выше, в реакции 1,2,3-трифторбензола **71** с  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$  **21** образуется смесь изомерных продуктов монозамещения **72** и **73** в соотношении 1:1 (схема 12) [45]. Это соотношение изомеров значительно отличается от полученного при метоксидефторировании того же субстрата (1,2-дифтор-3-

Fc1cccc(F)c1 (65) + Fc1ccccc1F (66)  $\xrightarrow[170^\circ\text{C, solv.}]{\text{Me}_2\text{PSiMe}_3 \text{ 21}}$  FCc1cccc(P)(C)C1 (68) + FC1=CC=CC=C1P(C)C (69)

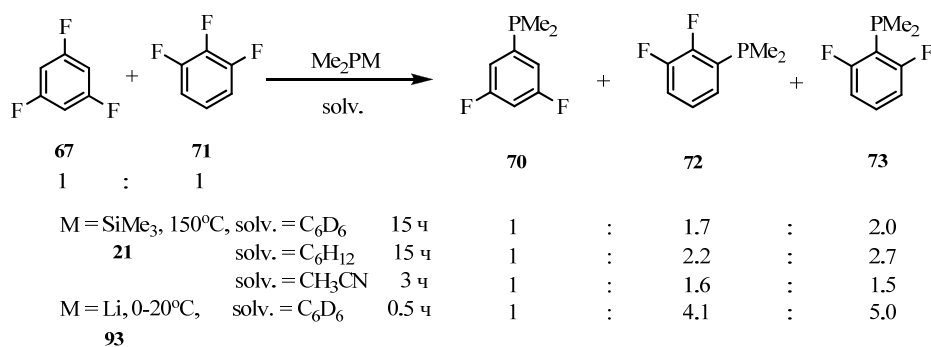
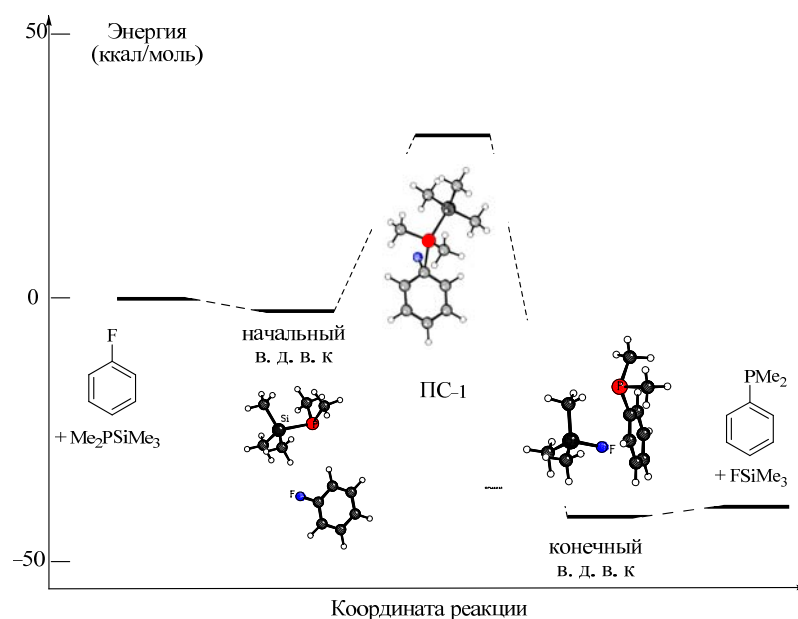
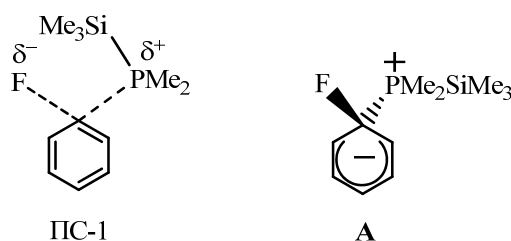
|    |   |    |                                        |      |   |     |
|----|---|----|----------------------------------------|------|---|-----|
| 65 | : | 66 |                                        | 68   | : | 69  |
| 1  | : | 1  |                                        | 1    | : | 3.4 |
|    |   |    | solv. = C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>  | 13 η | : | 3.9 |
|    |   |    | solv. = C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 15 η | : | 4.4 |
|    |   |    |                                        | 30 η | : |     |

Результаты выполненных в этой связи квантово-химических расчетов энергетического профиля реакций фторбензола **77** и 1,2,3-трифторбензола **71** с  $\text{Me}_3\text{SiPMe}_2$  **21** в газовой фазе [53] показали, что выявленная субстратная и позиционная селективности, скорее всего, обусловлены реализацией синхронного одностадийного механизма нуклеофильного замещения ( $\text{A}_\text{N}\text{D}_\text{N}$ ) с единственным ПС (ПС-1 в случае соединения **77**, рисунок 1).

Рассчитанные энергетические профили включают одно ПС и два ван-дер-ваальсовых комплекса (в. д. в. к), сформированных исходными реагентами (начальный в. д. в. к) и конечными продуктами (конечный в. д. в. к). ПС

соответствует синхронному образованию C–P связи и разрыву связей C–F и Si–P (рисунок 2), и не включает образование интермедиата типа комплекса Мейзенгеймера А.

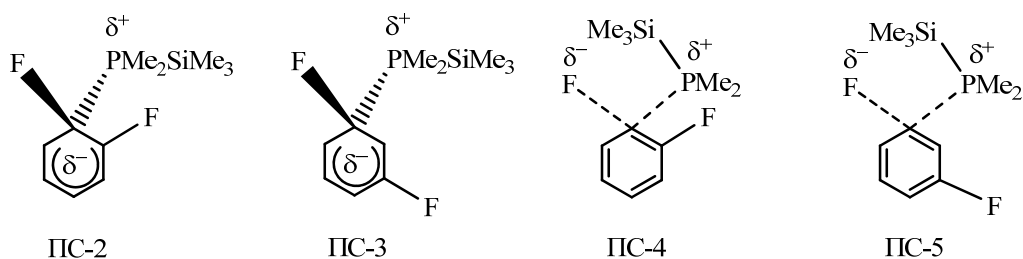
Схема 17

Рисунок 1. Энергетический профиль реакции фторбензола **77** с Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> **21** [53]Рисунок 2. Схемы ПС-1 и интермедиата типа комплекса Мейзенгеймера А для реакции фторбензола **77** с Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> **21**

Авторы полагают, что  $S_NAr$  механизм не реализуется из-за того, что соответствующий ему интермедиат **A** (рисунок 2) энергетически не выгоден в газовой фазе или неполярных растворителях вследствие совокупности причин: разделения противоположных зарядов, отсутствия сильных электроноакцепторных заместителей, способных стабилизировать анионный циклогексадиенильный фрагмент, и связанной с его образованием полной потерей ароматичности остова. Напротив, переходное состояние ПС-1 механизма  $A_ND_N$  более благоприятно вследствие сохранения в значительной степени ароматичности кольца, меньшего разделения зарядов, притом, что отрицательный заряд, локализованный в основном на атоме фтора, в значительной степени стабилизирован близостью положительного заряда на атоме фосфора [44].

В основе различий соотношений парциальных факторов для механизмов  $S_NAr$  ( $f_{мета-F} > f_{орто-F}$ ) и  $A_ND_N$  ( $f_{орто-F} > f_{мета-F}$ ) лежит именно степень потери ароматичности в соответствующих ПС, как это рассмотрено на примере дифторбензолов (рисунок 3). В первом случае стабилизирующий карбанионное ПС-2 индуктивный эффект *орто*-F, в отличие от такового *мета*-F в ПС-3, существенно компенсируется дестабилизирующим электронодонорным резонансным эффектом *орто*-атома фтора. В ПС-4, как и в ПС-5, механизма  $A_ND_N$  резонансная дестабилизация мала, а соотношение  $f_{орто-F} > f_{мета-F}$  обусловлено соотношением  $-I$ -эффектов *орто*-F  $>$  *мета*-F.

**Рисунок 3.** Схемы ПС для реакций дифторбензолов **65** и **66** с  $Me_2PSiMe_3$  **21**



Взаимодействие трифторбензолов **71** и **67** с  $Me_2PLi$  **93**, реагирующим в газовой фазе или в неполярном растворителе в виде тесной ионной пары, согласно расчетам [44] также реализуется по механизму  $A_ND_N$ .

В целом, суммируя изложенные данные, можно заключить, что производные диалкилсилилфосфанов  $R^1R^2PSiMe_3$  ( $R^1, R^2 = Me, i-Pr, t-Bu$ ), показали себя как весьма эффективные и селективные реагенты для введения диалкилфосфановых групп  $R^1R^2P$  в полифторарены  $C_6F_5X$  ( $X = H, F, Cl, CF_3$  и др.) и монофторбензолы.

При этом менее нуклеофильные фенилсилилфосфаны  $RPhPSiMe_3$  ( $R = t-Bu, C_6H_{10}, Ph$ ), а также бис- и трис(триметилсилил)фосфаны  $RP(SiMe_3)_n$  ( $R = Ph, n = 2; R = \text{нет}, n = 3$ ), успешно использованы для модификации лишь наиболее реакционноспособного из перечисленных субстратов – пентафторпиридина [39] и ряда фторариллов, содержащих по крайней мере по одной электроноакцепторной группе [40].

При этом состав продуктов в реакционной смеси указывает на то, что замещение атома фтора в менее активированных для нуклеофильной атаки ди- и трифторбензолах протекало, скорее всего, по одностадийному синхронному механизму  $A_ND_N$ . Реакции фосфанов  $R^1PhPSiMe_3$  ( $R^1 = Me, Ph$ ) с трифторбензолами ранее не изучались.

Принимая во внимание, что фторированные фосфорсодержащие органические соединения рассматриваются в качестве потенциально полезных веществ для применения в различных направлениях химии, медицины и техники (см. Введение). Все сказанное предопределяет важность разработки новых подходов к синтезу фторированных арилфосфанов, с учетом возможности использования их в качестве нуклеофилов для введения фосфора в более сложные органические композиции. Выявление закономерностей взаимодействия фторированных аренов с фенилфосфанами составит предсказательную основу планирования синтеза.

### 1.3. Арилфосфанилирование 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов

В этом разделе рассмотрены литературные данные, которые важны для разработки методов синтеза фосфорсодержащих 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов. В первую очередь наше внимание сосредоточено на превращениях фторированных хинонов, осуществляемых с участием атома фтора. Обзор также содержит данные о реакциях, проходящих по карбонильной группе, реализацию которых можно ожидать и во фторированных аналогах.

### 1.4. Синтез фосфорсодержащих бетаинов из 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов

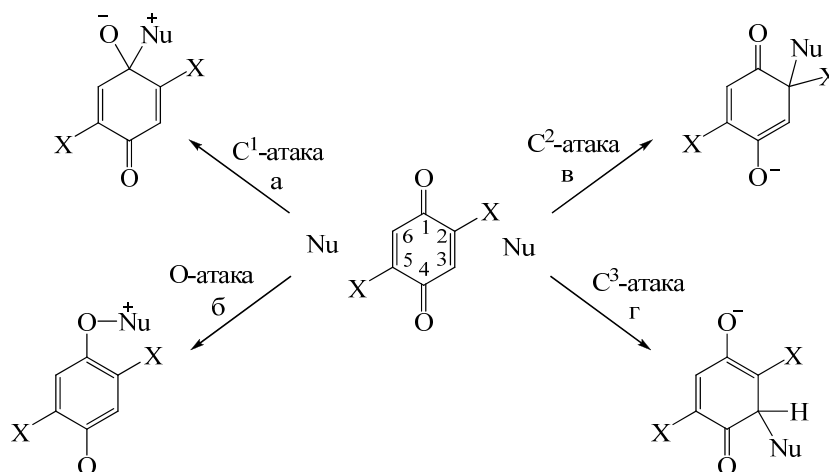
#### 1.5. Общие сведения о реакциях 1,4-хинонов с нуклеофилами

Для того чтобы ориентироваться в многочисленных реакциях хинонов, нужно иметь ввиду, что: 1) главной отличительной чертой хинонов и их производных является стремление образовывать энергетически выгодную ароматическую или семихиноновую систему; 2) важным признаком является способность хинонов обменивать кольцевые заместители, не нарушая хинонной структуры; 3) большинство реакций хинонов протекает по гетеролитическому пути с образованием продуктов присоединения или замещения [54]. Нуклеофильная атака может происходить у одной из двух карбонильных групп хинонов показанного типа (см. пути а и б, схема 18), либо путем сопряженного 1,4-присоединения (см. пути а и б, схема 18). При этом в зависимости от заместителя при атоме углерода превращение осуществляется по пути а или б (схема 18) [55].

К примеру, реакцию хинона с нуклеофилом по реакции (в) можно представить как единый процесс, первая стадия которого одинакова для присоединения ( $Ad_N$ ) и замещения ( $S_N$ ) и состоит в присоединении нуклеофильного реагента ( $Nu^-$ ) к углероду кольца с образованием анионного  $\sigma$ -

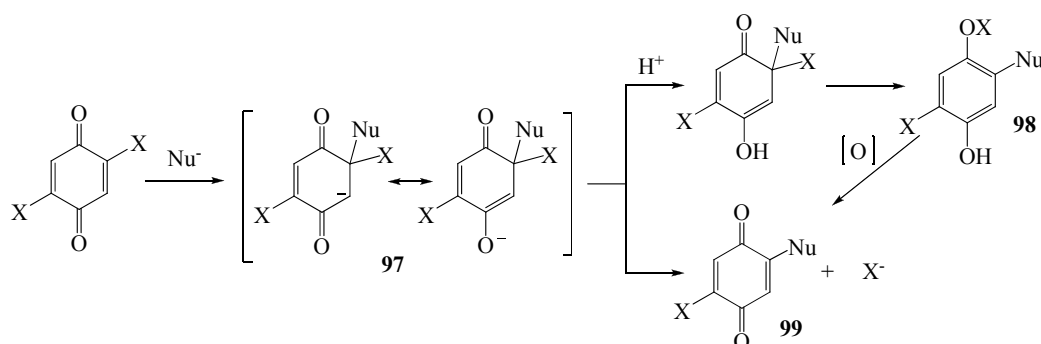
комплекса, строение которого может быть в первом приближении описано резонансом представленных на схеме 19 предельных структур (97).

Схема 18



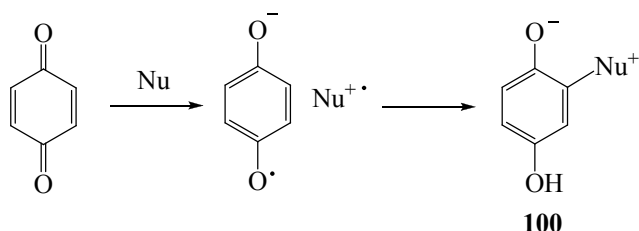
Его стабилизация осуществляется путем присоединения или замещения. Если заместитель  $X$  – плохая уходящая в виде аниона группа, например атом водорода, то реализуется присоединение протона ( $H^+$ ) и последующая изомеризация с образованием гидрохинона (98). В случае обладающего нуклеофугностью заместителя  $X$  ( $Hlg$ ,  $RO$ ,  $R_2N$ ) происходит стабилизация  $\sigma$ -комплекса путем отщепления аниона  $X^-$  с формированием хинона (99). Гидрохинон 98 с донорными заместителями способен легко окисляться в хинон 99 (схема 19) [54].

Схема 19



В некоторых случаях может реализоваться перенос электрона от нуклеофильного реагента к хинону с образованием ион-радикальной пары, рекомбинация которой ведет к бетаиновой структуре (**100**) (схема 20) [54].

Схема 20



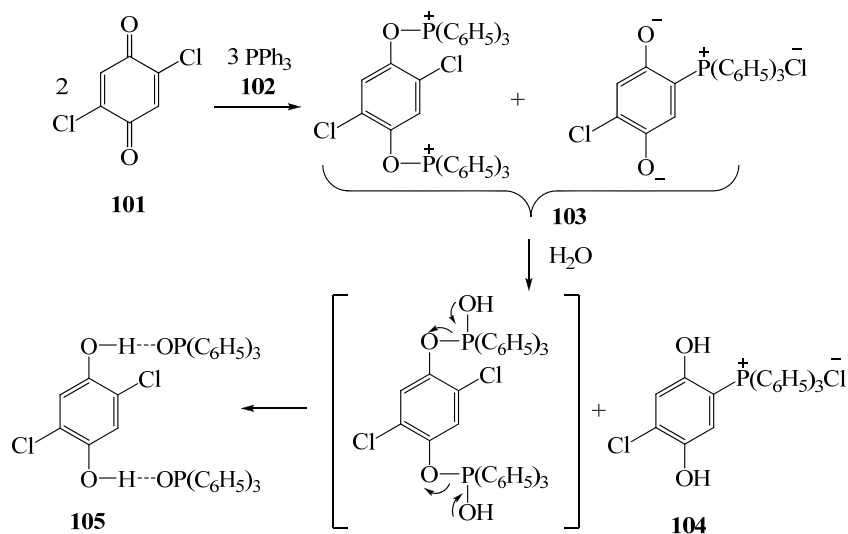
Реакции фторированных производных 1,4-бензохинона с фосфанами не известны. Однако известны реакции указанного типа для хлорированных аналогов, например: 2,5-дихлор-1,4-бензохинона и хлоранила, и они будут рассмотрены ниже, что позволит составить представление о возможности осуществления подобных превращений на фторированных хинонах.

#### 1.6. Взаимодействие галогенированных 1,4-бензохинонов с фенилфосфанами с образованием фосфорсодержащих бетаинов

Взаимодействие 2,5-дихлорциклогекса-2,5-диен-1,4-диона (**101**) с трифенилфосфаном (**102**) протекает лишь при соотношении хинон:фосфан = 2:3, давая комплекс (**103**), гидролиз которого приводит к соединениям (**104**) и (**105**) с выходами 31% и 18%, соответственно (схема 21) [56]. При этом требуется тщательная защита от атмосферной влаги. Процесс осуществляют в безводном бензоле в сухой камере.

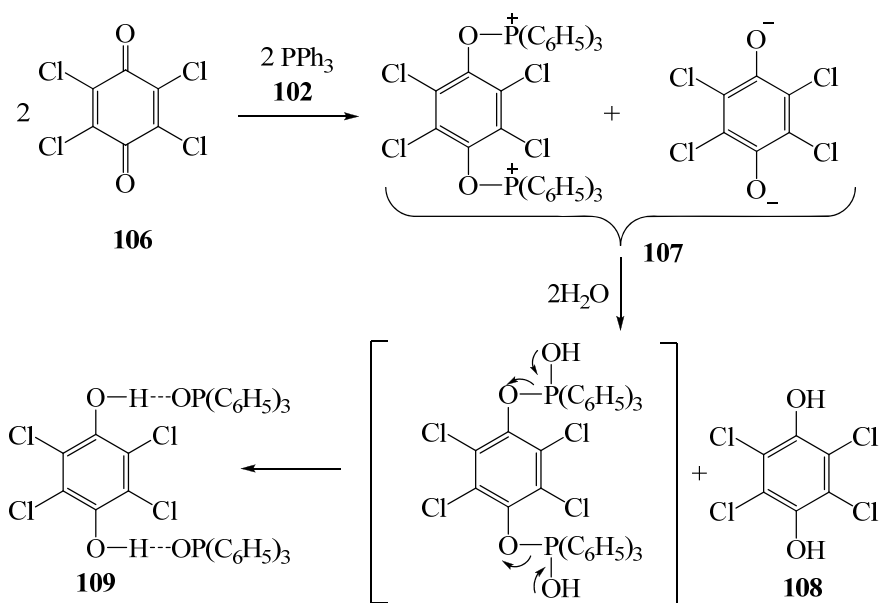
Спектр ЭПР со сложной сверхтонкой структурой сигналов в системе 2,5-дихлор-1,4-бензохинон/триарилфосфан свидетельствует об образовании фосфорсодержащих парамагнитных частиц [57].

## Схема 21



Взаимодействие хлоранила (**106**) с одним эквивалентом трифенилфосфана **102** в безводном бензоле дает комплекс (**107**), гидролиз которого приводит к образованию тетрахлорбензол-1,4-диола (**108**) и соединения (**109**) (схема 22).

## Схема 22

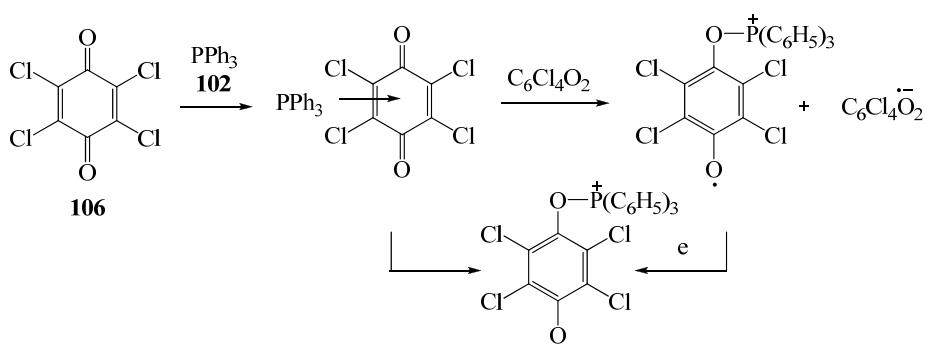


Авторы полагают, что оно представляет собой комплекс, состоящий из двух молекул трифенилфосфаноксида (**110**) и одной молекулы гидрохинона **108**,

соединенных водородными связями [56, 58]. Важно отметить, что в этом случае не происходит замещения атома хлора на трифенилфосфановую группу.

Позднее методами УФ и ЭПР-спектроскопии было показано, что в реакции фосфана **102** с хлоранилом **106**, а также с бром- и иоданилами парамагнитные продукты образуются в основном за счет окисления хиноном комплексов с переносом заряда фосфан–хинон, но это лишь один из путей, ведущих к конечному продукту (схема 23) [59].

Схема 23

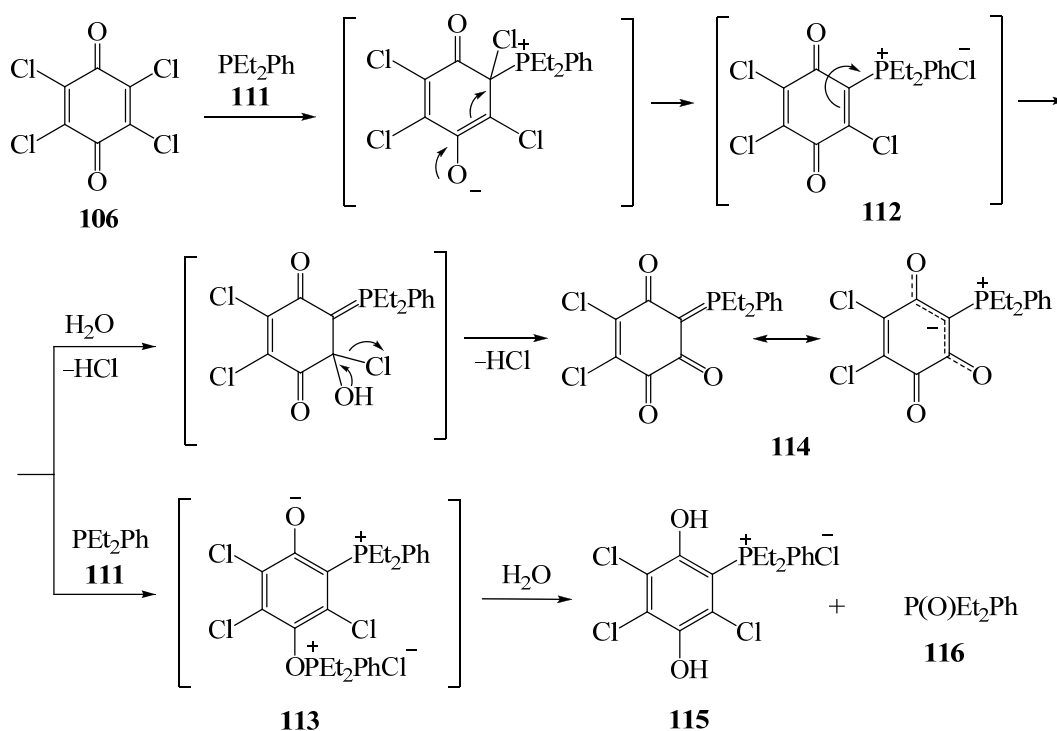


Наблюдаемое различие в поведении хинонов **101** и **106** объяснено авторами [56, 58] бóльшим окислительно-восстановительным потенциалом хлоранила **106**, чем дихлорхинона **101**. В последнем случае происходит присоединение фосфана **102** как к атомам кислорода, так и к C=C связи хинонного кольца с замещением атома хлора. Образующийся комплекс **103** имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал, вследствие присутствия электроноакцепторной фосфониевой группы, и способен окислять фосфан **102** в оксид **110**. Атака реагента по месту расположения атома хлора в хинонном кольце объясняется более низкой электронной плотностью в этом положении по сравнению с незамещенным положением [56].

При быстром добавлении раствора диэтилфенилфосфана (**111**) в бензоле к раствору хлоранила **106** в том же растворителе в соотношении ~1.4:1.0 при комнатной температуре образуется осадок соединений (**112**) и (**113**), гидролиз которых дает бетаин (**114**) и гидрохинон (**115**) с выходами ~75% и 20%, соответственно. В результате медленного добавления (30 мин) одного

эквивалента фосфана **111** к раствору хлоранила **106** в бензоле и последующего нагрева в течение 1 ч при 40 °С образуется соединение **114** с выходом 76% (схема 24) [58]. В отличие от результатов взаимодействия того же субстрата **106** с фосфаном **102** (ср. со схемой 22), в последнем случае основные продукты реакции соответствуют присоединению фосфана **111** к атому углерода с образованием соли **112** (схема 24). По мнению авторов цитируемой работы, в зависимости от условий проведения эксперимента, соль **112** либо подвергается гидролизу, ведущему к бетаину **114**, либо атаке фосфаном **111** по атому кислорода с образованием соли **113**, гидролиз которой дает гидрохинон **115** и диэтилфенилфосфаноксид (**116**) (схема 24) [58].

Схема 24



Аналогичное взаимодействие хинона **106** или самого бетаина **114** с избытком фосфана **111** в среде бензола дает бетаин – {4-[диэтил(фенил)фосфаниумил]-2,5-диоксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил} диэтилфенилфосфаниум (**117**) с выходами 45–50% (схема 25) [58].

По мнению авторов, переходные состояния, отвечающие атаке фосфана по

атомам кислорода и углерода, могут быть отображены структурами ПС-7 и ПС-8, соответственно (рисунок 4) [58].

Схема 25

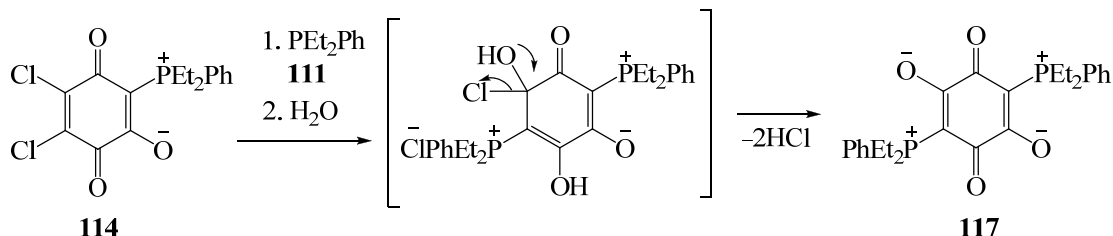
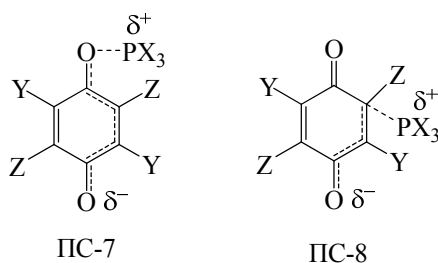


Рисунок 4. Схемы ПС для реакций 1,4-бензохинонов с фосфаном



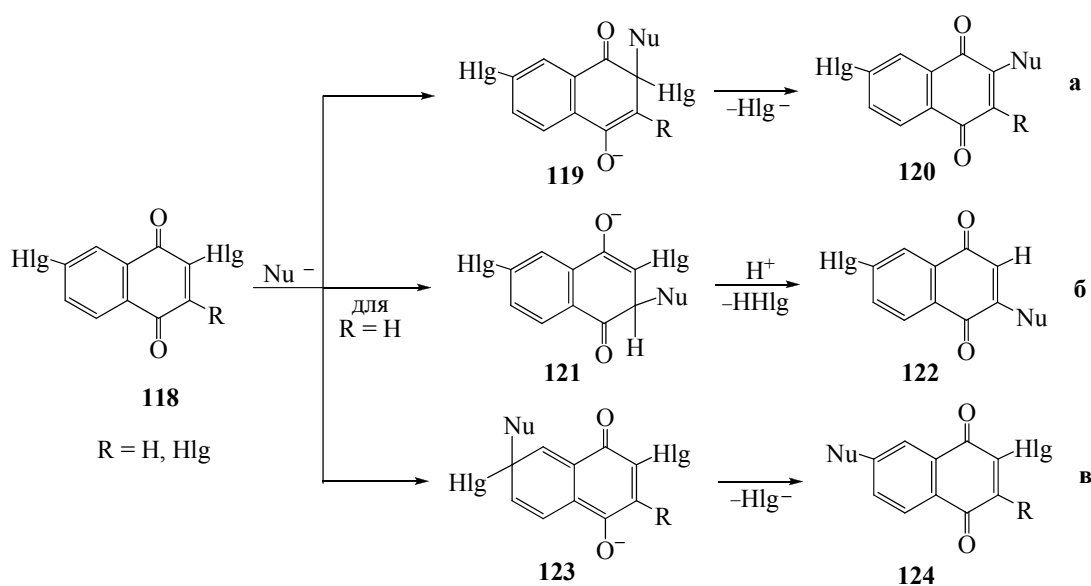
Можно полагать, что атака по атому кислорода предпочтительней вследствие того, что в ПС-7 кольцо обладает определенной ароматичностью. Однако это ПС характеризуется бóльшим разделением зарядов, чем ПС, отвечающее реакции по кольцу. В случае когда все  $X = \text{C}_6\text{H}_5$  атака по атому кислорода становится менее предпочтительной, но имеет место в реакции с хлоранилом из-за пространственной затрудненности объемного реагента при атоме углерода, связанного с атомом хлора. В случае когда  $X_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ , осуществляется атака по атому углерода из-за меньшего объема фосфана **111** и его бóльшей нуклеофильности по сравнению с трифенилфосфаном **102**.

Можно полагать, что фторанил и его производные способны взаимодействовать с фосфанами типа **102** с образованием продуктов присоединения по атому кислорода, так и в варианте замещения атома фтора.

### 1.7. Взаимодействие галогенированных 1,4-нафтохинонов с трифенилфосфаном с образованием фосфорсодержащих бетаинов

Галогенированные по хинонному и бензольному фрагментам 1,4-нафтохиноны (**118**) потенциально обладают весьма сильной и полифункциональной электрофильностью. Наиболее изучены в этом отношении хиноны типа **118**, содержащие атомы галогена ( $\text{Hlg} = \text{Cl}, \text{F}$ ) в хинонном ядре. Основная схема их взаимодействия с нуклеофильными реагентами – винильное замещение. Общепринятым для него является механизм  $\text{Ad}_\text{N}-\text{E}$ , включающий присоединение реагента с образованием  $\sigma$ -комплекса (**119**) и отщепление аниона галогена от последнего с образованием продукта замещения (**120**) (схема 26, путь а) [60]. Этот механизм, характерный для активированных (в данном случае  $\pi$ -электроноакцепторным влиянием карбонильных групп) винилгалогенидов [61], аналогичен и весьма близок по структурным эффектам механизму ароматического нуклеофильного замещения  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ . В ряду галогенов наиболее легко замещаемым в этих реакциях является атом фтора.

Схема 26



При наличии в хинонном фрагменте незамещенного положения нуклеофил способен присоединяться по нему с образованием  $\sigma$ -комплекса (**121**), что в итоге

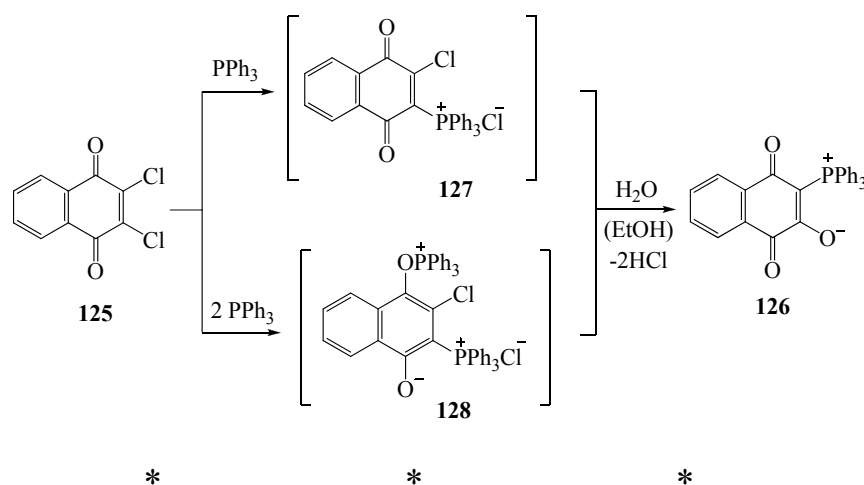
приводит к продукту кин-замещения (**122**) (путь б) [62]. Хиноны **118** могут присоединять нуклеофил и по карбонильной группе [63]. Ранее практически не изученное нуклеофильное замещение галогена в бензольном фрагменте хинонов **118** (путь в), хотя и возможно, но а priori представляется менее вероятным вследствие потери ароматичности при образовании интермедиата (**123**).

Взаимодействие фторированных 1,4-нафтохинонов с фосфанами не изучалось.

Ввиду отсутствия в литературе примеров реакций фторированного 1,4-нафтохинона с фосфор-центрированными нуклеофилами, рассмотрим реакции хлорированного аналога – 2,3-дихлор-1,4-дигидронафтален-1,4-диона (**125**) с трифенилфосфаном **102**.

При нагревании (100–120 °С) эквимольных количеств хинона **125** и фосфана **102** в спиртовой среде образуется бетаин – (3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидро-нафтален-2-ил)трифенилфосфаниум (**126**). При комнатной температуре в хлороформе или спирте с двухкратным избытком фосфана **102** выход бетаина **126** через 48 ч достигает 68% (схема 27). Вероятно, реакция хинона **125** с фосфаном **102** осуществляется через образование промежуточного аддукта (**127**) (при нагревании) или (**128**) (при комнатной температуре), последующее взаимодействие их с водой или спиртом приводит к бетаину **126** (схема 27) [64].

Схема 27



В целом, суммируя изложенные литературные данные, можно заключить, что 1,4-нафтохинон и его галогенированные аналоги изучены в плане взаимодействия с фосфор-центрированными нуклеофилами в значительно меньшей степени, чем 1,4-бензохинон и его производные. Взаимодействие фторированных 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов с фосфор-центрированными нуклеофилами не изучалось.

Открытыми оставались такие вопросы, как соотношение процессов восстановления хинонов и замещения атома фтора, влияние на ход этих реакций типа остова хинона и заместителей в нем, природы растворителя. Важным представляется сопоставление поведения в этих реакциях фторированных и хлорированных хинонов. Можно полагать, что реакции фторированных 1,4-хинонов с фосфанами, в том числе с трифенилфосфаном, возможны. Настоящая работа является первым шагом в развитии этого направления.

## Глава 2. Взаимодействие фторированных аренов и хинонов с фосфор-центрированными нуклеофилами (обсуждение результатов)

В соответствии с целями настоящей работы, исследование осуществляли по трем направлениям – изучение взаимодействия:

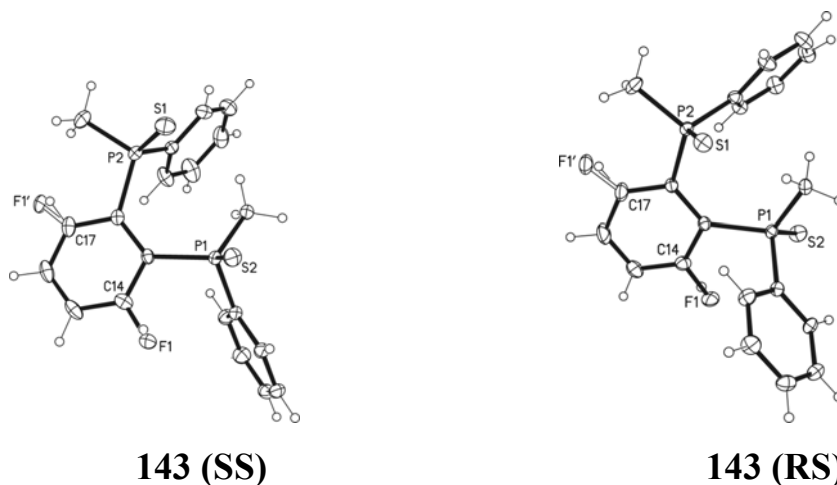
- изомерных трифторбензолов **67**, **71**, **79** с метил(фенил)(триметилсилил)-фосфаном  $\text{MePhPSiMe}_3$  (**129**), дифенилсилилфосфаном  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  **16**, метил(фенил)фосфаном  $\text{PhMePH}$  (**130**) и дифенилфосфидом лития  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  (**131**);
- 1,2,3,4,5-пентафторбензола **57**, гексафторбензола **59**, 1,2,3,4,5-пентафтор-6-(трифторметил)бензола **56** и пентафторпиридина **2** с силилфосфаном **16**;
- гексафтор-(**132**) и 2,5,6,7,8-пентафтор-1,4-дигидронафтален-1,4-дионон (**133**), тетрафторциклогекса-2,5-диен-1,4-диона (фторанила) (**134**) (в различных растворителях: бензол, серный эфир, ТГФ, диоксан, MeOH, водный диоксан и ДМСО) и его производных – 2-хлор-3,5,6-трифтор-(**135**), 2,3,5-трифтор-6-метил-(**136**), 2,3,5-трифтор-6-метоксициклогекса-2,5-диен-1,4-дионон (**137**) с трифенилфосфаном **102**.

### 2.1. Синтез ди- и триарилфосфанов действием метилфенилфосфана $\text{MePhPSiMe}_3$ и дифенилфосфана $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ на фторированные арены и пиридин

Использование метилфенилсилилфосфана  $\text{MePhPSiMe}_3$  **129** для фосфанилирования трифторбензолов **67**, **71**, **79** с учетом ожидаемого ослабления нуклеофильности реагента при переходе от диметилсилилфосфана  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$  **21** проявляется в некотором ужесточении условий и заметном замедлении фосфанодефторирования (схема 28). Так, 1,2,3-трифторбензол **71** реагирует с фосфаном **129** (мольное соотношение 1.7:1.0) в бензоле, образуя после выдерживания при 150 °С 30 ч (по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  конверсия ~40%) и далее при 175 °С 30 ч (конверсия ~100%) изомерные монофосфаны: (2,3-дифторфенил)(метил)фенилфосфан (**138**) и (2,6-дифторфенил)(метил)фенил-

фосфан (**139**) и продукт двойного фосфанодефторирования – {2-фтор-6-[метил(фенил)фосфанил]фенил}(метил)фенилфосфан (**140**) в соотношении 1.7:1.0:1.1, соответственно. По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фосфан **140** представляет собой смесь двух диастереомеров (по данным ЯМР молярное соотношение 1.4:1.0). Фосфаны **138–140** легко окисляются с атмосферным кислородом и взаимодействуют элементарной серой, в связи с чем для идентификации они были превращены в смесь соответствующих фосфантионов: (2,3-дифторфенил)(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион (**141**), (2,6-дифторфенил)(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион (**142**) и диастереомерные бис-фосфантионы {2-фтор-6-[метил(фенил)сульфанилиден- $\lambda^5$ -фосфанил]фенил}(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион (**143**) (RR,SS) и {2-фтор-6-[метил(фенил)сульфанилиден- $\lambda^5$ -фосфанил]фенил}(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион (**143**) (RS,SR) (молярное соотношение 3.3:2.3:1.2:1.0), которые были выделены с выходами 37%, 30%, 10% и 8%, соответственно (схема 28). Строение бис-фосфантионов **143** установлено методом РСА (рисунок 5).

**Рисунок 5.** Молекулярная структура бис-фосфантионов **143** (SS) и **143** (RS) в кристалле (30% термический эллипсоид).

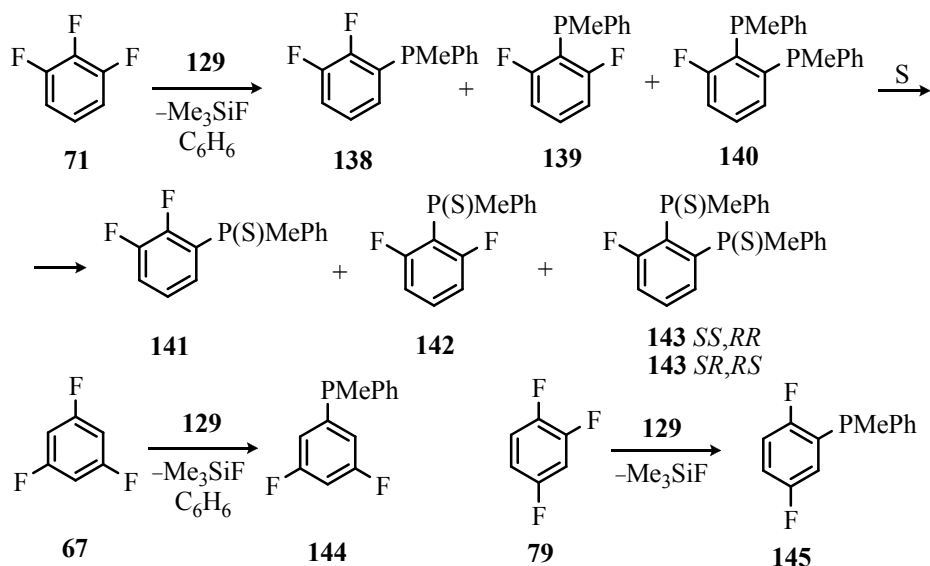


<sup>a</sup>Атом F1 в этих соединениях разупорядочен между двумя положениями F1'/H14:F1/H17 в соотношении 0.84:0.16(1) для **143** (SS) и 0.85:0.15(1) для **143** (RS).

В аналогичной реакции 1,3,5-трифторбензол **67** (молярное соотношение **67:129** = 1.7:1.0) полностью превращается в (3,5-дифторфенил)(метил)фенилфосфан (**144**) в результате последовательного выдерживания при 175 °С 16 ч (по данным ЯМР

содержание в смеси ~30%) и 200 °С 50 ч (содержание в смеси ~100%), который выделен с выходом 70%. 1,2,4-Трифторбензол **79** реагирует с фосфаном **129** (по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  мольное соотношение **79:129**=1.6:1.0) в отсутствие растворителя, образуя после выдерживания при 200 °С 11 ч (2,5-дифторфенил)-(метил)фенилфосфан (**145**) (содержание в смеси ~100%, выход 72%) (схема 28).

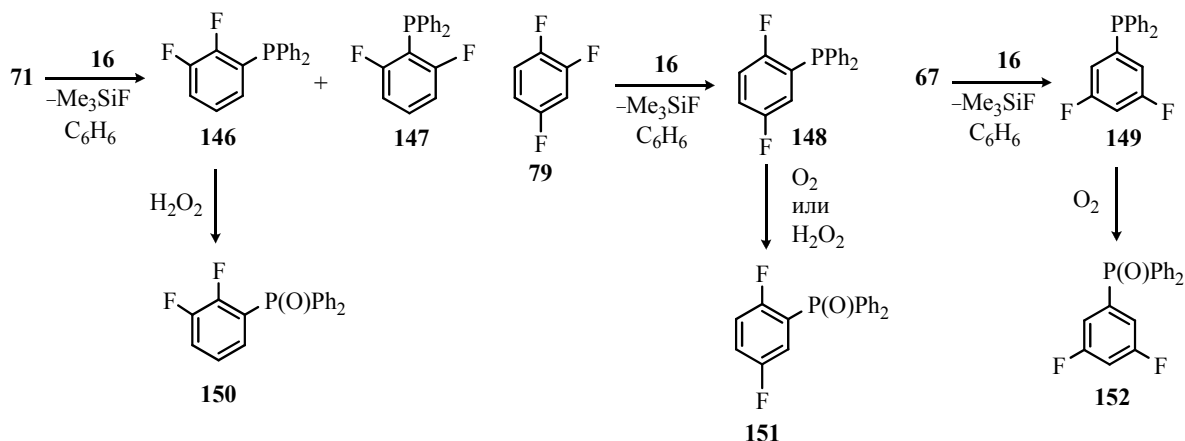
Схема 28



Для протекания с заметной скоростью фосфанодефторирования трифторбензолов (**71**, **67**, **79**) при действии силлфосфана  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  **16**, как в отсутствие растворителя, так и в бензоле требуется температура выше 170 °С (схема 29). Соединение **71** реагирует с дифенилсиллфосфаном **16** (мольное соотношение 1.3:1.0) в отсутствие растворителя (присутствует лишь добавка  $\text{C}_6\text{D}_6$ , необходимая для контроля за ходом реакции с помощью ЯМР) при 180 °С в течение 26 ч, давая изомерные продукты монофосфанилирования: (2,3-дифтор-фенил)дифенилфосфан (**146**) и (2,6-дифторфенил)дифенилфосфан (**147**) в соотношении 2.7:1.0 (выход 36% и 6%, соответственно). Еще медленнее реагирует трифторбензол **79** (соотношение **79:16**=2:1), давая с выходом 74% (2,5-дифторфенил)дифенилфосфан (**148**) при полной конверсии исходного субстрата в бензоле при 240 °С за 28 ч. А наименее активный в ряду трифторбензолов – бензол **67** реагирует с дифенилсиллфосфаном **16** (мольное соотношение 1.4:1.0) в отсутствие растворителя, превращаясь со ~100%

конверсией в (3,5-дифторфенил)дифенилфосфан (**149**) (выход 35%) после выдерживания при 240 °С 22 ч (схема 29).

Схема 29



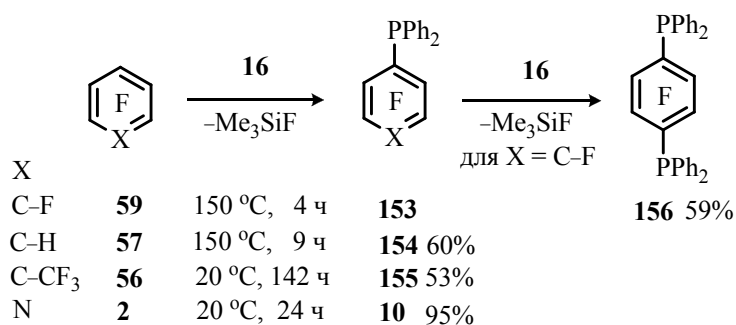
Полученные (полифторфенил)дифенилфосфаны **146–149** довольно легко окисляются атмосферным кислородом, что в той или иной степени происходит в процессе выделения и уменьшает их выход. Фосфаны **146** и **148** окислены действием перекиси водорода до 1-(дифенилфосфоросо)-2,3-дифторбензола (**150**) и 2-(дифенилфосфоросо)-1,4-дифторбензола (**151**) (выхода 86% и 40%, соответственно). При выделении фосфана **149** методом ТСХ, наряду с ним получен продукт его окисления 1-(дифенилфосфоросо)-3,5-дифторбензол (**152**) (выход 7%) (схема 29).

В целом, судя по условиям и продолжительности описанных выше реакций, силлилфосфаны **129** и **16** хотя и менее активны как реагенты фосфанодефторирования полифтораренов, чем их аналог  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$  **21** [41–43], но могут быть использованы для получения по этой реакции соответствующих полифторфенилфосфанов.

При введении в ароматический остов активирующих кольцевых фрагментов  $\text{X} = \text{CCF}_3$  и  $\text{N}$  увеличивается активность полифторарена к нуклеофильному замещению атомов фтора. Установлено, что гексафторбензол **59**, 1,2,3,4,5-пентафторбензол **57**, 1,2,3,4,5-пентафтор-6-(трифторметил)бензол **56** и пентафторпиридин **2** при действии дифенилсиллилфосфана **16** в отсутствие растворителя

претерпевают замещение фтора на дифенилфосфано группу с практически количественным (по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) образованием соответствующих (полифторфенил)дифенилфосфанов с выходами выделенных продуктов от умеренных (50–60%) для (пентафторфенил)дифенилфосфана (**153**), дифенил-(2,3,5,6-тетрафторфенил)фосфана (**154**), дифенил[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенил]фосфана (**155**), до почти количественного (95%) в случае 4-(дифенилфосфанил)-2,3,5,6-тетрафторпиридина **10**. Для соединений **59** и **57** превращения осуществляются в весьма жестких условиях (150 °C) (схема 30, здесь и далее на схемах показаны выходы выделенных продуктов). При этом из **59** образуется смесь продуктов моно- и дизамещения – (пентафторфенил)-дифенилфосфан **153** и [4-(дифенилфосфанил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]дифенилфосфан (**156**).

Схема 30



Этот результат аналогичен полученному ранее в реакции фторарена **59** с  $\text{Me}_2\text{PSiMe}_3$  **21** [42] и, по-видимому, обусловлен тем, что введенный на первой стадии заместитель  $\text{PPh}_2$ , по крайней мере, не затрудняет последующее фосфанодефторирование по *пара*-положению. В отличие от этого фторарен **57** дает только продукт монозамещения дифенил(2,3,5,6-тетрафторфенил)фосфан **154**, относительная легкость фосфанодефторирования обусловлена наличием пяти атомов фтора в фенильном кольце, с замещением одного из них в *пара*-положении к атому водорода (ср. [51]). Условия фосфанодефторирования соединений **56** и **2** при действии дифенилсилилфосфана **16** резко отличаются от указанных выше для **59** и **57**: реакция протекает при комнатной температуре с

образованием дифенил[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенил]фосфана **155** и известного ранее 4-(дифенилфосфанил)-2,3,5,6-тетрафторпиридина **10** [39], соответственно. Судя по времени превращения (схема 30), соединение **2** заметно активнее, чем субстрат **56**. Ранее фосфан **10** был получен с 81% выходом в аналогичной реакции в среде бензола при 50 °С [39].

## 2.2. Механизм взаимодействия трифторбензолов с реагентами RPhPSiMe<sub>3</sub> (R = Me, Ph)

По аналогии с реакциями дифторбензолов **65** и **66**, и трифторбензолов **67** и **71** с силилфосфаном Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> **21** [41–45], можно полагать, что фосфанодефторирование трифторбензолов **67**, **71** и **79** действием фенилсодержащих силилфосфанов MePhPSiMe<sub>3</sub> **129** и Ph<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> **16** протекает по синхронному одностадийному механизму A<sub>N</sub>D<sub>N</sub>. Одним из проявлений этого механизма является соотношение факторов парциальных скоростей  $f_{орто-F} > f_{мета-F}$  противоположное, характерному для двухстадийного механизма S<sub>N</sub>Ar соотношению  $f_{мета-F} > f_{орто-F}$  [50, 51]. С целью выяснения обоснованности представлений о возможности реализации механизма A<sub>N</sub>D<sub>N</sub> при метилфенил- и дифенилфосфанодефторировании трифторбензолов проведены конкурентные реакции соединений **71** и **67** с силилфосфанами **16** и **129**, и **67** и **79** с силилфосфаном **16**. Полученные соотношения продуктов фосфанодефторирования, представленные на схемах 31 и 32, указывают на меньшую активность субстрата **67**, с взаимным *мета*-расположением всех атомов фтора, по сравнению с его конкурентами **71** и **79**. Это аналогично описанному ранее в других работах [41–45], для реакций этих же трифторбензолов с Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> **21**. Соответствие данным [42] наблюдается и для региоселективности замещения в субстрате **67** (схема 31).

Региоселективность замещения в субстрате **79** (схема 32) является, как можно полагать, следствием наибольшей активации положения 2 для нуклеофильной атаки индукционными эффектами *орто*- и *мета*-расположенных по отношению к нему атомов F<sup>1</sup> и F<sup>4</sup>, тогда как положение 1 активировано лишь одним *орто*-расположенным атомом фтора – F<sup>2</sup>, а положение 4 – одним *мета*-расположенным атомом фтора – F<sup>2</sup>. Таким образом, выявленные субстратная и позиционная селективности попарно трифторбензолов **71** с **67** и **79** с **67** в реакциях с силилфосфанами **129** и **16** соответствуют соотношению факторов парциальных скоростей  $f_{орто-F} > f_{мета-F} > f_{пара-F}$ , ожидаемому для механизма A<sub>N</sub>D<sub>N</sub>.

Селективность замещения, реализующаяся в конкуренции субстратов **71** и **67** (схема 31), зависит от природы силилфосфана. Так, при 150 °С соотношение продуктов реакции с метилфенилсилилфосфаном **129** составляет **138:139:144** = 0.8:0.3:1.0, с дифенилсилилфосфаном **16** – **146:147:149** = 1.3:0.4:1.0, а соотношение аналогичных продуктов реакции с Me<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> **21** – 1.7:2.0:1.0 [42]. Повышение температуры реакции с дифенилсилилфосфаном **16** до 180 °С не вызывает значительных изменений в соотношении продуктов, понижение же температуры реакции с метилфенилсилилфосфаном **129** до 125 °С существенно изменяет соотношение продуктов в пользу фосфанов **138** и **139**. В зависимости от того, реализуются ли соотношения  $\delta\Delta H^\ddagger > T\delta\Delta S^\ddagger$  или  $\delta\Delta H^\ddagger < T\delta\Delta S^\ddagger$ , состав продуктов определяется, соответственно, энтальпийным ( $T < T_{\text{iso}}$ ;  $T_{\text{iso}}$  – изокинетическая температура, отвечающая равенству  $\delta\Delta H^\ddagger = T_{\text{iso}}\delta\Delta S^\ddagger$ ) или энтропийным ( $T > T_{\text{iso}}$ ) контролем. Для метилфенилфосфанодефторирования соединения **71** в предположении наличия линейной зависимости  $\ln(k_1/k_2)$  (схемы 33 и 34; с учётом статистического фактора) от  $1/T$  с использованием значений  $\ln(k_1/k_2)$  для 398 и 423 К (125 и 150 °С) найдена величина  $T_{\text{iso}} \sim 420$  К (147 °С).

Подобным образом при конкуренции субстратов **71** и **67** в реакции с метилфенилсилилфосфаном **129** (схемы 31, 34 и 35) найдена величина  $T_{\text{iso}} \sim 445$  К (172 °С).

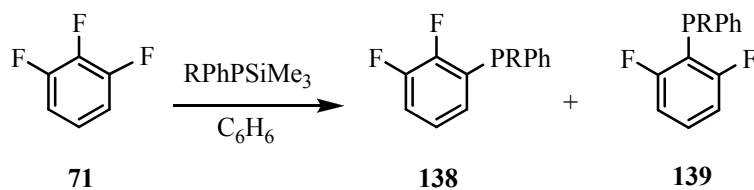
## Схема 31

|                        |  |                                                         |            |            |            |   |            |                       |   |    |            |
|------------------------|--|---------------------------------------------------------|------------|------------|------------|---|------------|-----------------------|---|----|------------|
| <b>71</b> + <b>67</b>  |  | $\xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6]{\text{RPhPSiMe}_3}$ |            |            |            | + |            |                       | + |    |            |
|                        |  |                                                         |            | <b>138</b> |            |   |            | <b>139</b>            |   |    | <b>144</b> |
| R = Me 125°C           |  | 21 ч                                                    | 1.7        | :          | 1.2        | : | 1.0        | Степень конверсии (%) |   | 6  |            |
|                        |  | 31 ч                                                    | 1.6        | :          | 1.2        | : | 1.0        |                       |   | 8  |            |
|                        |  | 51 ч                                                    | 1.4        | :          | 0.8        | : | 1.0        |                       |   | 10 |            |
| среднее соотн.         |  |                                                         | 1.6        | :          | 1.1        | : | 1.0        |                       |   |    |            |
| с учетом стат. фактора |  |                                                         | 2.4        | :          | 3.3        | : | 1.0        |                       |   |    |            |
| 150°C                  |  | 6 ч                                                     | 0.8        | :          | 0.3        | : | 1.0        |                       |   | 8  |            |
|                        |  | 18 ч                                                    | 0.7        | :          | 0.3        | : | 1.0        |                       |   | 23 |            |
|                        |  | 30 ч                                                    | 0.8        | :          | 0.4        | : | 1.0        |                       |   | 35 |            |
| среднее соотн.         |  |                                                         | 0.8        | :          | 0.3        | : | 1.0        |                       |   |    |            |
| с учетом стат. фактора |  |                                                         | 1.2        | :          | 0.9        | : | 1.0        |                       |   |    |            |
|                        |  |                                                         | <b>146</b> |            | <b>147</b> |   | <b>149</b> |                       |   |    |            |
| R = Ph 150°C           |  | 30 ч                                                    | 1.5        | :          | 0.5        | : | 1.0        |                       |   | 2  |            |
|                        |  | 60 ч                                                    | 1.2        | :          | 0.4        | : | 1.0        |                       |   | 6  |            |
|                        |  | 90 ч                                                    | 1.3        | :          | 0.4        | : | 1.0        |                       |   | 9  |            |
| среднее соотн.         |  |                                                         | 1.3        | :          | 0.4        | : | 1.0        |                       |   |    |            |
| с учетом стат. фактора |  |                                                         | 2.0        | :          | 1.3        | : | 1.0        |                       |   |    |            |
| 180°C                  |  | 8 ч                                                     | 2.7        | :          | 1.2        | : | 1.0        |                       |   | 6  |            |
|                        |  | 12 ч                                                    | 2.7        | :          | 1.2        | : | 1.0        |                       |   | 11 |            |
|                        |  | 16 ч                                                    | 2.8        | :          | 1.1        | : | 1.0        |                       |   | 13 |            |
| среднее соотн.         |  |                                                         | 2.7        | :          | 1.2        | : | 1.0        |                       |   |    |            |
| с учетом стат. фактора |  |                                                         | 4.1        | :          | 3.6        | : | 1.0        |                       |   |    |            |

## Схема 32

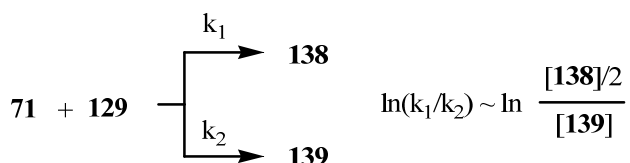
|                       |  |                                                                |            |            |     |                       |  |            |
|-----------------------|--|----------------------------------------------------------------|------------|------------|-----|-----------------------|--|------------|
| <b>67</b> + <b>79</b> |  | $\xrightarrow[196^{\circ}\text{C}]{\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3}$ |            |            |     | +                     |  |            |
|                       |  |                                                                |            | <b>149</b> |     |                       |  | <b>148</b> |
|                       |  | 22 ч                                                           | 1.0 (5 %)  | :          | 1.4 | Степень конверсии (%) |  | 12         |
|                       |  | 46 ч                                                           | 1.0        | :          | 1.3 |                       |  |            |
|                       |  | 72 ч                                                           | 1.0        | :          | 1.4 |                       |  |            |
|                       |  | 93 ч                                                           | 1.0 (24 %) | :          | 1.3 |                       |  | 56         |

## Схема 33

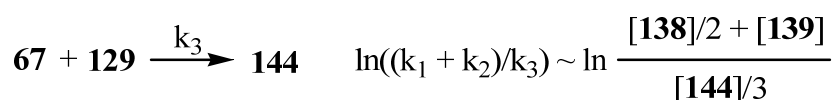


| Степень конверсии (%)  |      |            |   |            |    |
|------------------------|------|------------|---|------------|----|
| R = Me 150°C           | 6 ч  | 1.8        | : | 1.0        | 11 |
|                        | 18 ч | 2.1        | : | 1.0        | 23 |
|                        | 30 ч | 1.9        | : | 1.0        | 36 |
| среднее соотн.         |      | 1.9        | : | 1.0        |    |
| с учетом стат. фактора |      | 1.0        | : | 1.0        |    |
|                        |      | <b>146</b> |   | <b>147</b> |    |
| R = Ph 180°C           | 8 ч  | 2.7        | : | 1.0        | 44 |
|                        | 16 ч | 2.7        | : | 1.0        | 78 |
|                        | 26 ч | 2.8        | : | 1.0        | 99 |
| среднее соотн.         |      | 2.7        | : | 1.0        |    |
| с учетом стат. фактора |      | 1.4        | : | 1.0        |    |

## Схема 34



## Схема 35



При аналогичной конкуренции замещения между двумя положениями субстрата **71** (схема 33) и между субстратами **71** и **67** в реакции с дифенилсилилфосфаном **16** (схема 31) найдены величины  $T_{\text{iso}} \sim 518$  и  $\sim 217$  К (245 и  $-56$  °C), соответственно.

Таким образом, можно полагать, что взаимодействие соединения **71** с дифенилсилилфосфаном **16** при 150–180 °C и метилфенилсилилфосфаном **129** при 125 °C (схема 33), а также конкурентное превращение субстратов **71** и **67** при действии силилфосфана **129** при 125–150 °C осуществляются в области

энтальпийного контроля. Можно полагать, что зависимость  $\delta\Delta H^\ddagger$  в этих случаях от строения субстратов обусловлена в первую очередь электронным влиянием присутствующих в них заместителей.

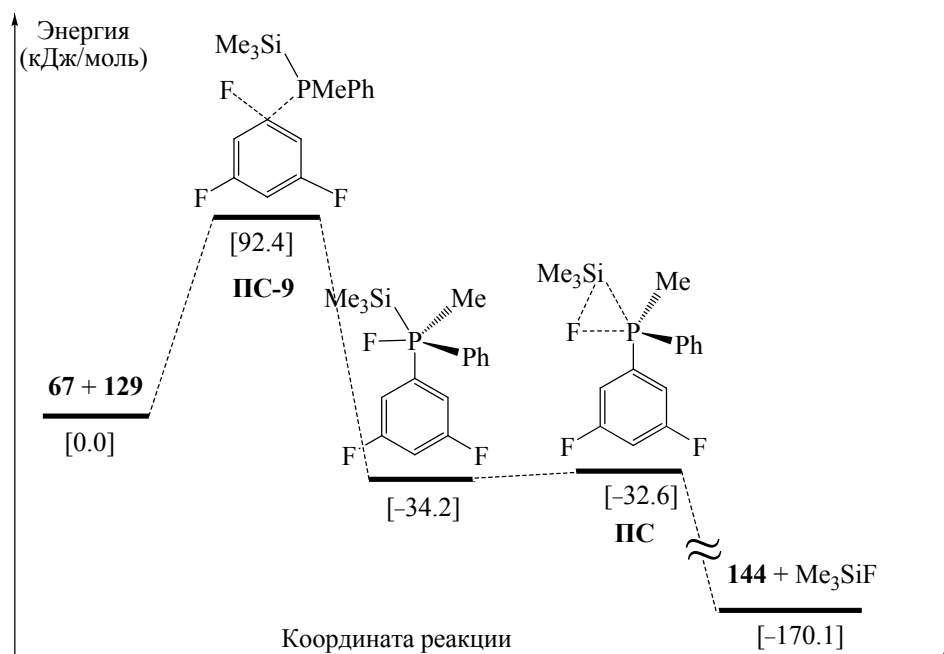
С целью интерпретации полученных результатов в рамках совместного исследования нашим немецким коллегой были выполнены квантово-химические расчеты, указанными на таблице 3 методами, результаты которых соответствуют тому, что реакция протекает по синхронному механизму  $A_ND_N$ . На рисунке 6 представлен рассчитанный энергетический профиль для реакции трифторбензола **67** с метилфенилсилилфосфаном **129**, а также структуры ПС и неустойчивого первичного продукта реакции, далее легко превращающегося в конечные продукты.

**Таблица 3<sup>a</sup>** – Рассчитанные энергии активации  $\Delta E^\ddagger$ , свободные энергии Гиббса  $\Delta G^\ddagger$  и длины связей C–P и C–F в ПС, для реакций трифторбензолов **71**, **67** и **59** с силилфосфанами **21**, **129** и **16**.

| Компоненты реакции                   | ПС C–P | ПС C–F | $\Delta E^\ddagger$<br>(0 K) | $\Delta G^\ddagger$<br>(298 K) | $\Delta G^\ddagger$<br>(448 K) |
|--------------------------------------|--------|--------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                                      | [Å]    | [Å]    | [кДж/моль]                   | [кДж/моль]                     | [кДж/моль]                     |
| <b>71</b> (положение 1) + <b>21</b>  | 2.0971 | 1.4383 | 79.21                        | 135.21                         | 163.32                         |
| <b>71</b> (положение 1) + <b>129</b> | 2.0428 | 1.4662 | 84.12                        | 141.92                         | 170.31                         |
| <b>71</b> (положение 1) + <b>16</b>  | 2.0563 | 1.4657 | 88.98                        | 146.83                         | 175.41                         |
|                                      |        |        |                              |                                |                                |
| <b>71</b> (положение 2) + <b>21</b>  | 2.0942 | 1.4439 | 76.72                        | 132.13                         | 159.84                         |
| <b>71</b> (положение 2) + <b>129</b> | 2.0659 | 1.4658 | 80.87                        | 142.88                         | 173.68                         |
| <b>71</b> (положение 2) + <b>16</b>  | 2.0035 | 1.4968 | 89.45                        | 150.91                         | 184.48                         |
|                                      |        |        |                              |                                |                                |
| <b>67</b> + <b>21</b>                | 2.1173 | 1.4236 | 84.79                        | 135.57                         | 160.55                         |
| <b>67</b> + <b>129</b>               | 2.0788 | 1.4371 | 92.40                        | 147.98                         | 175.71                         |
| <b>67</b> + <b>16</b>                | 2.0707 | 1.4458 | 95.76                        | 150.37                         | 177.03                         |
|                                      |        |        |                              |                                |                                |
| <b>59</b> + <b>16</b>                | 2.0593 | 1.4531 | 68.97                        | 125.53                         | 153.74                         |

<sup>a</sup>Расчеты проводились CPCM-методом для бензола как растворителя (M06-2X/6-311+G(d,p)//M06-2X/6-311+G(d,p)+GD3+CPCM (растворитель = бензол)).

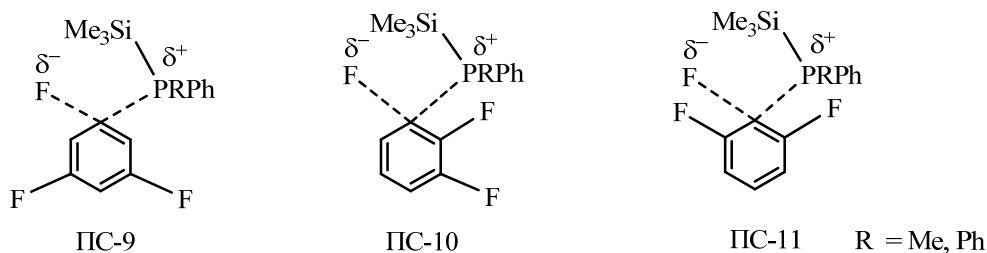
**Рисунок 6.** Энергетический профиль реакции трифторбензола **67** с MePhPSiMe<sub>3</sub> **129**



В случае метилфенилсилилфосфана **129** возрастание устойчивости (уменьшения величины  $\Delta H^\ddagger$ ) переходных состояний PC-9 < PC-10 < PC-11 (рисунок 6, R = Me) определяются, очевидно, соотношением –I-эффектов *орто*-F > *мета*-F. Кроме того, согласно расчетам, 1,2,3-трифторбензол **71** на 7.7 ккал/моль дестабилизирован относительно 1,3,5-трифторбензола **67** [42], что очевидно, является следствием неблагоприятного взаимодействия соседних диполей C<sup>δ+</sup>–F<sup>δ-</sup>. Можно думать, что в изменения величин  $\Delta H^\ddagger$  в указанном выше ряду вносит вклад также ослабление этого взаимодействия при переходе от субстрата **71** к PC-10 и PC-11 (рисунок 7).

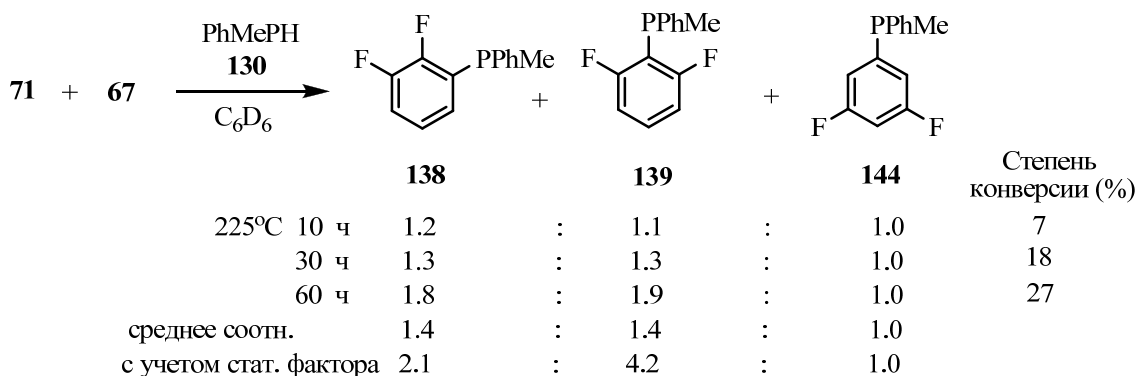
В предположении о реализации механизма A<sub>N</sub>D<sub>N</sub> и в реакции трифторбензолов **71** и **67** с менее активным нуклеофилом – дифенилсилилфосфаном **16** – образование из соединения **71** продуктов в соотношении **138**:**139** = 2.7:1.0 (схема 33), которое соответствует соотношению активирующих эффектов *орто*-F < *мета*-F, может быть следствием реализации более «позднего» и σ-комплекс-подобного ПС, нежели это имеет место в реакциях с MeRPSiMe<sub>3</sub> (R = Me **21** [42], Ph **129**). Такое обращение соотношения эффектов соответствует его приближению к соотношению, типичному для S<sub>N</sub>Ar реакций [50].

**Рисунок 7.** Схемы ПС для реакций трифторбензолов **71** и **67** с силилфосфанами **129** и **16**



Конкурентное взаимодействие трифторбензолов **71** и **67** с более слабым чем дифенилсилилфосфан **16** нуклеофилом – метил(фенил)фосфаном **130** – осуществляется при значительно более высокой температуре (225 °C) с качественно аналогичной субстратной и позиционной селективностью: соотношение продуктов составляет **144:138:139** = 1.0:(1.5÷1.8):(1.5÷1.9) (схема 36).

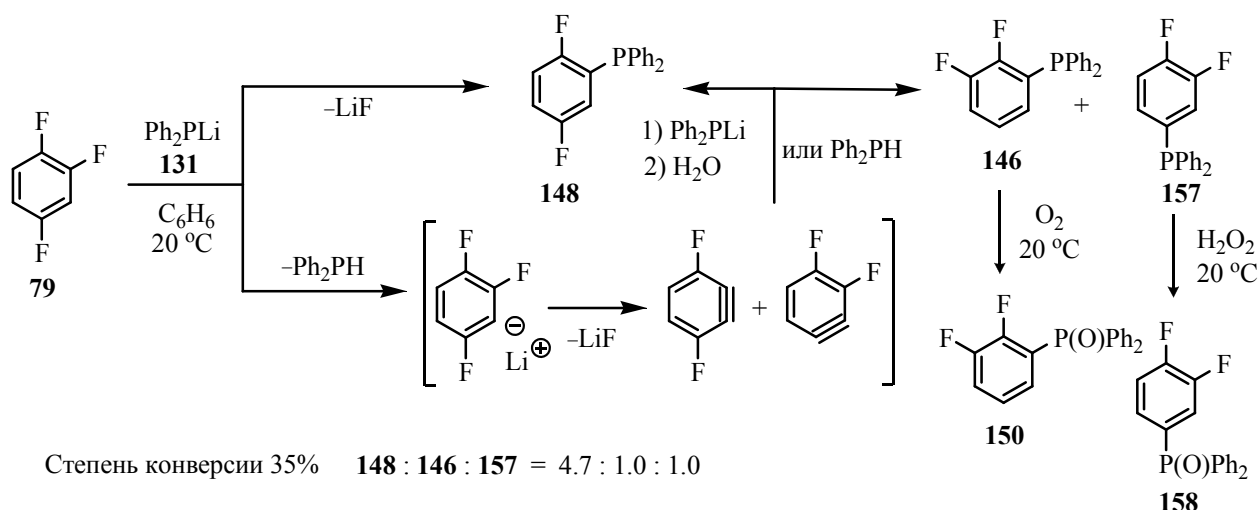
**Схема 36**



В отличие от реакции с силилфосфаном  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  **16**, взаимодействие 1,2,4-трифторбензола **79** с более сильным нуклеофилом – дифенилфосфидом лития (**131**) (мольное соотношение 2:1) по схеме 37 приводит к образованию смеси трех продуктов монофосфанодефторирования: **148**, **146** и (3,4-дифторфенил)дифенилфосфана (**157**) в соотношении 4.7:1.0:1.0 (по данным спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ). Реакция сопровождается образованием больших количеств побочных неидентифицированных фосфорсодержащих продуктов, суммарное содержание в смеси соединений **146**, **148** и **157** составляет лишь ~35% в расчете на исходный

реагент. Фосфаны **146**, **148** и **157** выделены методом ТСХ с малыми выходами. Окислением кислородом воздуха и перекисью водорода фосфанов **146** и **157** получили 1-(дифенилфосфоросо)-2,3-дифторбензол **150** и 4-(дифенилфосфоросо)-1,2-дифторбензол (**158**), соответственно.

Схема 37



Позиционная селективность, отражаемая строением преобладающего продукта фосфана **148**, указывает на возможность его образования также по синхронному механизму  $A_ND_N$ .

Образование же фосфана **146** является результатом кинезамещения по арильному механизму, который, в принципе, может объяснить образование всех трех наблюдаемых продуктов.

Все впервые полученные соединения охарактеризованы спектрами ЯМР  $^1H$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P\{^1H\}$  (и для некоторых  $^{13}C\{^1H\}$ ), масс-спектроскопией высокого разрешения и данными элементного анализа (см. экспериментальную часть и таблицу 4).

\*

\*

\*

Суммируя результаты описанных в Главе 2 исследований, можно сделать следующие выводы: силилфосфаны **129** и **16**, будучи менее активными фосфанодефторировочными реагентами, чем использованный ранее диметил(триметилсилил)фосфан **21**, применимы для получения фторарилфосфанов.

Результаты квантово-химических расчетов предсказывают реализацию механизма  $A_ND_N$  для всех изученных нами реакций полифторбензолов, включая гексафторбензол **59**. Рассчитанные энергии активации находятся в соответствии с экспериментальными данными о субстратной и позиционной селективности трифторбензолов.

## 2.3. Взаимодействие 1,4-хинонов с арилфосфанами

Из приведенных в литературном обзоре данных следует, что взаимодействие фторированных производных 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов с фосфор-центрированными нуклеофилами ранее не изучалось. В то же время, они свидетельствуют о том, что наиболее перспективным общим подходом к получению производных фторированных хинонов может рассматриваться нуклеофильное замещение атомов фтора в базовых соединениях этого типа, в частности, в тетрафторциклогекса-2,5-диен-1,4-дионе и гексафтор-1,4-дигидро-нафтален-1,4-дионе.

### 2.3.1. Взаимодействие фторанила с трифенилфосфаном

Согласно литературным данным, превращения галогенированных (бром, хлор) хинонов изучали в основном в бензоле [56, 58, 65]. Известно, что растворитель выступает в роли активного участника химического процесса, оказывая существенное влияние на скорость, селективность, а иногда и на направление реакции [66]. В согласии с этим, взаимодействие фторанила с трифенилфосфаном изучали в бензоле, безводных эфирах, таких как диэтиловый эфир, ТГФ, диоксан, и более полярных растворителях, таких как, метанол, водный диоксан и ДМСО. Соотношение продуктов и структуры полученных соединений устанавливали на основе данных ЯМР спектроскопии.

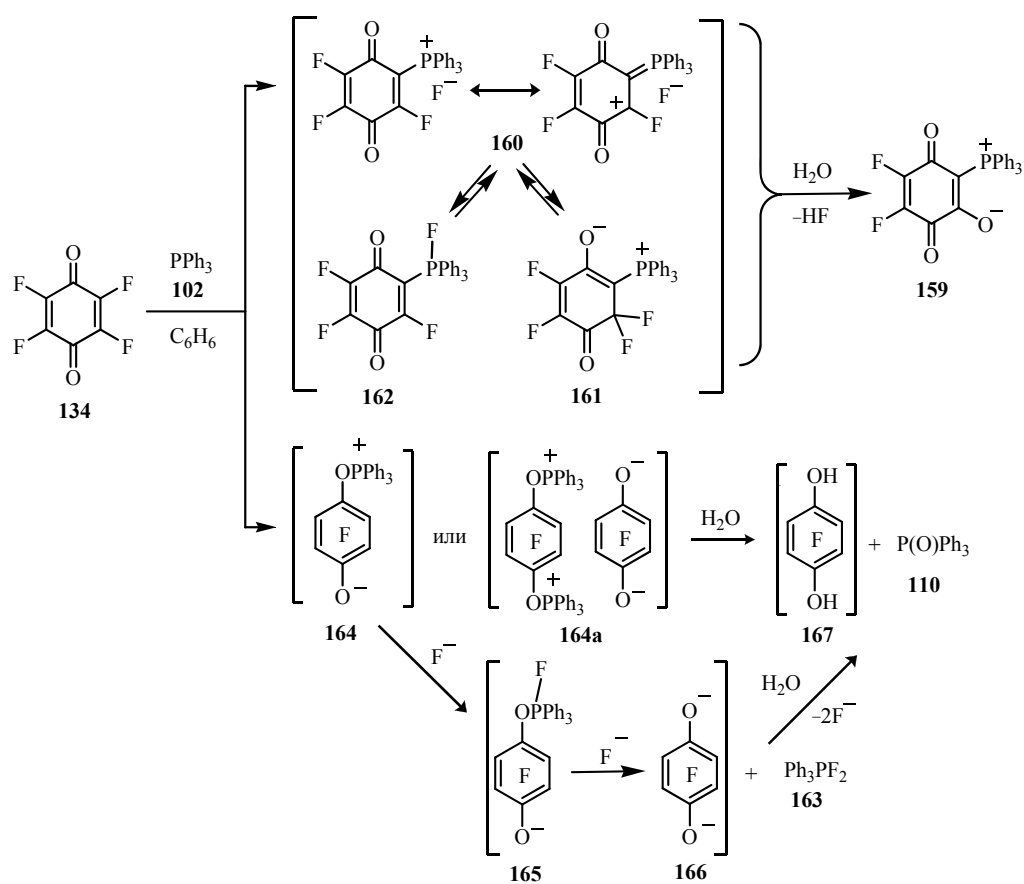
#### 2.3.1.1. Реакции фторанила с трифенилфосфаном в бензоле

В результате взаимодействия фторанила **134** с фосфаном **102** в соотношении 1:1 в бензоле после обработки реакционной массы водой были получены раствор и осадок. По данным спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , в бензольном растворе содержался (4,5-дифтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (**159**) (обсуждение его строения в терминах резонанса структур см.

ниже) (содержание ~30%, выделен с выходом 19% в расчете на загруженный хинон **134**) и оксид **110** (содержание ~50%). Данные спектров ЯМР бетаина **159** не позволяют отвергнуть структуры изомеров, отличающихся от него расположением заместителей в остоле 1,4-бензохинона. Однозначно структура бетаина **159** подтверждена данными РСА исследования (см. ниже).

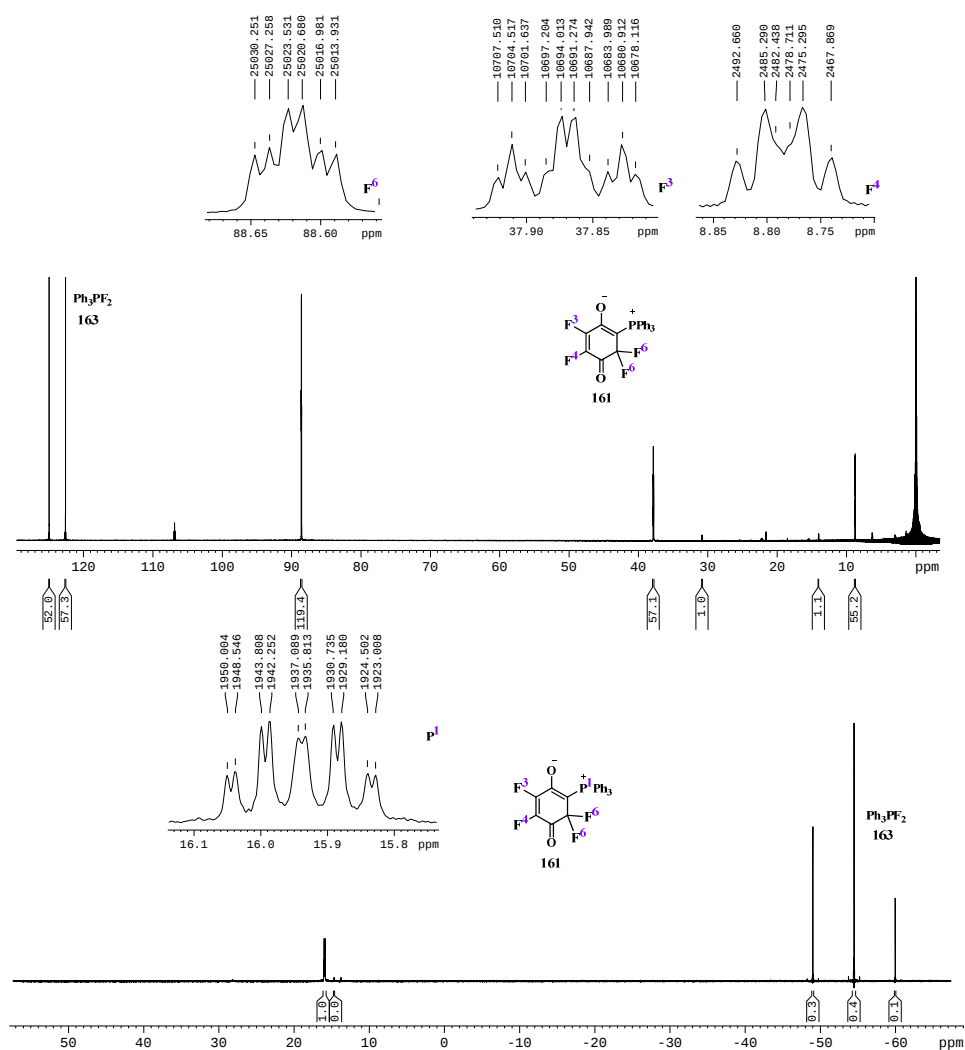
Образование бетаина **159** естественно объяснить результатом первично протекающего фосфанодефторирования хинона **134** с образованием соли (**160**), которая обратимо превращается в трифенил(3,4,6,6-тетрафтор-2-оксидо-5-оксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)фосфаниум (**161**) и хинон (**162**), и последующего гидролиза соединений **160–162** (схема 38) (ср. [56, 58]). Отражаемая структурой бетаина **159** ориентация гидролиза обусловлена, как можно полагать, резонансным распределением заряда в катионе соли **160** (см. схему 38), через образование которой может протекать и гидролиз бетаина **161** и хинона **162**.

Схема 38



С целью подтверждения предполагаемого пути образования бетаина **159** (схема 38) проведена реакция хинона **134** с фосфаном **102** в тщательно осушенном бензоле в атмосфере сухого аргона. В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора, образующегося сразу после смешения реагентов, обнаружены сигналы, согласующиеся со структурой бетаина **161**, а также, принадлежащие трифенилдифторфосфору (**163**). В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  (рисунок 8) бетаину **161** принадлежат три мультиплета с соотношением интенсивностей 2:1:1, расположенные, соответственно, при  $\delta_{\text{F}}$  88.6 м.д. (д.д.д,  $2\text{F}$ ,  $^3\text{J}_{\text{FP}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{FF}} \sim 7$  Гц,  $^5\text{J}_{\text{FF}} = 3$  Гц;  $\text{CF}_2$ -группа), что согласуется с данными [67, 68] для  $\alpha,\alpha$ -дифторкетонов, 37.9 м.д. (д.д.т,  $1\text{F}$ ,  $^4\text{J}_{\text{FP}} = 13$  Гц,  $^3\text{J}_{\text{FF}} = 10$  Гц и  $^5\text{J}_{\text{FF}} = 3$  Гц;  $\text{F}^3$ ) и 8.8 м.д. (д.т,  $1\text{F}$ ,  $^3\text{J}_{\text{FF}} \sim 10$  Гц,  $^4\text{J}_{\text{FF}} \sim 7$  Гц;  $\text{F}^4$ ).

**Рисунок 8.** Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  реакционной смеси хинона **134** с  $\text{PPh}_3$  в безводном бензоле



Сигнал фосфорана **163** расположен при  $\delta_F$  123.8 м.д. (д, 1F,  $^1J_{FP} = 665$  Гц). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  бензольного раствора бетаину **161** и фосфорану **163** принадлежат сигналы, соответственно, при  $\delta_P$  15.9 м.д. (д.т.д, 1P,  $^4J_{PF} \sim 13$  Гц,  $^3J_{PF} \sim 7$  Гц,  $^5J_{PF} \sim 2$  Гц), и  $-54.5$  м.д. (т, 1P,  $^1J_{PF} = 665.0$  Гц). Эти ЯМР-характеристики фосфорана **163** соответствуют литературным данным для этого соединения [69–71]. Следует отметить, что регистрация описанных выше спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (рисунок 8) оказалась возможна при использовании только тщательно высушенного бензола и заполнении ампул ЯМР в атмосфере сухого аргона. В отсутствие этих предосторожностей в спектрах наряду с сигналами предполагаемого бетаина **161** присутствуют сигналы бетаина **159**, что указывает на чрезвычайно легкий гидролиз соединения **161** (схема 38).

Образование фосфорана **163** (как и упомянутое выше образование фосфаноксида  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110**), отвечающее параллельному фосфано-дефторированию хинона **134** его восстановлению действием фосфана **102**, которое, как можно предположить по аналогии с превращением хлоранила **106** [58], приводит к цвиттериону (**164**) или его диспропорционированной форме (**164a**) (схема 38). При этом для образования одного эквивалента фосфорана **163** необходимо два эквивалента аниона фтора, единственным источником которого является соль **160**. Соответственно, два эквивалента катиона этой соли должны связываться с одним эквивалентом дианиона тетрафторгидрохинона. Поскольку в спектрах ЯМР бензольного раствора отсутствуют ожидаемые сигналы аддукта этих частиц, можно полагать, что он содержится в образующемся в реакции осадке.

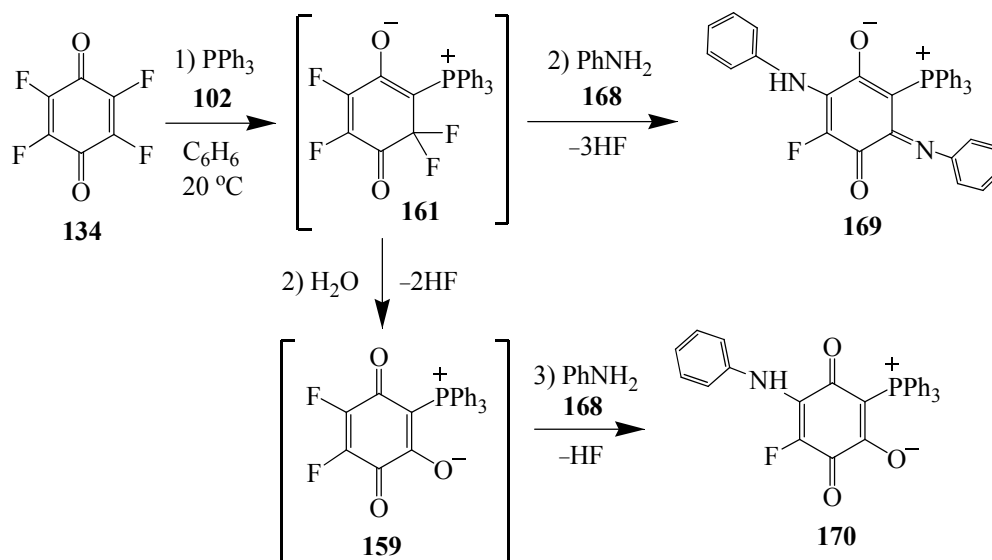
По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии в бензольном растворе содержался бетаин **159** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (27% и 25%, соответственно).

Количество осадка составляет  $\sim 55\%$  от массы загруженных исходных соединений, что указывает на значительный вклад восстановления хинона **134**. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  осадка, растворенного в ДМСО, показали присутствие в нем незначительных количеств бетаина **159** ( $\sim 1\%$  от исходного фторанила **134**) и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** ( $\sim 1\%$  от исходного фосфана **102**). По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

бензольного раствора и осадка, растворенного в ДМСО, общий выход бетаина **159** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** составил 28% и 26%, соответственно. В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора осадка также наблюдается неразрешенный уширенный резонанс в области  $(-0.8)\div(6.9)$  м.д., характерный для тетрафторбензол-1,4-диола **167** ( $-1.8$  м.д. [72]) или его производных по гидроксигруппе. Совокупность представленных данных свидетельствует о том, что при действии  $\text{PPh}_3$  хинон **134** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $\sim 1:1$ .

Дополнительное подтверждение образования бетаина **161** получено в результате обработки смеси, которая была образована смешением хинона **134** с  $\text{PPh}_3$  в бензоле, 0.6 кратным количеством анилина (**168**). Судя по данным спектра ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , наряду с бетаином **159** образуется [4-фтор-2-оксидо-5-оксо-3-(фениламино)-6-(фенилимино)циклогекса-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфаниум (**169**) (выделен с выходом 29%), структура которого подтверждена данными РСА исследования (см ниже) (схема 39).

Схема 39



После длительной выдержки (3 ч) бензольного раствора смеси хинона **134** с  $\text{PPh}_3$  без защиты от действия влаги и последующей обработки 2.0-кратным избытком анилина **168** выделен [4-фтор-2-оксидо-3,6-диоксо-5-(фениламино)-циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум (**170**) (выход 27%) (схема 39).

Бетаин **170** является продуктом взаимодействия анилина **168** с бетаином **159**, последний образуется, по-видимому, в результате гидролиза бетаина **161** остаточной влагой, внесенной с реагентом. Строение соединений **169** и **170** установлено данными РСА исследований (см. ниже).

### 2.3.1.2. Реакции фторанила с трифенилфосфаном в безводных эфирах (Et<sub>2</sub>O, ТГФ и диоксан) и в водном диоксане

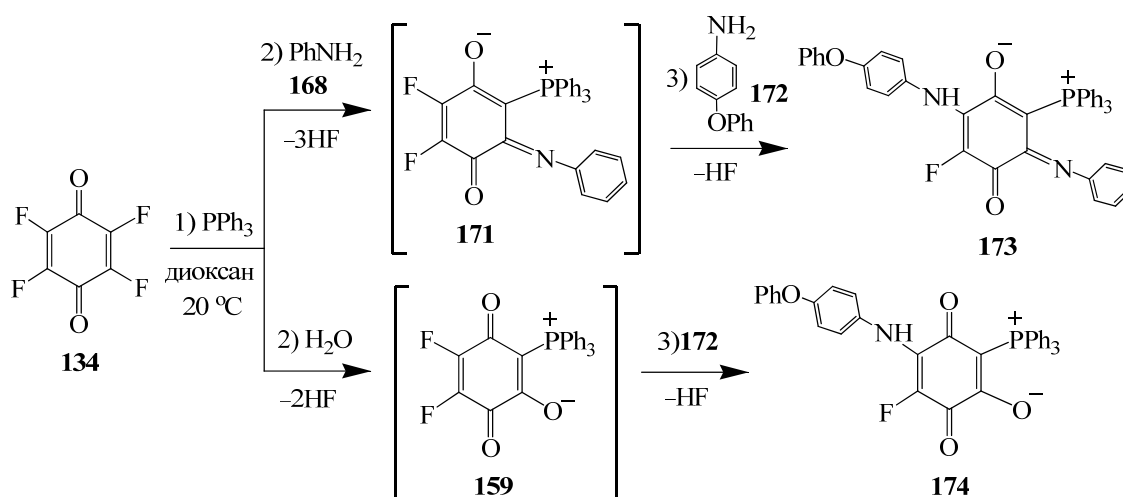
Во всех случаях взаимодействие хинона **134** с PPh<sub>3</sub> (1:1) в указанных эфирах (осушенных и перегнанных в высоковакуумной линии) в атмосфере сухого аргона привело к раствору и образованию осадка. По данным спектров ЯМР <sup>19</sup>F, в растворе содержались бетаин **161** и бетаин **159** (в соотношениях ~1.0:1.3 в Et<sub>2</sub>O, ~1.0:0.1÷1.0 в ТГФ и диоксане). Во всех случаях присутствовал также фосфоран **163** в (0.5÷1.0)-кратном количестве по отношению к сумме **159** и **161**. В спектрах ЯМР <sup>19</sup>F реакционных смесей всегда присутствовал синглет, по-видимому, принадлежащий фтористому водороду (Et<sub>2</sub>O при δ<sub>F</sub> –23.7 м.д., в ТГФ –30.6 м.д. и в диоксане –29.4 м.д.; ср. с δ<sub>F</sub> –26.9 м.д. для HF [73]).

Во всех случаях количество осадка составляло ~30% по массе от загруженных исходных соединений, что в два раза меньше по сравнению с реакцией в безводном бензоле. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} фракции осадка в ДМСО, показали присутствие в нем неидентифицированных соединений, предположительно производных тетрафторбензол-1,4-диола.

Не исключено, что бетаин **159** образуется отчасти вследствие взаимодействия катиона соли **160** с простым эфиром как кислород-центрированным нуклеофилом с последующим расщеплением С–О связей фрагмента –O<sup>+</sup>Alk<sub>2</sub> возникающего аддукта действием фторид иона. На такую возможность указывают результаты действия PPh<sub>3</sub> **102** на хинон **132** и хинон **134** (см. ниже) в метаноле. В основном же, можно полагать, бетаин **159** образуется в результате гидролиза соединений **160–162** влагой, проникающей при добавлении PPh<sub>3</sub> к хинону **134**. Поскольку в тщательно осушенном диоксане в сухой камере

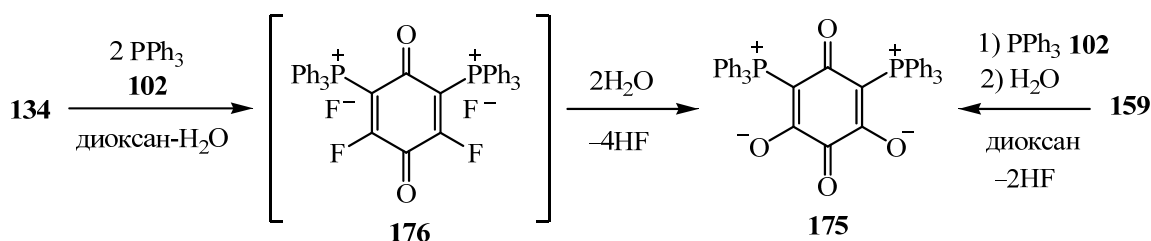
реакция приводит к бетаину **161** с небольшой примесью (~10%) бетаина **159** (судя по данным спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$ ). Для того чтобы выявить последовательность вхождения фрагмента анилина **168** в структуру бетаина **161**, к смеси соединений **161** и **159** (~1.3:1.0) добавили 0.2 эквивалента анилина **168**. В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  полученного раствора (помимо сигналов бетаина **159**) наблюдались равные по интенсивности сигналы при  $\delta_{\text{F}}$  30.8 м.д. (д.д, 1F,  $^4J_{\text{FP}} \sim 13$  Гц,  $^3J_{\text{FF}} \sim 10$  Гц) и 11.4 м.д. (д, 1F,  $^3J_{\text{FF}} \sim 10$  Гц). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  наблюдали сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  13.2 м.д. (д, 1P,  $^4J_{\text{PF}} \sim 13$  Гц). Приведенные характеристики согласуются со структурой предполагаемого бетаина – [3,4-дифтор-2-оксидо-5-оксо-6-(фенилимино)циклогекса-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфаниума (**171**). В то же время в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  отсутствовал сигнал удвоенной интенсивности в области 88÷89 м.д., относящийся к бетаину **161**. Попытка выделения бетаина **171** в индивидуальном виде из его смеси с бетаином **159** была неуспешна. При добавлении же к смеси избытка 4-феноксианилина (**172**) получены {4-фтор-2-оксидо-5-оксо-3-[(4-феноксифенил)-амино]-6-(фенилимино)циклогекса-1,3-диен-1-ил}трифенилфосфаниум (**173**) и {4-фтор-2-оксидо-3,6-диоксо-5-[(4-феноксифенил)амино]циклогекса-1,4-диен-1-ил}-трифенилфосфаниум (**174**), которые выделены с помощью ТСХ и охарактеризованы как индивидуальные соединения с выходами 18% и 26%, соответственно (схема 40). Строение соединений **173** и **174** установлено методами ЯМР и РСА (см. ниже).

Схема 40



Реакция в водном диоксане сопровождается заметным увеличением доли продуктов фосфанодефторирования по отношению к продуктам восстановления. В результате взаимодействия фторанила **134** с  $\text{PPh}_3$  **102** (1:1) в системе диоксан– $\text{H}_2\text{O}$  (~20:1 по объему) получены раствор и осадок. По данным спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , в растворе содержались бетаин **159** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (~60% и ~24%, соответственно). Бетаин **159** выделен с выходом 24%, что на данный момент позволяет считать проведение реакции в водном диоксане наиболее удобным способом для препаративного получения этого соединения. Образовавшийся осадок (~13% от массы загруженных исходных соединений) представлял собой чистый, описанный ранее [74] [2,4-диоксидо-3,6-диоксо-5-(трифенилфосфаниумил)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум (**175**), выделенный нами с выходом 9% в виде комплекса с хлороформом в соотношении 1:1. В результате проведения реакции в этом же растворителе при мольном соотношении 1:3 хинона **134** и фосфана **102** бетаин **175** выделен с выходом 53% (схема 41). В реакции при мольном соотношении бетаина **159**:**102** = 1.0:2.5 в диоксане выделен бетаин **175** с выходом 51% (схема 41).

Схема 41



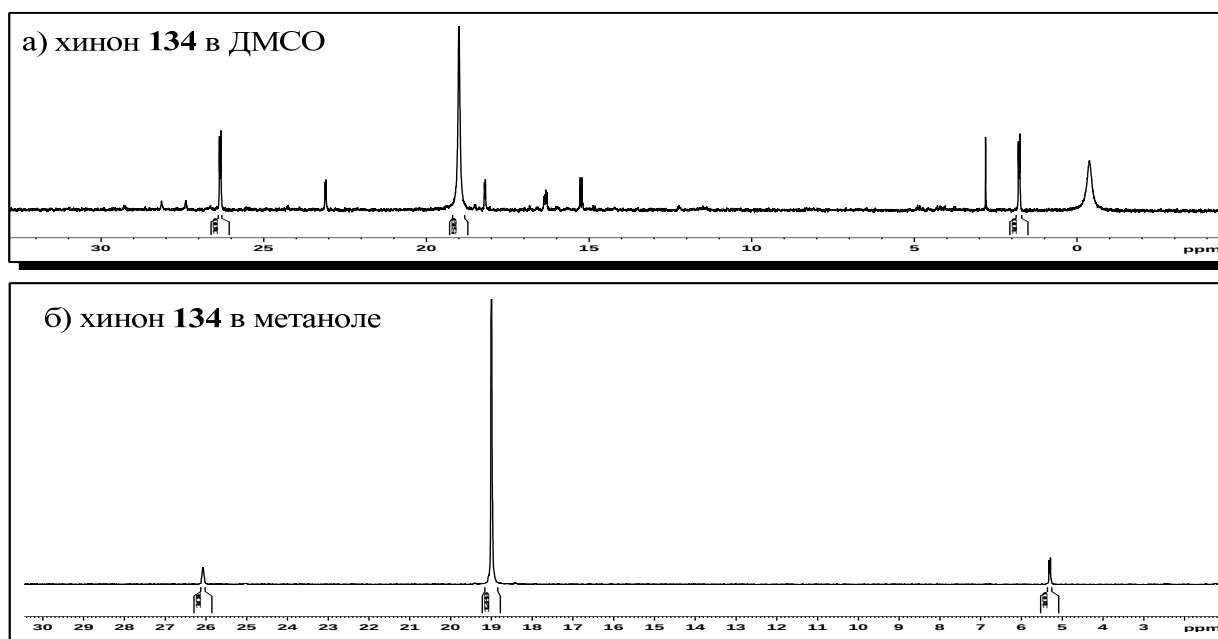
Совокупность приведенных результатов указывает на то, что бетаин **159** является предшественником бис-бетаина **175** на координате реакции от хинона **134**, что подтверждено прямым экспериментом (схема 41). Однако не может быть отвергнуто и фосфанодефторирование катиона соли **160** с образованием соли (**176**) и ее последующим гидролизом. Если реализуется этот путь, то это означает, что при действии фосфана на катион соли **160** нуклеофильная атака направлена не на соседнее с группой  $\text{Ph}_3\text{P}^+$  положение, а на фрагмент  $-\text{CF}=\text{CF}-$ .

Такое изменение ориентации, по сравнению с образованием **159** из **160**, может быть обусловлено создаваемыми заместителем  $\text{Ph}_3\text{P}^+$  пространственными и электростатическими препятствиями для атаки соседнего положения весьма объемным реагентом  $\text{PPh}_3$ , к тому же переходящим в ходе реакции в катионное состояние. При этом фосфанодефторирование осуществляется по тому положению фрагмента  $-\text{CF}=\text{CF}-$ , которое сопряжено с более акцепторной из двух карбонильных групп катиона соли **161**, в силу того, что в *мета*-положении к ней стоит катионный заместитель  $\text{PPh}_3^+$ .

### 2.3.1.3. Реакция фторанила с трифенилфосфаном в диметилсульфоксиде

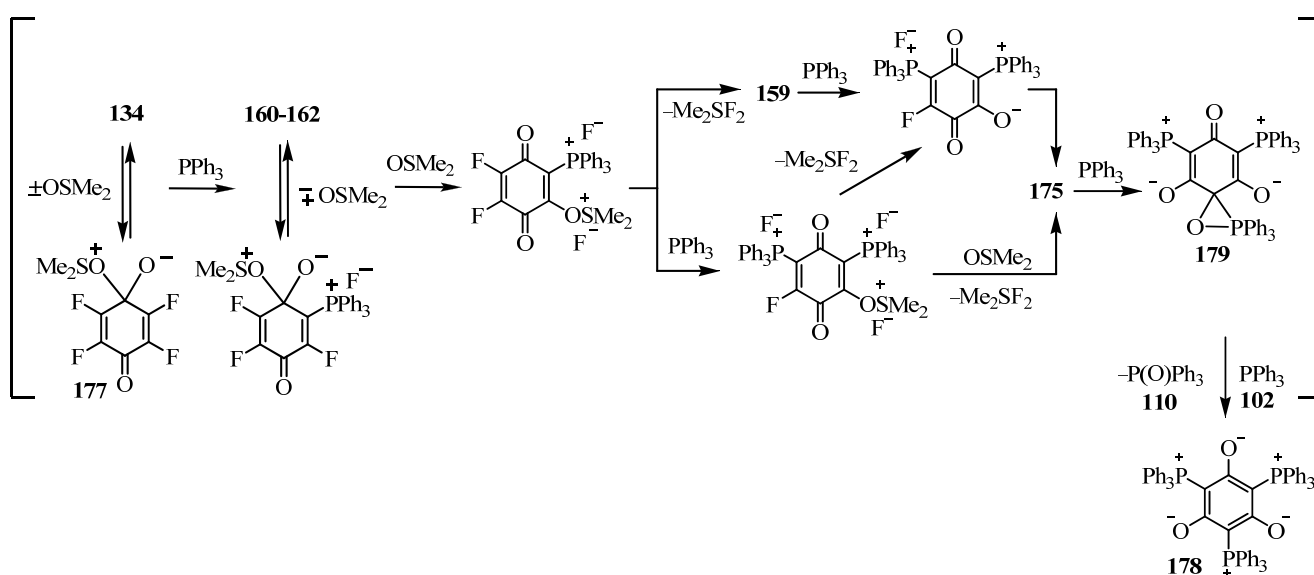
В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора хинона **134** в ДМСО в отсутствие других реагентов наряду с синглетом при 19.0 м.д., принадлежащим исходному хинону, присутствуют два мультиплета с одинаковой интенсивностью при  $\delta_{\text{F}}$  1.8 и 26.4 м.д (см. рисунок 9а). Расположение и структура этих сигналов соответствуют таковым для атомов фтора  $\text{F}^{2,6}$  и  $\text{F}^{3,5}$ , соответственно, в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  полифторированных циклогекса-2,5-диен-1-онов [75].

**Рисунок 9.** Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора хинона **134**: а) в ДМСО; б) в метаноле



Это позволяет предположить образование циклогексадиенона (**177**) – продукта присоединения молекулы растворителя к карбонильной группе хинона **134** (схема 42), соотношение **134** и предполагаемого **177** составляет ~3:1. В этой связи нельзя исключить того, что соль **161** образуется не только (или не столько) непосредственно из хинона **134**, а, возможно, через его обратимое превращение в циклогексадиенон **177** и трифенилфосфанодефторирование последнего (схема 42, см. обсуждение аналогичной ситуации в разделе 2.3.1.4.).

### Схема 42



В результате взаимодействия хинона **134** с  $\text{PPh}_3$  (1:1) в ДМСО после обработки реакционной массы водой получен только раствор, формирования осадка не наблюдали. По данным спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , в растворе содержались бетаины: **159**, **175** и известный ранее [74] трифенил[2,4,6-триоксидо-3,5-бис(трифенилфосфаниумил)фенил]фосфаниум (**178**) (40%, 2% и 20%, соответственно на исходный фторанил **134**). Также присутствовал  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (~10%). Таким образом, при действии  $\text{PPh}_3$  **102** хинон **134** претерпевает трифенилфосфанодефторирование и восстановление в соотношении ~6:1.

При взаимодействии хинона **134** с 6-тью эквивалентами фосфана **102** в ДМСО (тщательно высушен) в атмосфере сухого аргона получен бетаин **178**, выделенный с выходом 21% в виде комплекса с хлороформом (1:1). Вероятный

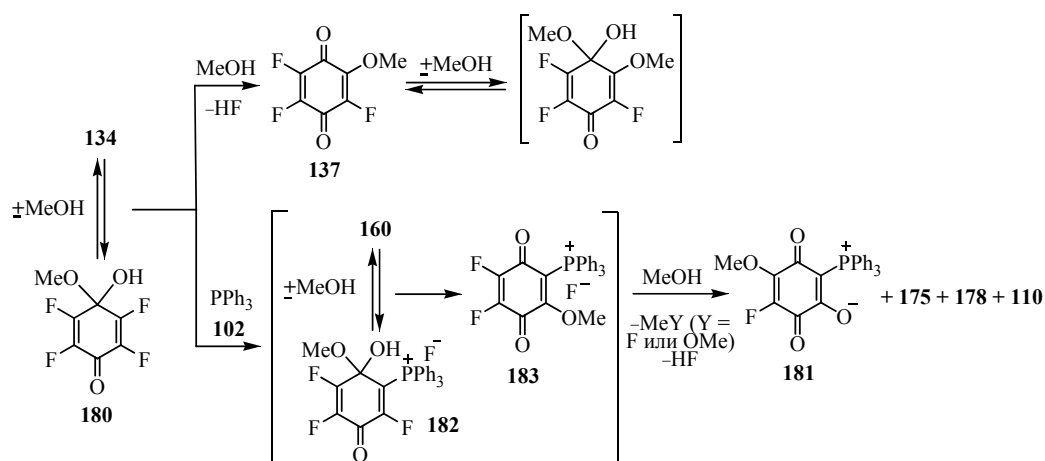
путь образования бетаина **178**, представленный на схеме 42, включает присоединение  $\text{PPh}_3$  к бис-бетаину **175** по наиболее акцепторной из двух его карбонильных групп и последующее деоксигенирование возникающего при этом бетаина – [4,8-диоксидо-6-оксо-2,2,2-трифенил-7-(трифенилфосфаниумил)-1-окса- $2\lambda^5$ -фосфаспиро[2.5]окта-4,7-диен-5-ил]трифенилфосфаниума (**179**). Роль кислород-центрированного нуклеофила в данном случае, возможно, выполняет растворитель (схема 42).

#### 2.3.1.4. Реакция фторанила с трифенилфосфаном в метаноле

Подобно описанному выше для раствора в ДМСО, в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора хинона **134** в MeOH присутствуют помимо сигнала исходного хинона ( $\delta_{\text{F}}$  19.0 м.д.) (см. рисунок 9б) также мультиплеты равной интенсивности при  $\delta_{\text{F}}$  26.0 и 5.2 м.д. Эти сигналы, по-видимому, принадлежат продукту (**180**), образованному в результате присоединения молекулы растворителя к карбонильной группе. После выдерживания раствора в течение 1 часа хинон **134** возвращен количественно. В интервале концентраций 0.12÷1.04 моль/л соотношение **134** и предполагаемого **180** изменяется мало и составляет ~7:1, оставаясь постоянным в течение 14 дней вплоть до ~40% конверсии хинона **134** в известный 2-метокси-трифтор-1,4-бензохинон **137** (данные ИК-спектроскопии и ЯМР-характеристики совпадают с приведенными в [72, 76, 77]). Известно, что хинон **134** реагирует с метанолом при комнатной температуре в течение длительного времени (точно не указано) с образованием 2,5-диметокси-3,6-дифтор-1,4-бензохинона [78]. Наблюдаемую при этом региоселективность замещения фтора естественно объяснить дезактивацией положения 3 в первичном продукте метоксидефторирования **137**  $\pi$ -донорным эффектом 2-MeO-группы. Последняя, кроме того, ослабляет электроноакцепторный эффект сопряженной с ней 4-C=O-группы, вследствие чего вторичное замещение осуществляется по положению 5 фрагмента –CF=CF–, сопряженному с более акцепторной 1-C=O группой. Ранее хинон **137** был получен в результате взаимодействия **134** с MeOH при 100 °C за 30 мин [77].

Принятая вероятность установления равновесия между хиноном **134** и циклогексадиеноном **180**, подобная упомянутой выше для реакции в ДМСО, оставляет неопределенность при переходе от хинона **134** к продукту его нуклеофильного дефторирования, в данном случае хинону **137** (схема 43).

Схема 43



Хинон **134** с одним эквивалентом фосфана **102** в метаноле при комнатной температуре, судя по спектрам ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  реакционной смеси, реагирует полностью в течение 1 часа, давая смесь моно-, ди- и тризамещенных продуктов. Формирования осадка не наблюдали. Реакционная смесь содержала новый бетаин – (4-фтор-5-метоксид-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (**181**), бетаины **175** и **178** (35%, 18%, 7%, соответственно) (схема 43). При этом в реакционной смеси присутствовали исходный фторанил **134** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (~10% и ~30%, соответственно). Из представленных данных следует, что хинон **134** при действии  $\text{PPh}_3$  претерпевает трифенилфосфанодефторирование и восстановление в соотношении ~2:1.

В масштабированном эксперименте реакция хинона **134** с одним эквивалентом фосфана **102** привела к осадку, который содержал бетаин **181** в индивидуальном виде (выход 49%). Строение бетаина **181** установлено методами ЯМР и РСА (см. ниже).

Полученный результат не дает представления о последовательности стадий фосфано- и метоксидефторирования на пути от хинона **134** к бетаину **181**. Однако, поскольку при комнатной температуре хинон **134** практически не претерпевает

метоксидефторирования в течение 1 ч, время за которое в присутствии  $\text{PPh}_3$  хинон **134** полностью превращается в бетаин **181** и другие ди- и тризамещенные продукты, можно заключить, что первоначально реализуется фосфанодефторирование хинона **134** (или его аддукта **180** с метанолом) с образованием соли (**182**). Метоксидефторирование катиона этой соли (или его аддукта с метанолом) дает хинон (**183**), претерпевающий далее метоксидефторирование и деметилирование (очередность этих превращений неясна) (схема 43).

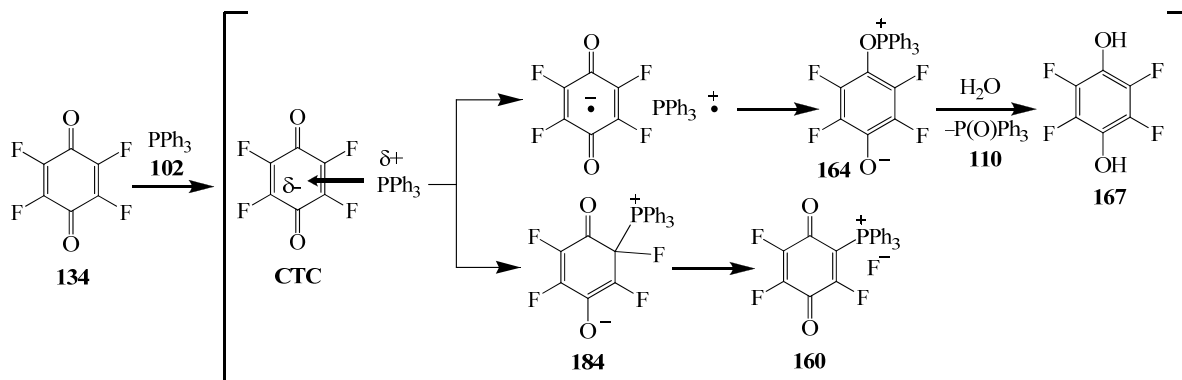
На основании данных ЯМР  $^{19}\text{F}$ , с большой вероятностью свидетельствующих в пользу образования циклогексадиенонов в результате присоединения молекулы растворителя (ДМСО, MeOH) по карбонильной группе хинона **134**, можно полагать, что как в изученных нами реакциях этого хинона, так и вообще в реакциях галогенхинонов с нуклеофилами, потенциально существуют два возможных пути реализации нуклеофильного дегалогалогенирования: либо непосредственно в хиноне, либо в находящемся с ним в равновесии циклогексадиеноне с последующей регенерацией структуры хинона. Известно [79], что полифторированные циклогексадиеноны весьма легко претерпевают нуклеофильное дефторирование. При этом не исключено, что циклогексадиенон даже активнее хинона в отношении присоединения нуклеофила к  $\text{C}=\text{C}$  связи, поскольку при этом в случае хинона теряется ее сопряжение с двумя карбонильными группами, а в случае циклогексадиенона – только с одной. Это означает, что в каждом конкретном случае вопрос о том, по какому пути идет реакция нуклеофильного замещения в ядре хинона требует специального исследования.

Суммируя полученные результаты, отмечаем, что при взаимодействии с фосфаном **102** в различных средах хинон **134** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление. Это отличает хинон **134** от хлоранила **106**, который при взаимодействии с  $\text{PPh}_3$  только восстанавливается. Отсутствие при этом фосфанодефторирования объясняется пространственной затрудненностью нуклеофильной атаки по связи  $-\text{CCl}=\text{CCl}-$  и высоким окислительным потенциалом хлоранила **106** [58]. Тот факт, что в случае хинона **134** наряду с восстановлением

реализуется и фосфанодефторирование, позволяет думать, что из двух указанных причин более значима первая, притом, что она дополняется большей электрофильностью атома углерода связи C–F по сравнению с C–Cl. Роль окислительного потенциала хинона выявляется при сопоставлении приведенных выше выходов бетаина **159** с практически количественным выходом его аналога в реакции гексафтор-1,4-дигидронафтален-1,4-диона **132** с  $\text{PPh}_3$  (см. ниже).

Сопоставление результатов взаимодействия хинона **134** с фосфаном **102** в бензоле и в водном диоксане выявляет тенденцию возрастания доли фосфанодефторирования в его конкуренции с восстановлением при увеличении полярности среды. Этот эффект соответствует тому, что в ходе фосфанодефторирования система претерпевает большую поляризацию, нежели при восстановлении. Ранее были высказаны две точки зрения на механизм восстановления галогенированных хинонов трифенилфосфаном. Во-первых, это прямая нуклеофильная атака на атом кислорода с образованием бетаина **164** [56]. Однако, выявленный нами эффект полярности растворителя не соответствует этим представлениям, поскольку при образовании бетаина **164** система претерпевает, как можно полагать, большую поляризацию, нежели при нуклеофильной атаке на C=C связь с образованием интермедиата (**184**) (схема 44). Наоборот, если по аналогии с механизмом взаимодействия хлоранила **106** с триалкилфосфитами [80] предположить, что первым и общим для обоих конкурирующих направлений реакции интермедиатом является комплекс с переносом заряда (СТС) между хиноном **134** и фосфаном, тогда выявленное содействие уменьшения полярности растворителя восстановлению, осуществляемому через стадию образования анион-радикала хинона в результате внутрикомплексного переноса электрона в СТС, сопровождается делокализацией отрицательного заряда, тогда как переход от СТС к интермедиату фосфанодефторирования **184** сопровождается его локализацией (схема 44).

## Схема 44



Помимо этого, указанный эффект полярности среды на конкуренцию двух реализующихся превращений не согласуется с представлением авторов [58] о меньшем разделении зарядов противоположного знака в переходном состоянии фосфанодефторирования по сравнению с переходным состоянием восстановления.

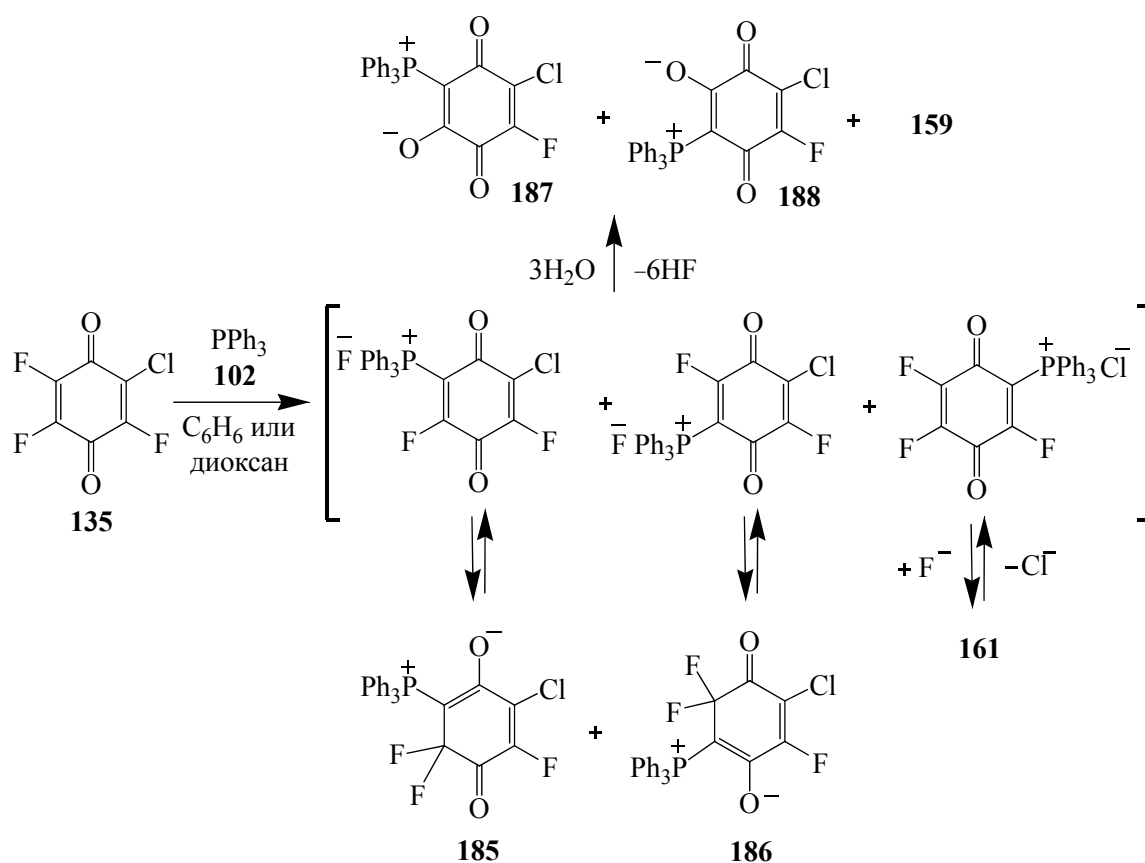
#### 2.4. Взаимодействие 2-Х-трифтор-1,4-бензохинонов (X = Cl, Me, OMe) с трифенилфосфаном

Во всех случаях реакции хинонов **135**, **136**, и **137** с фосфаном **102** привели к растворам продуктов в соответствующих растворителях и осадкам, которые не исследовались и, по аналогии с таковыми, полученными из хинона **134**, полагаем содержат продукты восстановления хинонов, в частности, в форме аддуктов с продуктами трифенилфосфанодегалогенирования (см. выше). Общим для этих реакций является трифенилфосфанодефторирование по положениям 5 и 6 в соотношениях, зависящих от природы заместителя X.

В растворе, полученном в реакции 2-хлор-3,5,6-трифтор-1,4-бензохинона **135** с фосфаном **102** (1:1) в тщательно осушенном бензоле в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре, судя по его спектрам ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$ , присутствовали продукты фосфанодефторирования по положениям 6 и 5 – изомерные аналоги бетаина **161** – бетаины (3-хлор-4,6,6-трифтор-2-оксидо-5-оксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (**185**) и (4-хлор-3,6,6-трифтор-

2-оксидо-5-оксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (186), соответственно, а также продукт замещения атома хлора – бетаин 161 (схема 45). В реакционной смеси также присутствовали, образующиеся в результате гидролиза первичных продуктов реакции, бетаины – (5-хлор-4-фтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (187), (4-хлор-5-фтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (188) и бетаин (159). Соотношение изомерных бетаинов, полученных атакой фосфана 102 по 6, 5 и 2 положениям составляет  $(185+187):(186+188):(161+159) = 12:1:3$ , соответственно, и свидетельствуют о значительно большей активности положения 6 и 2 по сравнению с положением 5 хинона 135 в отношении атаки нуклеофилом. Фосфоран 163 и исходный хинон 135 также присутствуют (77% и 14%, соответственно) в смеси (схема 45). И ЯМР данных можно заключить, что при действии  $\text{PPh}_3$  хинон 135 претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $(185+186+187+188+159+161):(163) = \sim 1:10$ .

Схема 45



Бетаину **185** в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствуют два сигнала с соотношением интенсивностей 2:1 при  $\delta_{\text{F}}$  89.4 м.д. (д.д,  $2\text{F}$ ,  $^4\text{J}_{\text{FF}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{FP}} \sim 7$  Гц,  $\text{CF}_2$ ) и 40.4 м.д. (т,  $1\text{F}$ ,  $^4\text{J}_{\text{FF}} \sim 7$  Гц,  $\text{F}^4$ ), а в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  16.0 м.д. (т.д,  $^3\text{J}_{\text{PF}} \sim 7$  Гц,  $^5\text{J}_{\text{PF}} \sim 1$  Гц). В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  бетаину **186** соответствуют два сигнала с соотношением интенсивностей 2:1 при  $\delta_{\text{F}}$  91.0 м.д. (д,  $^3\text{J}_{\text{FP}} \sim 7$  Гц,  $\text{CF}_2$ ) и 62.2 м.д. (д,  $^4\text{J}_{\text{FP}} \sim 14$  Гц,  $\text{F}^3$ ), а в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  14.0 м.д. (д.т,  $^4\text{J}_{\text{PF}} \sim 14$  Гц,  $^3\text{J}_{\text{PF}} \sim 7$  Гц). После выдерживания в течение 24 часов без изоляции от влаги воздуха в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора присутствовали только сигналы бетаинов **187**, **188**, **159** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (5%, 1%, 1% и 77%, соответственно). Бетаин **187** был выделен с выходом 3%. Его строение установлено методами ЯМР и РСА (см. ниже).

Количество осадка полученного наряду с бензольным раствором составляло 33% от массы загруженных исходных соединений, что меньше по сравнению с хиноном **134**. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции осадка в ДМСО показали присутствие в нем незначительных количеств бетаина **187** (~1% на исходный хинон **135**) и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (~1% на исходный  $\text{PPh}_3$ ), а также наличие неидентифицированных соединений.

По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  бензольного раствора и осадка, растворенного в ДМСО, общий выход бетаинов **187**, **188**, **159** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** составил 6%, 1%, 1% и 78%, соответственно (в расчете на использованный хинон **135** и  $\text{PPh}_3$ ). Совокупность представленных данных свидетельствует о том, что при действии фосфана **102** хинон **135** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении ~1:10.

Реакция хинона **135** с фосфаном **102** (1:1) в тщательно высушенном диоксане, проведенная в сухой камере, привела к раствору и осадку. Соотношение изомерных бетаинов, полученных атакой  $\text{PPh}_3$  по 6, 5 и 2 положениям составляет  $(185+187):(186+188):(161+159) = 10:1:6$  (по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) и также свидетельствуют о значительно большей активности положения 6 и 2 по сравнению с положением 5 хинона **135**. Наблюдались также сигналы фосфорана **163** и исходного хинона **135** (63% и 16%, соответственно) (схема 45). Из ЯМР

данных раствора, можно заключить, что хинон **135** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $(185+186+187+188+159+161):(163) = \sim 1:2$ . Бетаин **187** выделен с выходом 14%. Бетаину **188** соответствуют сигналы в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  при  $\delta_{\text{F}}$  45.8 м.д. (с, 1F, F<sup>5</sup>), а в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  – синглетный сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  15.1 м.д. Кроме того, в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора наблюдали сигнал, вероятно принадлежащий HF (синглет при –26.7 м.д.).

Количество осадка составляло 14% от массы загруженных исходных соединений. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции осадка в ДМСО показали присутствие в нем незначительных количеств бетаина **187** (~1% на исходный хинон **135**) и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (~1% на исходный  $\text{PPh}_3$ ), и неидентифицированных соединений.

По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  диоксанового раствора и осадка, растворенного в ДМСО, общий выход бетаинов **187**, **188**, **159** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** составил 21%, 2% и 11 %, соответственно. Совокупность представленных данных свидетельствует о том, что при действии  $\text{PPh}_3$  хинон **135** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $\sim 1:2$ .

Приведенные выше соотношения продуктов взаимодействия хинона **135** с фосфаном **102** свидетельствует о том, что замена атома фтора на атом хлора при переходе от хинона **134** к хинону **135** в заметной степени дискриминирует положение 5 в конкуренции с положением 6 в отношении атаки нуклеофилом. Очевидной причиной этого является более слабый электронодонорный резонансный эффект атома хлора по сравнению с атомом фтора, что делает 4-C=O группу более сильным акцептором по сравнению с 1-C=O группой. Присутствие в продуктах реакции в бензоле фосфорана **163** и, соответственно, выделение продукта его гидролиза  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** свидетельствуют о значительном вкладе канала восстановления хинона в суммарный результат взаимодействия.

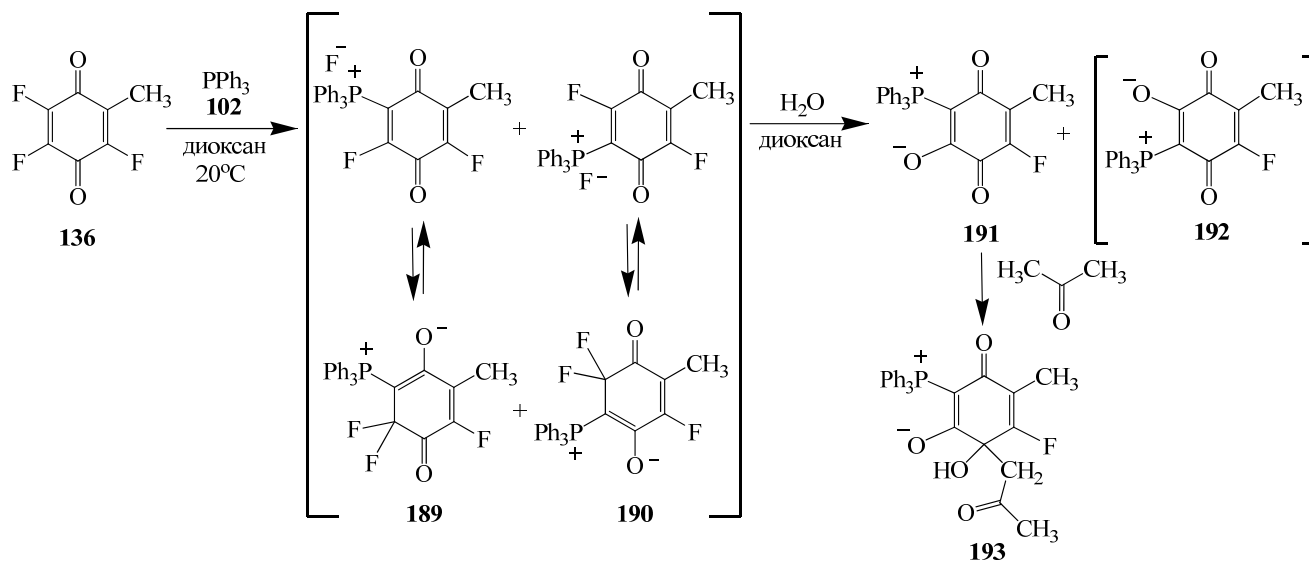
Раствор, образовавшийся в результате реакции 2-метил-трифтор-1,4-бензохинона **136** с фосфаном **102** (1:1) в тщательно осушенном диоксане в сухой камере, судя по данным спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , содержал бетаины:

трифенил(4,6,6-трифтор-3-метил-2-оксидо-5-оксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)фосфаниум (**189**) и трифенил(3,6,6-трифтор-4-метил-2-оксидо-5-оксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)фосфаниум (**190**) (2:1, соответственно), а также соответствующие их гидролизу бетаины – (4-фтор-5-метил-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (**191**) и (5-фтор-4-метил-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (**192**) (21:1, соответственно). Соотношение  $(189+191):(190+192) = 13:1$  свидетельствует о значительно большей активности положения 2 по сравнению с положением 3 хинона **136** в отношении атаки нуклеофила, очевидно, по причине, аналогичной рассмотренной выше для хинона **135**. Исходя из ЯМР данных диоксанового раствора, можно заключить, что при действии  $\text{PPh}_3$  хинон **136** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $(189+190+191+192):(163) = \sim 1:1$ .

Наблюдались также сигналы фосфорана **163** и исходного хинона **136** (~40% и 8%, соответственно) (схема 46). В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  присутствовал также сигнал, вероятно, принадлежащий HF (синглет при  $-2.1$  м.д.). Бетаину **189** соответствуют сигналы в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  при  $\delta_{\text{F}}$  88.3 м.д. (уш. с., 2F,  $\text{CF}_2$ ) и 32.2 м.д. (уш. с., 1F,  $\text{F}^4$ ), а в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  – уширенный неразрешенный сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  14.8 м.д., бетаину **190** – аналогичные сигналы при  $\delta_{\text{F}}$  88.1 (уш. с., 2F,  $\text{CF}_2$ ), 59.0 (д.м., 1F,  $^4J_{\text{FP}} \sim 15$  Гц,  $\text{F}^3$ ) и  $\delta_{\text{P}}$  15.4 м.д. (д.м., 1P,  $^4J_{\text{PF}} \sim 15$  Гц). В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  бетаину **192** принадлежит мультиплет при  $\delta_{\text{F}}$  52.0 м.д. (д.кв., 1F,  $^4J_{\text{FP}} = 16.0$  Гц,  $^4J_{\text{FH}} = 3.1$  Гц,  $\text{F}^5$ ), а в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  15.4 м.д. (д.м., 1P,  $^4J_{\text{PF}} = 16.0$  Гц).

После выдерживания в течение 24 часов без изоляции от влаги воздуха в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора присутствовали только сигналы бетаинов **191**, **192** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (~43%, 3% и 40%, соответственно). При хроматографировании половины фракции раствора смесью ацетон–гексан (1:1) и далее после повторной хроматографии в этилацетате на силикагеле были выделены бетаин **191** и [4-фтор-3-гидрокси-5-метил-2-оксидо-6-оксо-3-(2-оксопропил)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум (**193**) с выходами 9% каждый.

## Схема 46



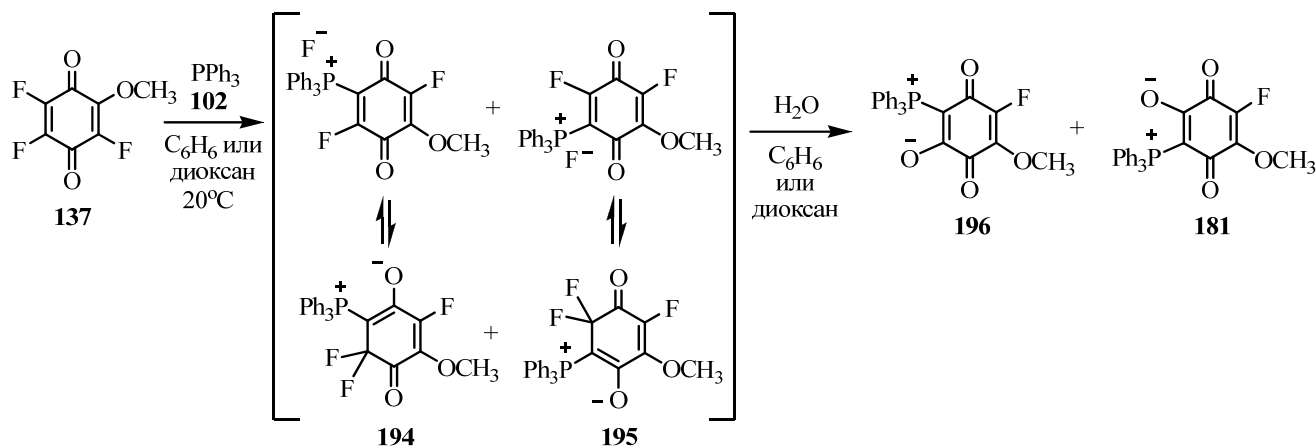
Бетаин **193**, по-видимому, образуется из бетаина **191** в результате присоединения одной молекулы ацетона. Это подтверждается тем, что при хроматографировании второй половины фракции раствора хлороформом на силикагеле выделили только бетаин **191** (с выходом 5%). Общий выход бетаина **191** составил 14%. Строение бетаинов **191** и **193** установлено методами ЯМР и РСА (см. ниже).

Количество осадка, образовавшегося в результате реакции хинона **136** с фосфаном **102**, составляет ~24% от массы загруженных исходных соединений. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции осадка в ДМСО показали присутствие в нем незначительных количеств бетаина **191** (~4% на исходный хинон **136**) и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** (~7% на исходный  $\text{PPh}_3$ ). По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  диоксанового раствора и осадка, растворенного в ДМСО, общий выход бетаинов **191**, **192** и  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** составил 47%, 3% и 47 %, соответственно. Совокупность представленных данных свидетельствует о том, что при действии  $\text{PPh}_3$  хинон **136** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении ~1:1.

Проведенная в сухой камере реакция 2-метокси-трифтор-1,4-бензохинона **137** с фосфаном **102** (1:1) в тщательно осушенном бензоле, также привела к раствору и осадку. По данным спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , в растворе фиксировали образование бетаинов – трифенил(3,6,6-трифтор-4-метокси-2-оксидо-5-оксо-

циклогекса-1,3-диен-1-ил)фосфаниума (**194**) и трифенил(4,6,6-трифтор-3-метокси-2-оксидо-5-оксоциклогекса-1,3-диен-1-ил)фосфаниума (**195**) (соотношение 4:1). В растворе также присутствовали продукты их гидролиза – бетаины (5-фтор-4-метокси-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум (**196**) и **181** (соотношение 17:1) (схема 47).

Схема 47



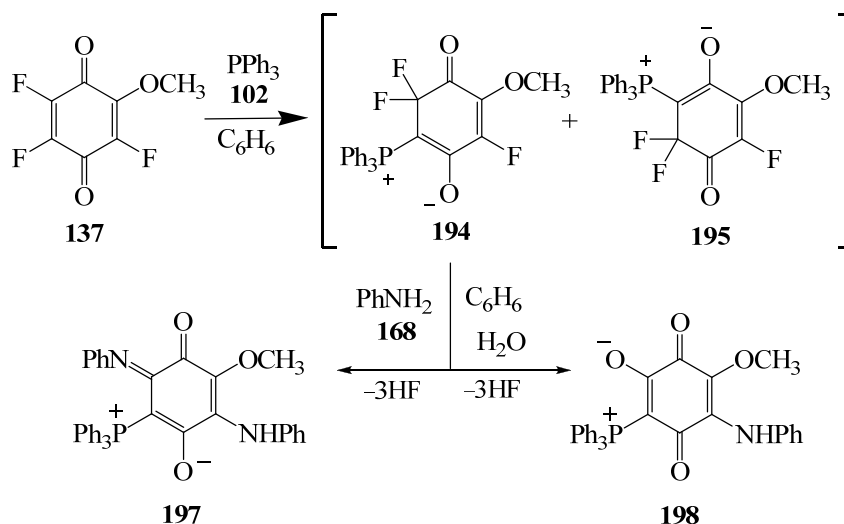
Бетаину **194** в спектре ЯМР  $^{19}F$  принадлежат два сигнала, соответственно, при  $\delta_F$  88.4 м.д. (д.д, 2F,  $^3J_{FP} \sim 7$  Гц,  $^5J_{FF} \sim 3$  Гц,  $CF_2$ ) и 37.2 м.д. (д.м, 1F,  $^4J_{FP} \sim 14$  Гц,  $^5J_{FH} \sim 4$  Гц,  $^5J_{FF} \sim 3$  Гц,  $F^3$ ), а в спектре ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  – сигнал при  $\delta_P$  15.8 м.д (д.т, 1P,  $^4J_{PF} \sim 14$  Гц,  $^3J_{PF} \sim 7$  Гц), а его изомеру **195**: в спектре ЯМР  $^{19}F$  – два сигнала, соответственно, при  $\delta_F$  88.2 м.д. (д.д, 2F,  $^4J_{FF}$ ,  $^3J_{FP} \sim 7$  Гц,  $CF_2$ ) и 3.8 м.д. (м, 1F,  $^4J_{FF} \sim 7$  Гц,  $F^4$ ), а в спектре ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  – сигнал при  $\delta_P$  15.7 м.д (т, 1P,  $^3J_{PF} \sim 7$  Гц). В спектре ЯМР  $^{19}F$  бензольного раствора бетаину **196** принадлежит мультиплет при  $\delta_F$  30.0 м.д. (д.кв., 1F,  $^4J_{FP} = 14.0$  Гц,  $^5J_{FH} = 2.4$  Гц,  $F^5$ ), а в спектре ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  сигнал при  $\delta_P$  14.5 м.д. (д, 1P,  $^4J_{PF} = 14.0$  Гц).

Соотношения  $(194+196):(195+181) = 4:1$  и  $(194+195+196+181):(163) = \sim 4:1$  (по данным ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$ ) существенно отличаются от приведенных выше для хинона **134** и **135** и указывают на значительное преобладание, в данном случае, фосфанодефторирования по отношению к восстановлению. Вероятной причиной такого изменения соотношения конкурирующих направлений взаимодействия является электронодонорный эффект метоксигруппы. Введение

этой группы вместо атома фтора при переходе от **134** к **137** существенно понижает склонность хинона к восстановлению. При этом наличие метоксигруппы в хиноне **137** в меньшей степени тормозит атаку нуклеофилом, по крайней мере, по положению 3, сопряженному с более акцепторной из двух карбонильных групп в хиноне.

Добавление к полученной реакционной смеси избытка анилина **168** привело к образованию [4-метокси-2-оксидо-5-оксо-3-(фениламино)-6-(фенилимино)циклогекса-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфаниума (**197**) и [4-метокси-2-оксидо-3,6-диоксо-5-(фениламино)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниума (**198**) в соотношении ~7:1 (схема 48). Бетаины **197** и **198** выделены с выходами 43% и 7%, соответственно. Их строение установлено методами ЯМР и РСА (см. ниже).

Схема 48



Подобный результат получен в реакции хинона **137** с фосфаном **102** (1:1) в тщательно осушенном диоксане в сухой камере. Судя по данным спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  полученного раствора, она привела к бетаинам **194** и **195** (соотношение 2:1) и соответствующим их гидролизу бетаинам **196** и **181** (соотношение 4:1) (схема 47). Соотношение  $(\text{194}+\text{196}):(\text{195}+\text{181}) = 3:1$ . В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  также наблюдали сигнал, очевидно, принадлежащий фтористому водороду (синглет при  $-24.7$  м.д.). Исходя из ЯМР данных полученного диоксанового раствора, можно заключить, что при действии  $\text{PPh}_3$  хинон **137** претерпевает

фосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $(194+195+196+181):(163) = \sim 3:1$ .

После выдерживания в течение 24 часов без защиты от влаги воздуха происходит полный гидролиз бетаинов **194**, **195** и фосфорана **163** с образованием бетаинов **196**, **181** и  $P(O)Ph_3$  **110** (50%, 16% и 27%, соответственно). Попытки выделения индивидуальных бетаинов **196** и **181** методом ТСХ были не удачны. Добавление к реакционной смеси избытка анилина **168** привело к бетаину **198** и неидентифицированным соединениям.

Количество осадка, образовавшегося в результате реакции хинона **137** с фосфаном **102** в диоксане, составляло  $\sim 18\%$  от массы загруженных исходных соединений. Спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  фракции осадка в ДМСО показали присутствие в нем незначительных количеств  $P(O)Ph_3$  **110** ( $\sim 3\%$  на исходный  $PPh_3$ ).

По данным ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  диоксанового раствора и осадка, растворенного в ДМСО, общий выход бетаинов **196**, **181** и  $P(O)Ph_3$  **110** составил 50%, 16% и 30 %, соответственно. Совокупность представленных данных свидетельствует о том, что при действии фосфана **102** хинон **137** претерпевает трифенилфосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $\sim 2:1$ .

## 2.5. Взаимодействие (4,5-дифтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниума **159** с нуклеофилами

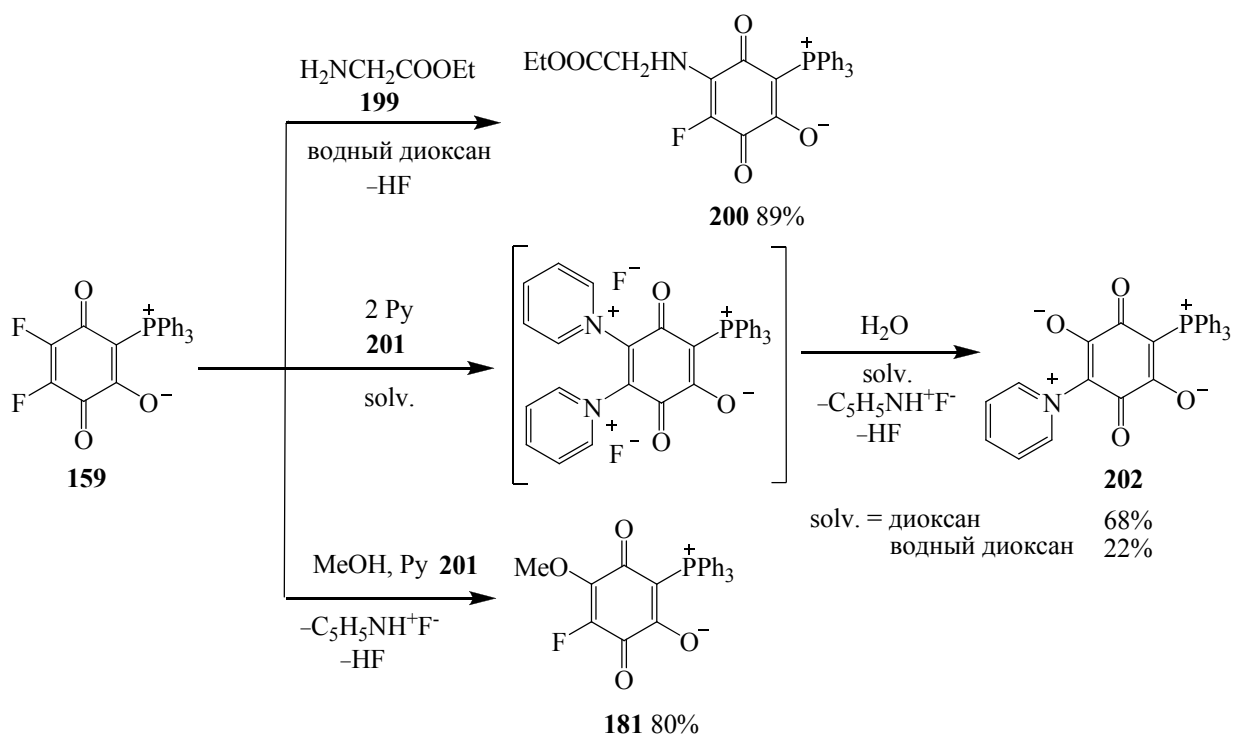
С целью демонстрации возможности дальнейшей модификации полученных бетаинов изучены реакции бетаина **159** с различными нуклеофилами.

В реакции бетаина **159** с этил 2-аминоацетатом (**199**) (схема 49) получен  $\{5[(2\text{-этокси-2-оксоэтил)амино}]-4\text{-фтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}\}$ трифенилфосфаниум (**200**) с выходом 89%.

Взаимодействие бетаина **159** с пиридином (**201**) в системе диоксан-вода или в безводном диоксане приводит к образованию бетаина 1-[2,5-диоксидо-3,6-диоксо-4-(трифенилфосфаниумил)циклогекса-1,4-диен-1-ил]-1 $\lambda^5$ -пиридин-1-или-

ума (**202**) (~60% в смеси по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ). Методом бумажной хроматографии и далее методом ТСХ на силикагеле бетаин **202** выделен с выходом 22%. В аналогичной реакции соединения **159** с пиридином **201** в безводном диоксане, бетаин **202** выделен с выходом 68% (схема 49).

Схема 49

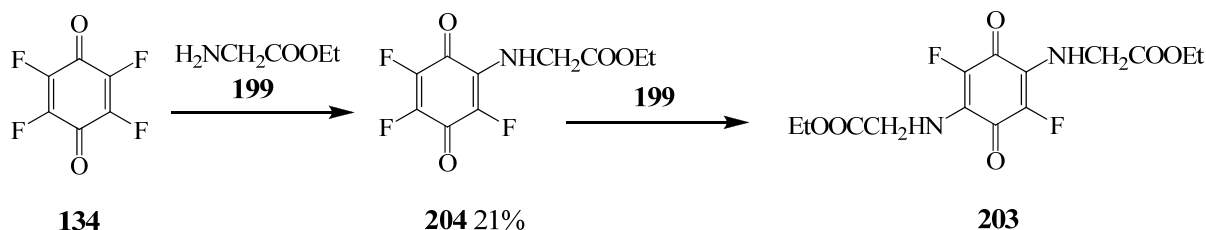


Полученный нами ранее (см. стр. 63, выход 49%) бетаин **181** выделен с 80% выходом в реакции бетаина **159** с метанолом в присутствии пиридина (схема 49).

Строение бетаинов **200** и **202** установлено на основании данных ЯМР спектроскопии. Для подтверждения структуры бетаина **200** синтезировали его изомер с иным расположением заместителей в хинонном кольце.

Реакцию хинона **134** с эфиром **199** (1:1) проводили в диоксане (схема 50). Реакция приводит к образованию осадка, состоящего из соединения (**203**), и раствора, содержащего (по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ ) продукт монозамещения – этил 2-[(2,4,5-трифтор-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)амино]этилацетат (**204**) и непрореагировавший субстрат в мольном соотношении ~4:1.

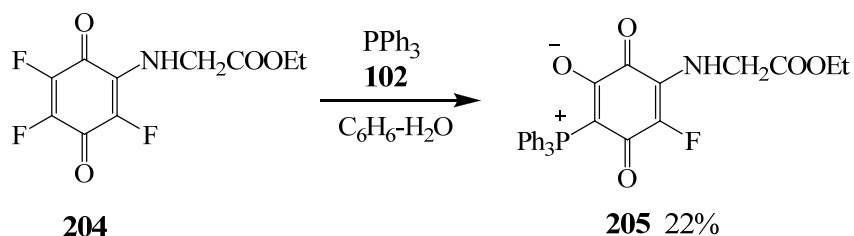
## Схема 50



Амин **204** выделен методом ТСХ с выходом 21%. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность аминирования фторанила этиловыми эфирами аминокислот. При выделении продукта выявилось, что монозамещенный амин **204** оказался существенно более растворим в органических растворителях и воде, чем диаминопроизводное **203**.

В реакции амина **204** с фосфаном **102** (схема 51) получен изомер бетаина **200** – {4[(2-этоксид-2-оксоэтил)амино]-5-фтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}трифенилфосфаниум (**205**).

## Схема 51



Строение полученного бетаина установлено на основании данных ЯМР спектроскопии, при этом значения  $J_{\text{PF}}$  в спектрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , значительно отличались от такового для бетаина **200**.

\*

\*

\*

Таким образом, в данном разделе представлены результаты исследования взаимодействия фторанила и его производных с трифенилфосфаном, которое реализуется как фосфанодефторирование в конкуренции с восстановлением. Реализация фосфанодефторирования отличает фторанил от хлоранила, который,

судя по литературным данным, в реакции с трифенилфосфаном претерпевает только восстановление. При изучении влияния растворителей (диэтиловый эфир, ТГФ, диоксан, метанол, водный диоксан и ДМСО) на конкуренцию этих превращений установлено, что использование полярных растворителей (метанол, водный диоксан и ДМСО) приводит к увеличению выхода продуктов фосфанодефторирования. На примере взаимодействия первично образующихся из фторанила **134** и хинона **137** бетаинов **161**, **194** и **195** продемонстрирована возможность дальнейших нуклеофильных модификаций. На этой основе осуществлен синтез фторированных фосфонийбетаиновых производных 1,4-бензохинона, содержащих метокси- и аминоэтилацетатную группы, получены изомерные бис-фосфоний и пиридинийфосфоний бетаины. Эти результаты составляют предсказательную основу для планирования синтеза функционализированных трифенилфосфано-замещенных хинонов как потенциально биоактивных соединений.

## 2.6. Взаимодействие гексафтор- и 2,5,6,7,8-пентафтор-1,4-дигидронафтален-1,4-дионов с трифенилфосфаном и фторарилфосфанами

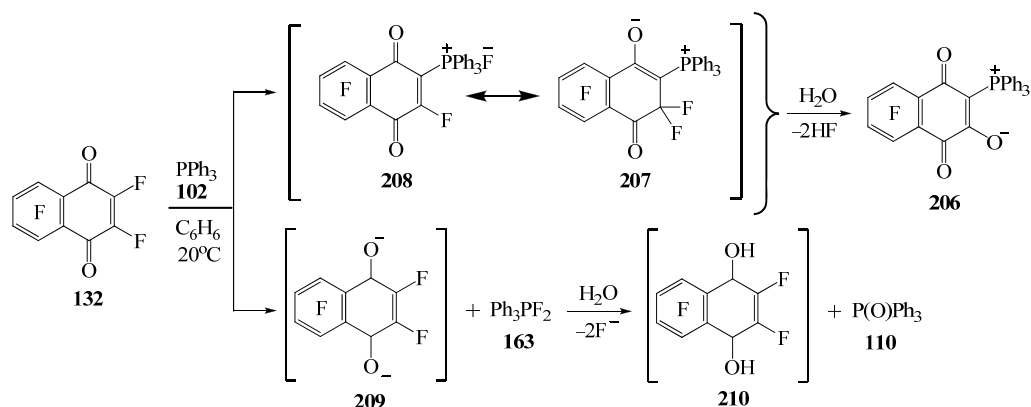
В развитие результатов, полученных при изучении взаимодействия хинона **134** с фосфаном **102**, изучена возможность синтеза фосфонийбетаиновых производных 5,6,7,8-тетрафтор-1,4-нафтохинона фосфонийдефторированием хинона **132** и 2,5,6,7,8-пентафтор-1,4-дигидронафтален-1,4-диола **133** по хинонному кольцу при действии фосфанов  $(R)Ph_2P$  ( $R = Me, Ph, 3,5-, 2,5-F_2C_6H_3$ ) и метанола. Также продемонстрирована возможность модификации бетаинов этого типа нуклеофильным замещением атомов фтора ароматического кольца нафтохинонового остова в варианте гетероциклизации с формированием бензодиоксинового остова.

Реакция хинона **132** с фосфаном **102** (1:1) в бензоле приводит, в основном, к продукту фосфанодефторирования – бетаину трифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтален-2-ил)фосфаниуму (**206**) (~75% в смеси). Помимо него в реакционной смеси присутствует фосфаноксид **110** (~25%), что

свидетельствует о параллельном протекании реакции окисления фосфана **102** исходным хиноном (схема 52).

С целью подтверждения предполагаемого пути образования бетаина **206** (схема 52), проведена реакция хинона **132** с фосфаном **102** (1:1) в тщательно осушенном бензоле в атмосфере сухого аргона. В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  раствора, образующегося сразу после смешения реагентов, обнаружены сигналы, согласующиеся со структурой предполагаемого бетаина (3,3,5,6,7,8-гексафтор-1-оксидо-4-оксо-3,4-дигидронафтален-2-ил)трифенилфосфаниума (**207**), и относящиеся к бетаину **206** и фосфорану **163** (54%, 38%, 8%, соответственно).

Схема 52

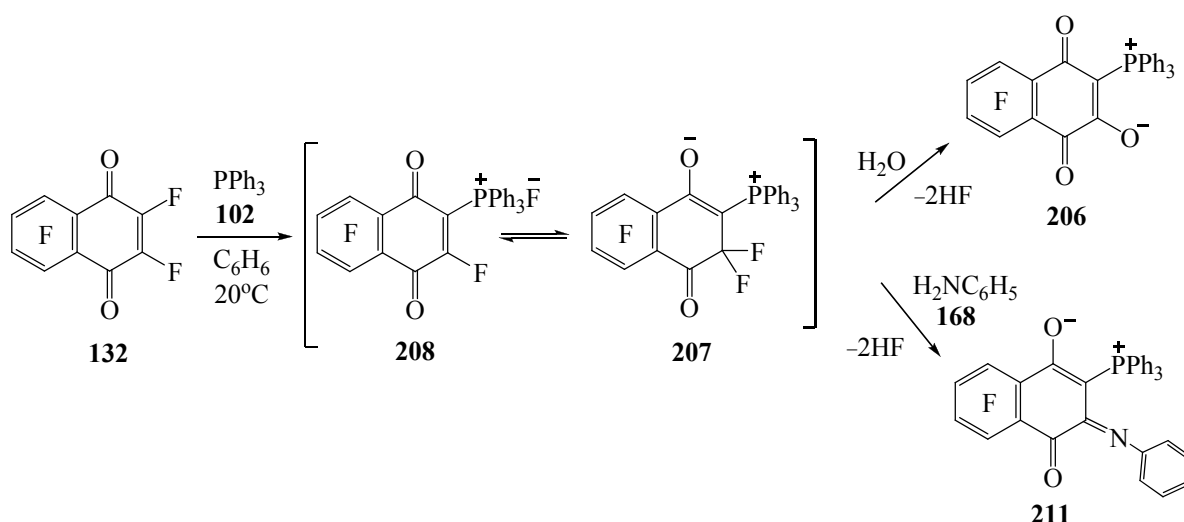


Образование осадков не наблюдали, в отличие от происходящего в случае со фторанилом и его производными (см. выше). В спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  бетаину **207** принадлежат пять мультиплетов с соотношением интенсивностей 2:1:1:1:1, расположенные, соответственно, при  $\delta_{\text{F}}$  85.3 м.д. (уш. с, 2F,  $\text{CF}_2$ -группа), 24.1 и 23.7 м.д. (д.д.д, 1F,  $^3J_{\text{FF}} \sim 20$  Гц,  $^4J_{\text{FF}} \sim 10$  Гц и  $^5J_{\text{FF}} \sim 13$  Гц;  $\text{F}^{5,8}$ ), 18.0 и 11.9 м.д. (д.т, 1F,  $^3J_{\text{FF}} \sim 20$  Гц,  $^4J_{\text{FF}} \sim 10$  Гц;  $\text{F}^{6,7}$ ). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  бензольного раствора предполагаемому бетаину **207** принадлежит сигнал при  $\delta_{\text{P}}$  16.8 м.д. (с). Следует отметить, что бетаин **207** чрезвычайно легко гидролизуется до бетаина **206** (схема 52). По аналогии со фторанилом **134**, образование фосфорана **163** (как и упомянутое выше образование фосфаноксида **110**) может свидетельствовать о параллельном фосфанодефторированию восстановлении хинона **132** под действием  $\text{PPh}_3$ . Из анализа состава продуктов реакции можно заключить, что при

действии  $\text{PPh}_3$  в безводном бензоле хинон **132** претерпевает фосфанодефторирование и восстановление в соотношении  $\sim 12:1$ .

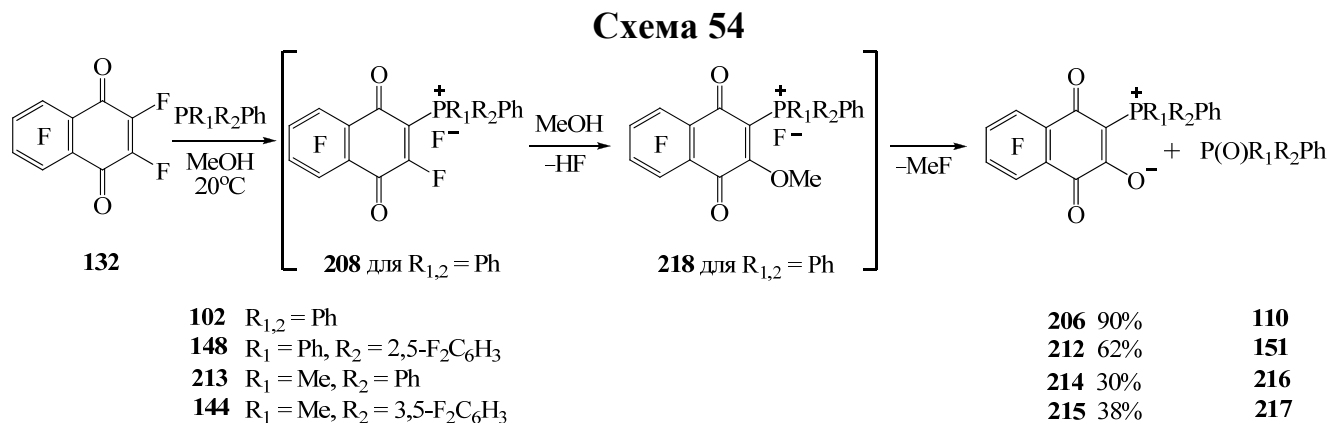
Подтверждение образования бетаина **207** получено в результате реакции хинона **132** с фосфаном **102** и одним эквивалентом анилина **168**. Судя по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии, наряду с бетаином трифенил[5,6,7,8-тетрафтор-1-оксидо-4-оксо-3-(фенилимино)-3,4-дигидронафтаден-2-ил]фосфаниумом (**211**) ( $\sim 50\%$ , выделен с выходом  $36\%$ ), образуется в значительном количестве бетаин **206** ( $\sim 30\%$ ) (схема 53). Последний, по-видимому, появляется в результате гидролиза бетаина **207** остаточной влагой, внесенной с реагентом. Строение соединения **211** установлено методами ЯМР и РСА.

Схема 53



Взаимодействие хинона **132** с фосфаном **102** в метаноле дает единственный продукт фосфанодефторирования – бетаин **206**, который был выделен с выходом  $90\%$  (схема 54). Замена бензола на метанол в случае использования фосфана **148** приводит к образованию продукта фосфанодефторирования – (2,5-дифторфенил)-дифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтаден-2-ил)фосфаниума (**212**) (в смеси  $\sim 80\%$ , выход  $62\%$ ). Использование более склонных к окислению дифенилметилфосфана (**213**) и фосфана **144** в этих условиях привело, помимо бетаинов метилдифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтаден-2-ил)фосфаниума (**214**) и (3,5-дифторфенил)(метил)фенил-

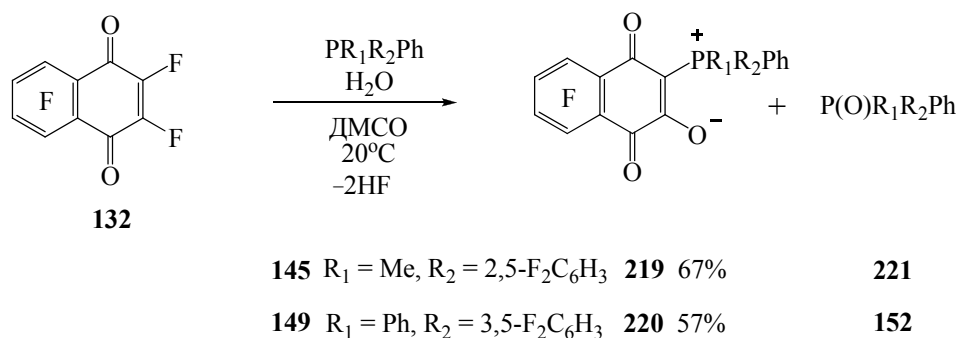
(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафта-лен-2-ил)фосфаниума (**215**) (~50% и 60%, соответственно), к значительным количествам соответствующих фосфаноксидов (**216** и **217**) (~50% и 40%, соответственно) (схема 54).



По аналогии с предложенным ранее, при образовании пиридинийбетаина [81], можно полагать, что первоначально возникает соль фосфония (**208**), в которой трифенилфосфониевая группа эффективно активирует положение 3 для нуклеофильной атаки, вследствие чего, происходит быстрое замещение атома  $\text{F}^3$  на метоксигруппу при действии метанола с образованием хинона (**218**). Нуклеофильное деметилирование этого хинона под действием аниона фтора приводит к бетаину **206** (схема 54).

Взаимодействием хинона **132** с фосфанами **145** и **149** в ДМСО получены бетаины: (2,5-дифторфенил)(метил)фенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафта-лен-2-ил)фосфаниум (**219**) с выходом 67% и (3,5-дифторфенил)дифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафта-лен-2-ил)фосфаниум (**220**) с выходом 57% (схема 55). Замена метанола и бензола как растворителя на ДМСО, по-видимому, приводит к увеличению скорости реакции фосфанодефторирования и, как следствие, к высоким выходам бетаинов **219** и **220** (содержание бетаинов в смеси ~90% и 80%, соответственно).

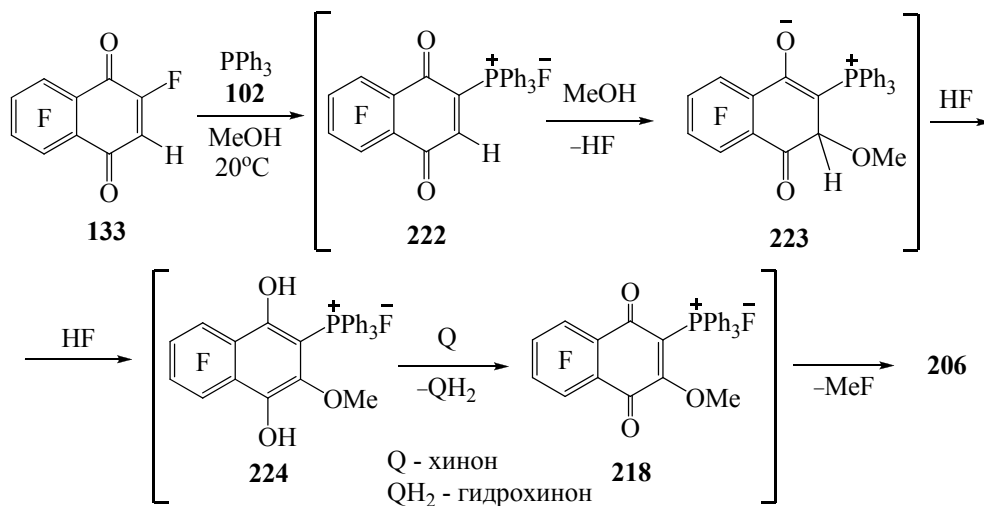
## Схема 55



Реакция хинона **132** с полифторированными, синтезированными ранее, фосфанами **10**, **154**, **155** в метаноле, и с фосфанами **154** и **155** в ДМСО при комнатной температуре или при нагревании приводит к смеси неидентифицированных продуктов, по-видимому, ввиду меньшей нуклеофильности используемых фосфанов.

Взаимодействие хинона **133** с фосфаном **102** приводит к образованию бетаина **206** (конверсия~25%) с выходом выделенного продукта 18% (схема 56).

## Схема 56

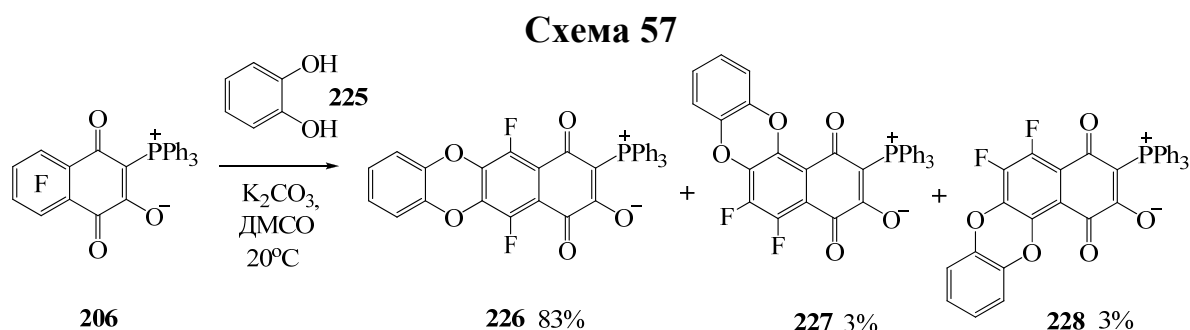


По аналогии со схемой 54 и литературными данными [81], можно предполагать образование соли фосфония (**222**) и последующее присоединение к ней молекулы спирта в положение 3 с образованием бетаина (**223**). Присоединение к нему HF дает гидрохинон (**224**), который окисляется, по-

видимому, присутствующими в системе хинонами, давая соль **218**. Нуклеофильное деметилирование этой соли под действием аниона фтора приводит к бетаину **206** (схема 56).

## 2.7. Взаимодействие бетаина **206** с пирокатехином

Соединения **206**, **211**, **212**, **214**, **215**, **219** и **220** являются базовыми структурами для молекулярного дизайна их разнообразных производных как потенциально биологически активных соединений. Широкие возможности их модификации по бензольному кольцу открываются с использованием реакций нуклеофильного замещения атомов фтора. В настоящей работе это продемонстрировано на примере взаимодействия бетаина **206** с пирокатехином (**225**) (мольное соотношение 1:1) в присутствии карбоната калия (схема 57).



В качестве основного продукта реакции получено производное 1,4-дибензодиоксина – (6,11-дифтор-9-оксидо-7,10-дигидро-5,12-диоксатетрацен-8-ил)трифенилфосфаниум (**226**). Его структура подтверждена наличием в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  двух дублетов  $\text{F}^5$  и  $\text{F}^8$  с  $^{para}\text{J}_{\text{FF}}$  13.6 Гц. В смеси продуктов обнаружены также изомеры соединения **226** в количествах  $\sim 4\div 10\%$ , образующиеся в результате замещения в бетаине **206** атомов  $\text{F}^5$  и  $\text{F}^6$  или  $\text{F}^7$  и  $\text{F}^8$ , которым в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствуют дублеты с  $^{ortho}\text{J}_{\text{FF}}$  19–20 Гц (см. таблицу 7).

Все впервые полученные соединения охарактеризованы спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  и масс-спектроскопией высокого разрешения (см. экспериментальную часть и таблицу 7).

Таким образом, изучено взаимодействие хинона **132** и 2,5,6,7,8-пентафтор-1,4-нафтохинона **133** с фосфаном **102** и другими фторарилфосфанами (R)Ph<sub>2</sub>P (R = Me, Ph, 1,3-, 2,5-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Отмечаем значительное преобладание фосфанодефторирования по сравнению с восстановлением в различных растворителях (бензол, метанол и ДМСО). На примере взаимодействия бетаина **206** с пирокатехином продемонстрирована возможность дальнейшей модификации нуклеофильным замещением атомов фтора ароматического кольца нафтохинонового остова с образованием 3 изомерных соединений.

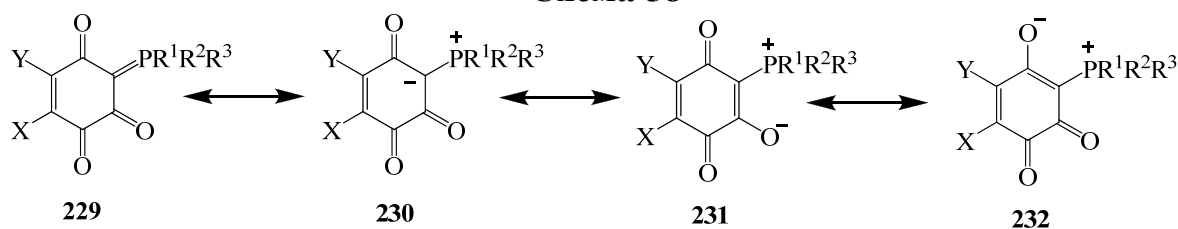
## 2.8. Установление структуры полученных бетаинов методами ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} и РСА

Структуры впервые полученных в данной работе соединений установлены на основании совокупности данных спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (см. таблицы 4, 5, 6 и 7) и РСА (рисунок 10, кристаллографические данные представлены в Главе 4), представленных в этом разделе, а также масс-спектропии высокого разрешения или элементного анализа (см. экспериментальную часть).

Характеристики спектров ЯМР синтезированных в данной работе производных 1,4-бензохинонов представлены в таблице 5 и 6 и хорошо согласуются с предложенными структурами. Бис-бетаин **175** и трис-бетаин **178** синтезированы ранее иными способами [74], и их ЯМР <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} характеристики, приведенные в цитируемой работе, полностью соответствуют таковым для образцов, полученных нами (см. таблицы 5 и 6).

С целью уточнения строения бетаинов **159**, **169**, **170**, **174**, **181**, **187**, **191**, **193**, **197** и **198** в контексте резонанса канонических структур **229–232** (R<sup>1–3</sup> = Ph) проанализируем данные ЯМР спектроскопии (схема 58).

Схема 58



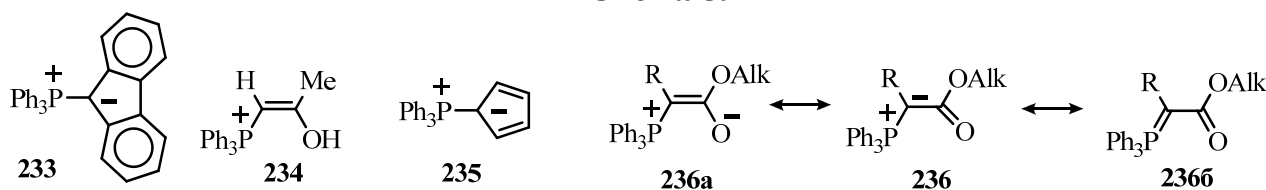
Авторами работы [74] для соединения **175** был сделан вывод о преобладании хинон-бетаиновой резонансной структуры **231**. Данное заключение обосновывали тем, что, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  сигналы «карбонильных» атомов  $\text{C}^{3,6}$  бетаина **175** сдвинуты в слабopольную область, нежели сигналы «енолятных» атомов  $\text{C}^{2,4}$  (таблица 5). Однако предложенное отнесение сигналов не представляется однозначным [74]. Так, сигнал при  $\delta$  186.9 м.д. квалифицирован как триплет с  $J_{\text{CP}} = 5.3$  Гц и, по совокупности этих характеристик, отнесен к  $\text{C}^6$ . Нами в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  бис-бетаина **175** также зафиксирован триплет при 186.9 м.д. с близкими значениями  $^2J_{\text{CP}} \sim ^4J_{\text{CP}} 5.1$  Гц, и на этом основании отнесен к  $\text{C}^{2,4}$ . Триплет при  $\delta$  184.4 м.д. с  $J_{\text{CP}} = 14.5$  Гц и синглет при  $\delta$  175.2 м.д. отнесены в работе [74] к  $\text{C}^3$  и  $\text{C}^{2,4}$ , соответственно. В зарегистрированном нами спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  бис-бетаина **175** триплет при  $\delta$  184.3 м.д. с  $^2J_{\text{CP}} 14.3$  Гц и триплет при  $\delta$  175.1 м.д. с  $^3J_{\text{CP}} 1.6$  Гц отнесены к  $\text{C}^6$  и  $\text{C}^3$ , соответственно. Слабopольное расположение сигналов при  $\delta$  186.9 м.д. и  $\delta$  184.3 м.д. может быть обусловлено значительным вкладом *орто*-хиноидных резонансных структур **232**, отнесение последнего к  $\text{C}^6$  основано на бóльшей величине константы  $^2J_{\text{CP}} = 14.3$  Гц (ср.  $^2J_{\text{CP}} 12.7$  Гц для  $\text{C}^6$  в случае бетаина **159**). В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  имеется синглет при  $\delta = 13.4$  м.д. (ср. синглет при  $\delta = 13.8$  м.д. [74]).

Строение бетаина **178** установлено на основании данных ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  спектроскопии, согласующихся с [74]. Так, синглет при  $\delta$  184.1 м.д. (ср.  $\delta_{\text{C}} = 184.4$  м.д. в [74]) отнесен к  $\text{C}^{2,4,6}$ . Дублет мультиплетов при  $\delta_{\text{C}} 74.4$  м.д. с  $^1J_{\text{CP}} 118.0$  (ср. дублет триплетов при  $\delta = 74.4$  м.д. с  $^1J_{\text{CP}} 116.0$  Гц и  $^4J_{\text{CP}} 9.9$  Гц в [74]) отнесен к  $\text{C}^{1,3,5}$ . В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  имеется синглетный сигнал при  $\delta = 13.4$  м.д. (ср.  $\delta = 13.7$  м.д. в работе [74]).

В этой связи, для выяснения электронного строения синтезированных

соединений в терминах резонанса структур  $229 \leftrightarrow 230 \leftrightarrow 231$ , **232** (схема 58), представляется более рациональным рассмотреть ЯМР характеристики фрагментов C–P. Для илидов  $\text{Alk}_3\text{P}^+-\text{C}^-\text{HR}-$  ( $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) сигналы расположены в области  $\delta_{\text{C}} = (-14.0) \div (-2.0)$  м.д. [82], но с уменьшением  $\pi$ -делокализации отрицательного заряда на илидном C-атоме, сигнал последнего смещается в слабое поле (53.3 м.д. для **233** и 70.9 м.д. для енола **234** [83]), приближаясь к значениям 78.3 м.д. в **235** и, далее,  $117 \div 119$  м.д. для *imco*-атома углерода фенильного кольца трифенилфосфониевых катионов  $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{OMe}, \text{Cl}$  и др.) в **235** [83] (схема 59).

Схема 59



В синтезированных в настоящей работе соединениях **159**, **169**, **170**, **174**, **181**, **187**, **191**, **193**, **197** и **198**, положение сигналов атомов углерода связи C–P, связанных с трифенилфосфониевой группой находятся в интервале  $\delta_{\text{C}} = (74.2) \div (84.0)$  м.д. (таблица 5). Это позволяет полагать, что их электронное строение характеризуется преобладающим вкладом бетаиновых резонансных структур типа **231** и **232**. Это находится в кажущемся противоречии с расположением в существенно сильном поле аналогичных сигналов структурно подобных соединений **236** ( $\delta_{\text{C}} = (29.0) \div (33.0)$  м.д. [83]), но может быть рационально объяснено тем, что в этом случае электронодонорный эффект алкоксигруппы уменьшает вклад бетаиновой структуры **236a** в пользу илидной структуры **236b** (схема 59).

Этот вывод согласуется с тенденцией изменения величин  $^1J_{\text{CP}}$  в ряду соединений, характеризующихся постепенным уменьшением отрицательного заряда на «илидном» углероде: **233** 128.7 Гц; **235** 113.1 Гц [83]; **159**, **169**, **170**, **174**, **181**, **187**, **191**, **193**, **197** и **198**  $103.4 \div 118.0$  Гц (таблица 5); **234** 99.2 Гц [83].

Аналогично, изложенному выше, строение бетаинов **200**, **202**, **204** и **205** устанавливается на основе данных спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  соединения **202** имеются два сигнала карбонильных групп и сигнал атома углерода, связанного с пиридиновым заместителем ( $\delta$ , 150.0 м.д., ср. [84]). В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  имеются соответствующие сигналы протонов и атомов углерода этого заместителя и группы  $\text{PPh}_3$ .

Относительное 1,3-расположение атомов фтора и фосфора у **200** вытекает из наличия большой величины КССВ,  $^4J_{\text{PF}} \sim 14$  Гц (ср.  $^4J_{\text{PF}} \sim 13$  Гц для бетаина **159**,  $^5J_{\text{PF}} 2.6$  Гц для бетаина **205**).

Данные спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  бетаинов **206**, **211**, **212**, **214**, **215**, **219** и **220** представлены в таблице 7. Характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  хорошо согласуются с аналогичными данными для бетаина 1-(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтален-2-ил)-1 $\lambda^5$ -пиридин-1-илиума [81]: сигналы в этих спектрах находятся в интервалах  $\delta_{\text{F}} = (22.0) \div (24.0)$  м.д. для  $\text{F}^5$  и  $\text{F}^8$  и  $\delta_{\text{F}} = (11.0) \div (17.0)$  м.д. для  $\text{F}^6$  и  $\text{F}^7$  (см. таблицу 7). Вид и расположение сигналов атома фтора в бензольном кольце трифенилфосфониевой группы этих бетаинов позволяют легко отличить его от сигналов атомов фтора нафтохинонового кольца. В спектрах ЯМР они проявляются как мультиплеты в интервале  $\delta_{\text{F}} = (46.7) \div (61.8)$  м.д.

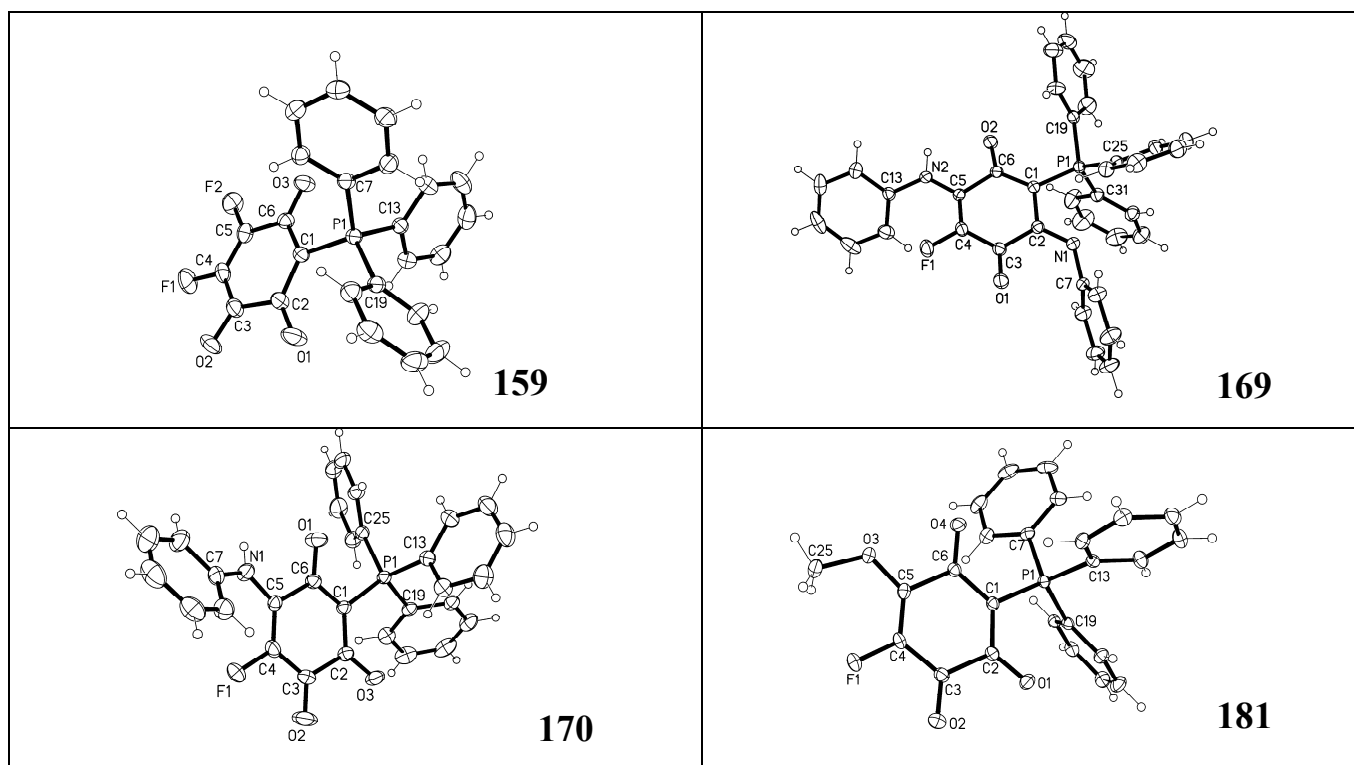
Как отмечалось выше, строение бетаинов **159**, **169**, **170**, **174**, **181**, **187**, **191**, **193**, **197**, **198** и **206** установлено данными РСА. Их структуры приведены на рисунке 10. По данным РСА альтернирование двойных и ординарных связей, аналогичное 1,4-бензохинонам, отмечено только в цепочке атомов  $\text{O}=\text{C}^3-\text{C}^4=\text{C}^5-\text{C}^6=\text{O}$ , поскольку лишь одно межатомное расстояние  $\text{C}^4=\text{C}^5$  ( $1.318 \div 1.390 \text{ \AA}$ ) имеет величину укороченной связи ( $1.320\text{--}1.350 \text{ \AA}$ ). Длины  $\text{C}^1-\text{C}^2$  и  $\text{C}^1-\text{C}^6$  связей бетаинов усреднены и равны стандартным величинам  $\text{C}_{\text{sp}2}-\text{C}_{\text{sp}2}$  связям ( $1.478 \text{ \AA}$ ) [65].

Ковалентный радиус атома P(V) в тетраэдрических молекулах и ионах равен  $1.03 \pm 0.04 \text{ \AA}$ , а сумма ковалентных радиусов атомов P(V) и  $\text{C}_{\text{sp}2}$  составляет  $1.03 + 0.737 = 1.767 \text{ \AA}$ . Стандартные длины связей C–P во фрагменте  $=\text{P}-\text{Ph}_3$  ( $1.795$

$\text{\AA}$ ), в ионах  $\equiv\text{P}^+-\text{C}_{\text{Ar}}$  ( $1.793 \text{ \AA}$ ) и  $\text{P}^+-\text{Ph}_4$  ( $1.796 \text{ \AA}$ ) близки по величине и больше полученных для бетаинов **159**, **169**, **170**, **174**, **181**, **187**, **191**, **193**, **197**, **198** и **206** значений. Таким образом, полученные длины связей  $\text{C}^1-\text{P}$  ( $1.758\div 1.769 \text{ \AA}$ ) являются укороченными. Из этого следует, что укорочение ординарной связи  $\text{C}^1-\text{P}$  можно объяснить либо частичной двоевязанностью, либо наличием частичного положительного заряда на атоме фосфора. Что, в свою очередь, говорит о некотором вкладе илидной структуры **230** [65].

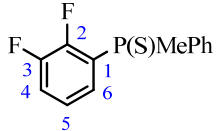
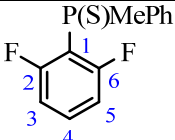
Длины связей  $\text{C}^2-\text{N}$  ( $1.283\div 1.284 \text{ \AA}$ ) значительно короче, чем длины связей  $\text{C}^5-\text{N}$  ( $1.347\div 1.355 \text{ \AA}$ ) у бетаинов **159**, **169**, **170**, **174**, **181**, **187**, **191**, **193**, **197**, **198** и **206**, и близки к усредненным стандартным величинам  $\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{N}$  ( $1.280 \text{ \AA}$ ) и  $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{N}$  ( $1.360 \text{ \AA}$ ) связям, соответственно [65].

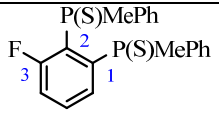
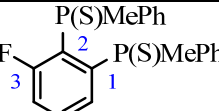
**Рисунок 10.** Молекулярные структуры бетаинов **159**, **169**, **170**, **174**, **181**, **187**, **191**, **193**, **197**, **198** и **206**

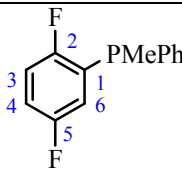
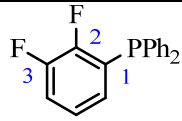
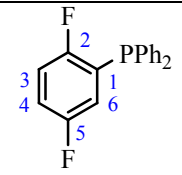


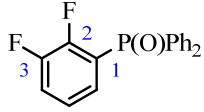
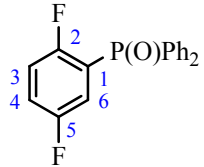
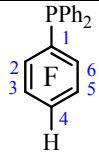


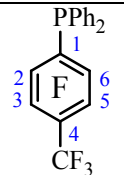
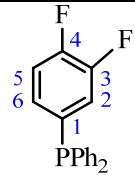
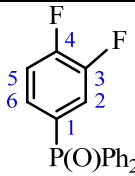
**Таблица 4** – Характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  новых фторарилфосфанов, их оксидов и фосфантинов.

| № соединения                                                                                                    | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                             | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц) | $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                  |                                                                                             |                                                                                             |                                                                                           |                                        |                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                           |                                                             | C <sup>1</sup>                                                 | C <sup>2</sup>                                                                              | C <sup>3</sup>                                                                              | C <sup>4</sup>                                                                            | C <sup>5</sup>                         | C <sup>6</sup>                                                 | Прочие                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|  <p><b>141<sup>b</sup></b></p> | 8.00–7.86 м (1 H, C <sub>Ar</sub> H),<br>7.86–7.75 м (2 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.51–7.41 м (3 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.39–7.28 м (1 H, C <sub>Ar</sub> H),<br>7.28–7.21 м (1 H, C <sub>Ar</sub> H),<br>2.4 д.д (3 H, CH <sub>3</sub> ), $^2J_{\text{HP}}$ 13.8, $^5J_{\text{HF}}$ 1.7             | 33.4 д<br>F <sup>3</sup> , $^3J_{\text{FF}}$ 22.4,<br>24.3 д.м<br>F <sup>2</sup> , $^3J_{\text{FF}}$ 22.4 | 33.2 д.д<br>$^3J_{\text{PF}}$ 6.1,<br>$^4J_{\text{PF}}$ 3.0 | 123.2 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 74.5,<br>$^2J_{\text{CF}}$ 14.8 | 150.2 д.д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$ 252.1,<br>$^2J_{\text{CF}}$ 14.3,<br>$^2J_{\text{CP}}$ 8.9 | 150.3 д.д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$ 250.8,<br>$^2J_{\text{CF}}$ 13.5,<br>$^3J_{\text{CP}}$ 1.5 | 124.7 д.д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 13.7,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 6.1,<br>$^4J_{\text{CP}}$ 4.6 | 129.6 д.д.д<br>$J$ 8.3,<br>3.4,<br>1.5 | 121.4 д.м<br>$^2J_{\text{CP}}$ 17.3                            | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.3 д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 86.0,<br>131.7 д<br>$^4J_{\text{CP}}$ 3.0,<br>130.1 д.д<br>$J_{\text{CP}}$ 11.3, 1.3<br>128.7 д<br>$J_{\text{CP}}$ 12.9<br>(CH <sub>3</sub> ):<br>21.2 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 61.4, $J$ 4.6             |
|  <p><b>142<sup>b</sup></b></p> | 8.0–7.85 м (2 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.58–7.37 м (3 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> и 1 H, C <sub>Ar</sub> H),<br>6.95–6.84 д.т (2 H, C <sub>Ar</sub> H), $^3J_{\text{HF}}$ , $^3J_{\text{HH}}$ 8.5,<br>$^4J_{\text{HH}}$ 3.6,<br>2.4 д.т (3 H, CH <sub>3</sub> ), $^2J_{\text{HP}}$ 14.0, $^5J_{\text{HF}}$ 3.1 | 61.8 уш. с                                                                                                | 29.1 т<br>$^3J_{\text{PF}}$ 1.6                             | 112.6 д.м<br>$^1J_{\text{CP}}$ 23.4                            | 162.6 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$ 253.8,<br>$^2J_{\text{CP}}$ 7.9                              | 128.7 д.м<br>$^2J_{\text{CF}}$ 12.9                                                         | 134.1 т<br>$J$ 11.1                                                                       | 128.7 д.м<br>$^2J_{\text{CF}}$ 12.9    | 162.6 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$ 253.8,<br>$^2J_{\text{CP}}$ 7.9 | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.5 д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 86.8,<br>131.6 д $^4J_{\text{CP}}$ 3.0,<br>130.2 д<br>$^3J_{\text{CP}}$ 11.7,<br>128.4 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 13.1<br>(CH <sub>3</sub> ):<br>25.4 д.т<br>$^1J_{\text{CP}}$ 61.4,<br>$^4J_{\text{CF}}$ 5.3 |

| №<br>соединения                                                                                                     | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ ,<br>м.д.<br>( $J$ , Гц) | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,<br>$\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                       | $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц) |              |              |              |              |              |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|
|                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                     |                                                                                                                                         | $\text{C}^1$                                  | $\text{C}^2$ | $\text{C}^3$ | $\text{C}^4$ | $\text{C}^5$ | $\text{C}^6$ | Прочие |
| <br><b>143 (SS,RR)<sup>6</sup></b> | 7.85–7.66 м (3 H, $\text{C}_6\text{H}_5$<br>и 1 H, $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>7.59–7.51 м (1H,<br>$\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>7.51–7.35 м (6 H, $\text{C}_6\text{H}_5$<br>и 1 H, $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>7.15–7.05 м (1H,<br>$\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>2.6 д (3 H, $\text{CH}_3$ ), $^2J_{\text{HP}}$<br>12.8,<br>2.5 д.д (3 H, $\text{CH}_3$ ), $^2J_{\text{HP}}$<br>13.4, $^5J_{\text{HF}}$ 2.8,  | 73.3<br>уш. с                                       | 42.8 т<br>$\text{P}^6$ , $^3J_{\text{PP}}$<br>7.6,<br>35.0 д.д<br>$\text{P}^1$ , $^3J_{\text{PP}}$<br>7.9,<br>$^3J_{\text{PF}}$<br>13.2 |                                               |              |              |              |              |              |        |
| <br><b>143 (SR,RS)<sup>6</sup></b> | 7.97–7.89 м (1H,<br>$\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>7.89–7.78 м (3 H, $\text{C}_6\text{H}_5$<br>и 1 H, $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>7.61–7.39 м (6 H, $\text{C}_6\text{H}_5$<br>и 1 H, $\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>7.24 –7.15 м (1H,<br>$\text{C}_{\text{ArH}}$ ),<br>2.3 д (3 H, $\text{CH}_3$ ), $^2J_{\text{HP}}$<br>13.0,<br>2.2 д.д (3 H, $\text{CH}_3$ ), $^2J_{\text{HP}}$<br>13.9, $^5J_{\text{HF}}$ 4.0, | 73.3<br>уш. с                                       | 43.8 т<br>$\text{P}^6$ , $^3J_{\text{PP}}$<br>7.2,<br>37.0 д.д<br>$\text{P}^1$ , $^3J_{\text{PP}}$<br>7.1, $^3J_{\text{PF}}$<br>14.2    |                                               |              |              |              |              |              |        |

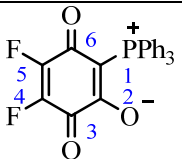
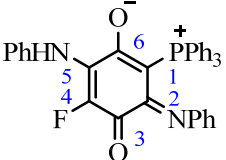
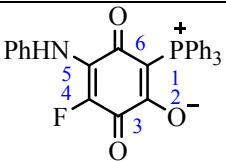
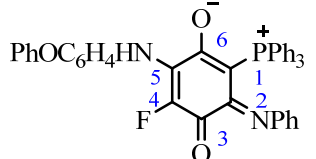
| №<br>соединения                                                                                               | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                  | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ ,<br>м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                                                                                                           | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,<br>$\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц) | $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                 |                                                                                                 |                                                                                                   |                                                                     |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                               |                                                                   | $\text{C}^1$                                                                                  | $\text{C}^2$                                                                                    | $\text{C}^3$                                                                                      | $\text{C}^4$                                                        | $\text{C}^5$                                                                                 | $\text{C}^6$                                                                                 | Прочие                                                                                                                                                                                                                      |
| <br><b>145<sup>b</sup></b>   | 7.57–7.51 м (2 H,<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.45–7.37 м (3 H,<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.01–6.92 м (2 H,<br>$\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ),<br>6.88–6.82 м (1 H,<br>$\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ),<br>1.68 д (3 H, $\text{CH}_3$ ), $^2J_{\text{HP}}$<br>4.6 | 50.4 д.м<br>$\text{F}^2$ , $^3J_{\text{FP}}$<br>40.4,<br>$\text{F}^5$ , 43.2<br>м                                                                                                                             | –35.6 д<br>$^3J_{\text{PF}}$<br>40.4                              | 116.2 д.т<br>$^2J_{\text{CF}}$ 25.5,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 8.3                                 | 159.8 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$ 240.8,<br>$^2J_{\text{CP}}$ 12.0                                 | 118.3 д.т<br>$^2J_{\text{CF}}$ 24.0,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 6.1                                     | 118.3<br>д.т<br>$^2J_{\text{CF}}$<br>24.0,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 6.1 | 158.6<br>д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>244.3                                                     | 116.2 д.т<br>$^2J_{\text{CF}}$ 25.5,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 8.3                                | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ :<br>136.9 д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 11.1,<br>132.4 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 20.2,<br>129.1 с,<br>128.5 д<br>$^3J_{\text{CP}} \sim 7$<br>( $\text{CH}_3$ ):<br>10.7 д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 13.6 |
| <br><b>146<sup>b</sup></b>   | 7.40–7.29 м (10H,<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.14 м (1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ),<br>6.98 м (1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ),<br>6.56 м (1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ )                                                                               | 32.6<br>д.д.д.д<br>$\text{F}^2$ , $^3J_{\text{FP}}$<br>$\approx 50$ ,<br>$^3J_{\text{FF}}$<br>22.2,<br>$^4J_{\text{FH}}$ 6,<br>23.6 д.м<br>$\text{F}^3$ , $^3J_{\text{FF}}$<br>22.2,<br>$^3J_{\text{FH}}$ 8.4 | –18.3<br>д.м<br>$^3J_{\text{PF}}$<br>$\approx 50$                 | 127.9 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 20.9,<br>$^2J_{\text{CF}}$ 16.2                                | 151.8<br>д.д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$ 247.4,<br>$^2J_{\text{CP}}$ 14.8,<br>$^2J_{\text{CF}}$ 12.2 | 150.4<br>д.д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>250.6,<br>$^2J_{\text{CF}}$ 14.3,<br>$^3J_{\text{CP}}$ 3.2 | 118.0<br>д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$<br>17.0,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 1.0 | 124.4<br>д.д.д<br>$^3J_{\text{CF}}$<br>$^3J_{\text{CP}}$<br>4.5,<br>$^4J_{\text{CF}}$<br>1.6 | 131.7 д.д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 10.6,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 1.6                                | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ :<br>134.8 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 10.6,<br>$^4J_{\text{CF}}$ 1.1,<br>133.8 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 20.7,<br>129.3 с,<br>128.7 д<br>$^3J_{\text{CP}}$ 7.4                                  |
| <br><b>148<sup>b</sup></b> | 7.48–7.41 м (10 H,<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.08–7.00 м (2 H,<br>$\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ),<br>7.66–6.58 м (1 H,<br>$\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ )                                                                                                             | 54.8 д.м<br>$\text{F}^2$ , $^3J_{\text{FP}}$<br>52.0,<br>$\text{F}^5$ , 46.9<br>м                                                                                                                             | –18.0 д<br>$^3J_{\text{PF}}$<br>52.0                              | 127.4<br>д.д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 22.5,<br>$^1J_{\text{CP}}$ 21.5,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 5.3 | 159.8<br>д.д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$ 241.6,<br>$^2J_{\text{CP}}$ 14.8,<br>$^4J_{\text{CF}}$ 2.1  | 116.2<br>д.д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 26.4,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 8.1,<br>$^3J_{\text{CP}}$ 1.3      | 117.0<br>д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$<br>24.4,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 8.7 | 158.7<br>д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>244.5,<br>$^4J_{\text{CF}}$<br>2.1                      | 119.8<br>д.д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 24.6,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 5.3,<br>$^2J_{\text{CP}}$ 3.2 | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ :<br>134.5 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 10.6,<br>$^4J_{\text{CF}}$ 1.3,<br>133.7 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 20.7,<br>129.3 с,<br>128.7 д<br>$^3J_{\text{CP}}$ 7.4                                  |

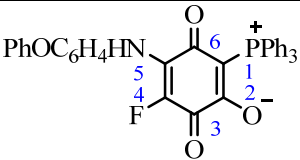
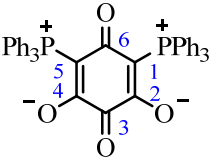
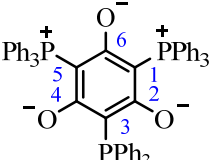
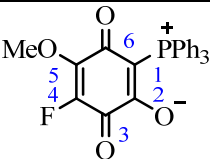
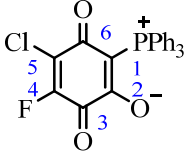
| №<br>соединения                                                                                               | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                           | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ ,<br>м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                                                                                                            | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,<br>$\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц)                 | $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                                                  |                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                |                                                                                   | $\text{C}^1$                                                                                                                   | $\text{C}^2$                                                                                                                    | $\text{C}^3$                                                                                                                                                              | $\text{C}^4$                                                                                                                     | $\text{C}^5$                                                                                                                                                                       | $\text{C}^6$                                                                                                               | Прочие                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <br><b>150<sup>б</sup></b>   | 7.83–7.43 м (11 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.37 м (1 H, C <sub>Ar</sub> H),<br>7.29–7.20 м (1 H, C <sub>Ar</sub> H)                                                                                                                         | 36.8 д.т<br>F <sup>2</sup> , <sup>3</sup> $J_{\text{FF}}$<br>22.7,<br><sup>4</sup> $J_{\text{FH}}$ ,<br><sup>3</sup> $J_{\text{FP}}$ 6.7,<br>25.7 д.м<br>F <sup>2</sup> , <sup>3</sup> $J_{\text{FF}}$<br>22.7 | 23.9<br>д<br><sup>3</sup> $J_{\text{PF}}$ 6.7                                     | 123.0 д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CP}}$ 96.9,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 15.2                                           | 150.4<br>д.д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$ 252.0,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 13.9,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$ 9.9 | 150.6<br>д.д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$<br>252.1,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 13.3,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$ 2.5                                        | 121.8 д<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 17.6                                                                                     | 125.0<br>д.д.д<br><sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$<br>12.3,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$<br>6.0,<br><sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$<br>4.5                                             | 129.1 м                                                                                                                    | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>132.4 д<br><sup>4</sup> $J_{\text{CP}}$ 2.8,<br>131.6 д.д<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$ 10.6,<br><sup>6</sup> $J_{\text{CF}}$ 1.7,<br>131.5 д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CP}}$ 108.8,<br>128.6 д<br><sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$ 12.8 |
| <br><b>151<sup>б</sup></b>   | 7.80–7.65 м (4 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.65–7.51 м (3 H, C <sub>Ar</sub> H),<br>7.51–7.40 м (4 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.24–7.17 м (1 H, C <sub>Ar</sub> H),<br>7.04 м (1 H, C <sub>Ar</sub> H)                           | 55.7 д.м<br>F <sup>2</sup> , <sup>5</sup> $J_{\text{FF}}$<br>19, <sup>3</sup> $J_{\text{FP}}$<br>3.7,<br>44.8 д.м<br>F <sup>5</sup> , <sup>5</sup> $J_{\text{FF}}$<br>19                                       | 23.7<br>д.д<br><sup>3</sup> $J_{\text{PF}}$ ,<br><sup>4</sup> $J_{\text{PF}}$ 2.4 | 122.1<br>д.д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CP}}$ 97.6,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 21.8,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$ 5.8 | 158.6<br>д.д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$ 246.6,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$ 14.2,<br><sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$ 2.4 | 120.8<br>д.д.д<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 25.4,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$ 5.7,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$ 4.9                                             | 121.2<br>д.д.д<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$<br>24.3,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$ 8.9,<br><sup>4</sup> $J_{\text{CP}}$ 2.0 | 158.5<br>д.д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$<br>246.3,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$ ,<br><sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$<br>2.0–<br>2.5                                          | 117.6<br>д.д.д<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 26.1,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$ , <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$<br>7.2 | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>132.3 д<br><sup>4</sup> $J_{\text{CP}}$ 2.8,<br>131.6 д.д<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$ 10.6,<br><sup>6</sup> $J_{\text{CF}}$ 1.5,<br>131.2 д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CP}}$ 108.8,<br>128.5 д<br><sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$ 12.8 |
| <br><b>154<sup>б</sup></b> | 7.53–7.45 м (4 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.42–7.33 м (6 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.1 д.т.т (1 H, C <sub>Ar</sub> H),<br><sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$ 9.4, <sup>4</sup> $J_{\text{HF}}$ 7.3, <sup>5</sup> $J_{\text{HP}}$ 0.4 | 33.5 м<br>F <sup>2,6</sup> , <sup>3</sup> $J_{\text{FP}}$<br>38.3,<br><sup>3</sup> $J_{\text{FF}}$<br>22.0,<br>24.1 м<br>F <sup>3,5</sup> , <sup>3</sup> $J_{\text{FF}}$<br>22.0                               | –23.9 т<br><sup>3</sup> $J_{\text{PF}}$<br>38.3                                   | 117.1 д.т<br><sup>1</sup> $J_{\text{CP}}$ 38.4,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 21.0                                           | 147.8 д.м<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$ 247.3                                                                                 | 146.0<br>д.д.д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$<br>251.1,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 16.4,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$ 9.2,<br><sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$ 4.3 | 108.0 т<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$ 22.7                                                                                     | 146.0<br>д.д.д.д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$<br>251.1,<br><sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$<br>16.4,<br><sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$<br>9.2,<br><sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$<br>4.3 | 147.8 д.м<br><sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$ 247.3                                                                            | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.0 д<br><sup>1</sup> $J_{\text{CP}}$ 21.1,<br>129.2 с,<br>128.6 д<br><sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$ 7.2,<br>121.5 с                                                                                                                   |

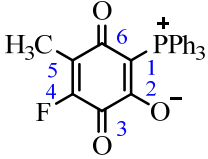
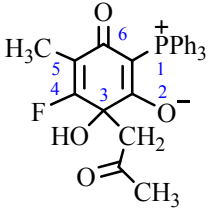
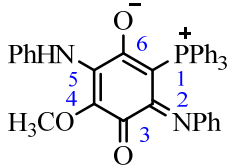
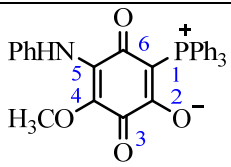
| №<br>соединения                                                                                              | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                       | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ ,<br>м.д.<br>( $J$ , Гц)                                                                                     | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,<br>$\delta$ , м.д.<br>( $J$ , Гц) | $^{13}\text{C}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                       |                                      |                                                           |                   |                                                           |                                      |                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                         |                                                                   | $\text{C}^1$                                                        | $\text{C}^2$                         | $\text{C}^3$                                              | $\text{C}^4$      | $\text{C}^5$                                              | $\text{C}^6$                         | Прочие                                                                                                                                                                                                                               |
| <br><b>155<sup>б</sup></b>  | 7.50–7.36 м (10 H,<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ )                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 105.2 т<br>$^4J_{\text{FF}}$<br>21.6,<br>$\text{CF}_3$ ,<br>35.5 м<br>$^3J_{\text{FP}}$<br>33.9,<br>22.1 м                              | –21.6 т<br>$^3J_{\text{PF}}$<br>33.9                              | 110.9<br>д.т.м<br>$^1J_{\text{CP}}$ 35.0,<br>$^2J_{\text{CF}}$ 12.6 | 147.9 д.м<br>$^1J_{\text{CF}}$ 249.5 | 143.9<br>д.д.м<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>262.8, $J$<br>18.3 | 121.6–<br>122.6 м | 143.9<br>д.д.м<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>262.8,<br>$J$ 18.3 | 147.9 д.м<br>$^1J_{\text{CF}}$ 249.5 | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ :<br>133.2 д.т<br>$^4J_{\text{CF}}$ 1.0<br>132.5 д.т<br>$^2J_{\text{CP}}$ 10.1,<br>$^5J_{\text{CF}}$ 2.6,<br>129.8 уш.с,<br>128.9 д<br>$^3J_{\text{CP}}$ 7.6,<br>122.6–121.6<br>м ( $\text{CF}_3$ ) |
| <br><b>157<sup>б</sup></b>  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 30.8 д.м<br>$^3J_{\text{FF}}$<br>22.0,<br>22.9 д.м<br>$^3J_{\text{FF}}$<br>22.0                                                         | –13.8<br>д.д<br>$^4J_{\text{PF}}$ ,<br>$^5J_{\text{PF}}$ 6        |                                                                     |                                      |                                                           |                   |                                                           |                                      |                                                                                                                                                                                                                                      |
| <br><b>158<sup>б</sup></b> | 8.10–8.04 м (1H,<br>$\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ),<br>7.94–7.87 д.м (1 H,<br>$\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ), $^3J_{\text{HF}}$ 8.2,<br>7.76–7.66 м (4 H,<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.66–7.56 м (3 H,<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.55–7.44 м (3 H, $\text{C}_6\text{H}_5$<br>и 1 H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ ) | 30.5 д.д<br>$^3J_{\text{FF}}$<br>22.3,<br>$^3J_{\text{FH}}$ 8.2,<br>25.7 д.м<br>$^3J_{\text{FF}}$<br>22.3,<br>$^3J_{\text{FH}}$<br>10.3 | 29.3<br>уш. с                                                     |                                                                     |                                      |                                                           |                   |                                                           |                                      |                                                                                                                                                                                                                                      |

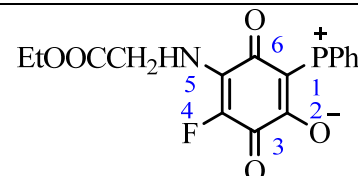
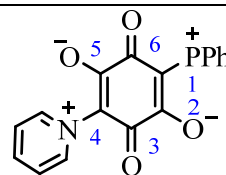
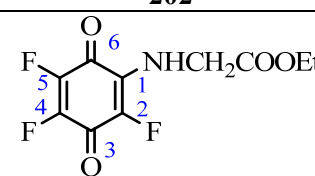
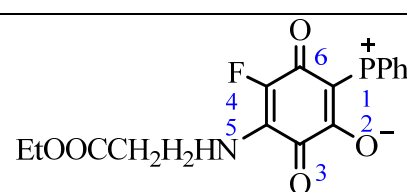
<sup>а</sup>В  $\text{C}_6\text{D}_6$ . <sup>б</sup>В  $\text{CDCl}_3$ . <sup>в</sup>В  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

**Таблица 5** – Характеристики спектров ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  производных 1,4-бензохинона в  $\text{CDCl}_3$ .

| № соединения                                                                                                    | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $\delta$ , м.д (J, Гц)                                                  |                                                                                              |                                                                                             |                                                                                                     |                                                                                               |                                                                                              |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                 | C <sup>1</sup>                                                                                          | C <sup>2</sup>                                                                               | C <sup>3</sup>                                                                              | C <sup>4</sup>                                                                                      | C <sup>5</sup>                                                                                | C <sup>6</sup>                                                                               | Другие                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                              |
|  <p><b>159<sup>a</sup></b></p> | 82.3 д.д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$<br>107.2,<br>$^3J_{\text{CF}} \sim 3.3$ ,<br>$^4J_{\text{CF}} \sim 1.1$ | 173.7 т.д<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 4.3$ ,<br>$^4J_{\text{CF}} 2.5$ | 175.3 д.д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 21.2$ ,<br>$^3J_{\text{CF}} 7.8$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 4.8$ | 145.8 д.д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>280.5,<br>$^2J_{\text{CF}} 7.4$ ,<br>$^4J_{\text{CP}} \sim 1.0$ | 147.9 д.д.д<br>$^1J_{\text{CF}} 283.4$ ,<br>$^2J_{\text{CF}} 19.2$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 3.7$ | 176.6 д.д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 14.0$ ,<br>$^2J_{\text{CP}} 12.7$ ,<br>$^3J_{\text{CF}} 7.6$ | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>134.6 д $^3J_{\text{CP}} 10.5$ ,<br>133.8 д $^4J_{\text{CP}} 3.0$ ,<br>129.8 д $^2J_{\text{CP}} 12.9$ ,<br>123.7 д $^1J_{\text{CP}} 92.8$ |                                                                                                                                                                                                                                              |
|  <p><b>169</b></p>             | 74.5 д.д<br>$^1J_{\text{CP}} \sim$<br>112.6,<br>$^4J_{\text{CF}} 1.2$                                   | 152.0 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 3.7$                              | 172.7 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 8.8$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 7.8$                               | 140.9 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>253.3,<br>$^4J_{\text{CP}} \sim 1.9$                              | 133.0 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 17.0$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 1.4$                                | 169.6 д.д<br>$^2J_{\text{CP}} 14.3$ ,<br>$^3J_{\text{CF}} 9.8$                               | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.6 д $^3J_{\text{CP}} 10.1$ ,<br>132.3 д $^4J_{\text{CP}} 3.0$ ,<br>128.7 д $^2J_{\text{CP}} 12.8$ ,<br>124.7 д $^1J_{\text{CP}} 94.0$ | (NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>151.8 с,<br>138.0 к $^5J_{\text{CF}} \sim ^6J_{\text{CP}} \sim$<br>1.6,<br>128.4 д J ~ 1.0,<br>128.3 с, 128.2 с,<br>122.5 д J ~ 5.3,<br>121.5 с, 116.9 с                                               |
|  <p><b>170</b></p>             | 81.1 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$<br>104.7,<br>$^4J_{\text{CF}} 3.1$                                        | 176.6 д.д<br>$^2J_{\text{CP}} 5.2$ ,<br>$^3J_{\text{CF}} 3.5$                                | 177.0 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 9.3$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 7.1$                               | 141.0 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>258.9,<br>$^4J_{\text{CP}} 1.4$                                   | 131.5 д<br>$^2J_{\text{CF}} 14.1$                                                             | 172.2 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 11.6$                             | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.7 д $^3J_{\text{CP}} 10.5$ ,<br>133.0 д $^4J_{\text{CP}} 3.1$ ,<br>129.0 д $^2J_{\text{CP}} 13.0$ ,<br>122.7 д $^1J_{\text{CP}} 92.6$ | (NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>137.7 м $^5J_{\text{CF}} \sim ^6J_{\text{CP}} \sim$<br>1.6,<br>129.7 с,<br>128.6 д $^6J_{\text{CF}} \sim 1$ ,<br>125.0 с,<br>122.4 д $^4J_{\text{CF}} 5.5$                                             |
|  <p><b>173</b></p>           | 74.6 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$<br>112.7,<br>$^4J_{\text{CF}} 1.0$                                        | 152.0 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 3.5$                              | 172.5 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 8.8$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 7.6$                               | 140.8 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>252.0,<br>$^4J_{\text{CP}} 1.9$                                   | 142.7 с                                                                                       | 169.3 д.д<br>$^2J_{\text{CP}} 14.0$ ,<br>$^3J_{\text{CF}} 9.4$                               | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.5 д $^3J_{\text{CP}} 10.0$ ,<br>132.3 д $^4J_{\text{CP}} 2.8$ ,<br>128.7 д $^2J_{\text{CP}} 12.8$ ,<br>124.6 д $^1J_{\text{CP}} 93.9$ | (NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>158.8 с, 157.0 с,<br>154.3 с, 151.7 с,<br>148.3 с, 129.7 с,<br>129.4 с, 128.2 с,<br>124.1 д $^4J_{\text{CF}} 5.2$ ,<br>123.2 с, 121.9 с,<br>121.5 с, 121.0 с,<br>118.7 с, 117.1 с,<br>116.8 с, 116.1 с |

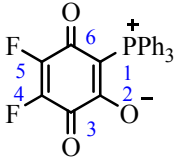
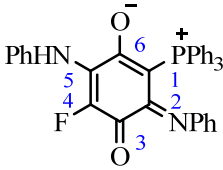
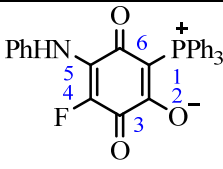
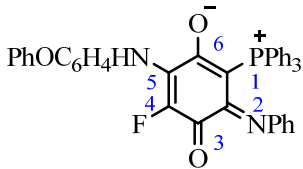
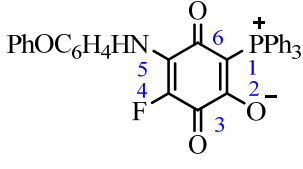
| № соединения                                                                                          | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $\delta$ , м.д (J, Гц)         |                                                                         |                                                                         |                                                                      |                                                                          |                                                                    |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                       | C <sup>1</sup>                                                 | C <sup>2</sup>                                                          | C <sup>3</sup>                                                          | C <sup>4</sup>                                                       | C <sup>5</sup>                                                           | C <sup>6</sup>                                                     | Другие                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                             |
|  <p><b>174</b></p>   | 81.1 д.д<br>$^1J_{\text{CP}} 104.7$ ,<br>$^4J_{\text{CF}} 3.0$ | 176.5 д.д<br>$^2J_{\text{CP}} \sim 5.2$ ,<br>$^3J_{\text{CF}} \sim 3.4$ | 176.7 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} \sim 9.1$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} \sim 7.2$ | 140.7 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>257.3,<br>$^4J_{\text{CP}} 1.2$    | 131.8 д<br>$^2J_{\text{CF}} \sim 14.1$                                   | 171.9 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 11.4$   | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.6 д $^3J_{\text{CP}} 10.5$ ,<br>132.9 д $^4J_{\text{CP}} 3.0$ ,<br>128.9 д $^2J_{\text{CP}} 12.9$ ,<br>122.5 д $^1J_{\text{CP}} 92.6$ | (NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>156.9 с, 154.5 с,<br>131.9 д $^4J_{\text{CF}} 10.0$ ,<br>129.6 с,<br>124.1 д $^5J_{\text{CF}} 5.2$ ,<br>123.2 с, 118.7 с,<br>118.6 с |
|  <p><b>175</b></p>   | 83.1 д.д<br>$^1J_{\text{CP}} 105.4$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 9.0$ | 186.9 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^4J_{\text{CP}}$<br>$\sim 5.1$         | 175.1 т<br>$^3J_{\text{CP}} \sim 1.6$                                   | 186.9 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim$<br>$^4J_{\text{CP}}$<br>$\sim 5.1$ | 83.1 д.д<br>$^1J_{\text{CP}} 105.4$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 9.0$           | 184.3 т<br>$^2J_{\text{CP}} 14.3$                                  | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.7 м,<br>132.1 м,<br>128.5 м,<br>125.1 д.д $^1J_{\text{CP}}$<br>94.0, $^5J_{\text{CP}} 1.6$                                            |                                                                                                                                                                             |
|  <p><b>178</b></p>   | 74.4 д.м<br>$^1J_{\text{CP}} 118.0$                            | 184.1 уш.с                                                              | 74.4 д.м<br>$^1J_{\text{CP}} 118.0$                                     | 184.1<br>уш.с                                                        | 74.4 д.м<br>$^1J_{\text{CP}} 118.0$                                      | 184.1 уш.с                                                         | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.7 м,<br>130.5 уш.с,<br>127.6 м,<br>125.1 д.д $^1J_{\text{CP}}$<br>94.0, $^5J_{\text{CP}} 1.3$                                         |                                                                                                                                                                             |
|  <p><b>181</b></p>  | 82.5 д.д<br>$^1J_{\text{CP}} 104.9$ ,<br>$^4J_{\text{CF}} 2.0$ | 173.6 д.д<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 4.3$       | 177.8 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 8.3$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 6.8$           | 145.0 д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>267.2                                | 144.9 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} \sim 15.5$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} \sim 3.2$ | 176.0 д.д<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 13.8$ | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.6 д $^3J_{\text{CP}} 10.4$ ,<br>132.8 д $^4J_{\text{CP}} 3.3$ ,<br>128.9 д $^2J_{\text{CP}} 13.1$ ,<br>122.5 д $^1J_{\text{CP}} 92.7$ | (OCH <sub>3</sub> ):<br>60.8 д $^4J_{\text{CF}} 9.9$                                                                                                                        |
|  <p><b>187</b></p> | 84.0 д.д<br>$^1J_{\text{CP}} 104.2$ ,<br>$^4J_{\text{CF}} 1.7$ | 172.6 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 4.7$         | 175.0 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 6.9$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 4.8$           | 155.9 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>288.6,<br>$^4J_{\text{CP}} 1.3$    | 129.4 д.д<br>$^2J_{\text{CF}} 15.7$ ,<br>$^3J_{\text{CP}} 6.6$           | 173.7 д.д<br>$^2J_{\text{CP}} 16.2$ ,<br>$^3J_{\text{CF}} 13.5$    | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.6 д $^3J_{\text{CP}} 10.5$ ,<br>133.0 д $^4J_{\text{CP}} 3.1$ ,<br>129.0 д $^2J_{\text{CP}} 13.0$ ,<br>122.1 д $^1J_{\text{CP}} 92.8$ |                                                                                                                                                                             |

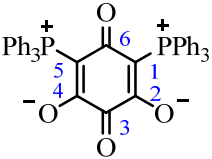
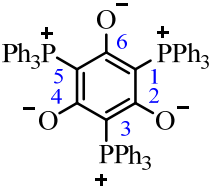
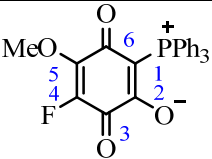
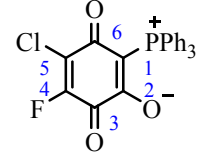
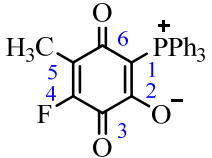
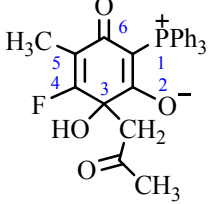
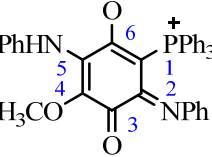
| № соединения                                                                                          | $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $\delta$ , м.д ( $J$ , Гц)    |                                                                 |                                                               |                                                                        |                                                               |                                                                |                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                       | C <sup>1</sup>                                                | C <sup>2</sup>                                                  | C <sup>3</sup>                                                | C <sup>4</sup>                                                         | C <sup>5</sup>                                                | C <sup>6</sup>                                                 | Другие                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                         |
|  <p><b>191</b></p>   | 83.9 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 103.4,<br>$^4J_{\text{CF}}$ 2.9 | 173.4 т<br>$^2J_{\text{CP}} \sim ^3J_{\text{CF}}$<br>$\sim 5.1$ | 182.9 д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 11.1,<br>$^3J_{\text{CP}}$ 5.8 | 156.8 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>280.6,<br>$^4J_{\text{CP}} \sim 1.7$ | 129.7 д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 10.3,<br>$^3J_{\text{CP}}$ 5.1 | 175.7 д.д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 17.5,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 13.1 | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.6 д $^3J_{\text{CP}}$ 10.3,<br>132.8 д $^4J_{\text{CP}}$ 3.0,<br>128.9 д $^2J_{\text{CP}}$ 12.7,<br>122.9 д $^1J_{\text{CP}}$ 92.5 | (CH <sub>3</sub> ):<br>8.9 т $^3J_{\text{CF}} \sim ^4J_{\text{CP}} \sim 2.2$                                                                                                                                                                            |
|  <p><b>193</b></p>   | 78.5 д.д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 106.5,<br>$^4J_{\text{CF}}$ 3.3 | 190.5 д.д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 6.9,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 5.1    | 72.8 д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 18.7,<br>$^3J_{\text{CP}}$ 11.0 | 164.6 д.д<br>$^1J_{\text{CF}}$<br>281.1,<br>$^4J_{\text{CP}}$ 2.5      | 115.3 д.д<br>$^2J_{\text{CF}}$ 8.2,<br>$^3J_{\text{CP}}$ 7.8  | 185.1 д.д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 14.6,<br>$^3J_{\text{CF}}$ 6.2  | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.5 д $^3J_{\text{CP}}$ 10.3,<br>132.5 д $^4J_{\text{CP}}$ 3.0,<br>128.8 д $^2J_{\text{CP}}$ 13.0,<br>123.8 д $^1J_{\text{CP}}$ 92.5 | 205.8 с (CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ),<br>52.0 с (CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> ),<br>31.5 д $^5J_{\text{CF}}$ 1.0<br>(CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )<br>(CH <sub>3</sub> ):<br>7.2 д.д $^3J_{\text{CF}}$ 3.6, $^4J_{\text{CP}}$<br>1.4 |
|  <p><b>197</b></p>   | 74.2 д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 111.2                             | 153.5 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 3.1                                | 174.5 д<br>$^3J_{\text{CP}}$ 8.0                              | 138.5<br>уш.с                                                          | 136.0 д<br>$^3J_{\text{CP}}$ 1.8                              | 174.4 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 10.0                              | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.5 д $^3J_{\text{CP}}$ 10.0,<br>132.0 д $^4J_{\text{CP}}$ 3.0,<br>128.5 д $^2J_{\text{CP}}$ 12.7,<br>124.8 д $^1J_{\text{CP}}$ 93.6 | (NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>151.9 с, 138.6<br>137.9 с, 137.8 с,<br>128.0 с, 127.7 с,<br>123.8 с, 122.8 с,<br>121.1 с, 117.3 с,<br>(OCH <sub>3</sub> ):<br>59.0 с                                                                              |
|  <p><b>198</b></p> | 81.1 д<br>$^1J_{\text{CP}}$ 104.0                             | 177.6 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 3.0                                | 178.9 д<br>$^3J_{\text{CP}}$ 6.6                              | 136.1 с<br>или<br>138.3 с                                              | 138.3 с<br>или<br>136.1 с                                     | 176.3 д<br>$^2J_{\text{CP}}$ 11.2                              | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.7 д $^3J_{\text{CP}}$ 10.4,<br>132.8 д $^4J_{\text{CP}}$ 3.1,<br>128.9 д $^2J_{\text{CP}}$ 12.7,<br>123.0 д $^1J_{\text{CP}}$ 92.5 | (NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>136.3 м,<br>127.9 с,<br>124.2 с,<br>122.8 с<br>(OCH <sub>3</sub> ):<br>59.2 с                                                                                                                                    |

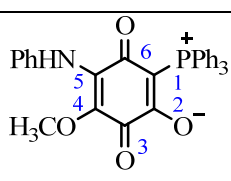
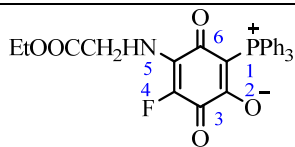
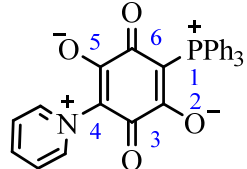
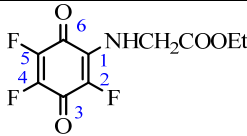
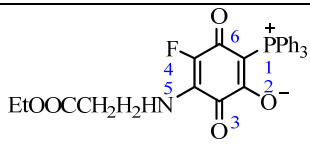
| № соединения                                                                                                     | <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}, δ, м.д (J, Гц)                                    |                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                       |                                                                                                   |                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                  | C <sup>1</sup>                                                                      | C <sup>2</sup>                                                                                                                                        | C <sup>3</sup>                                                                                                                                                  | C <sup>4</sup>                                                                                                                                        | C <sup>5</sup>                                                                                    | C <sup>6</sup>                                                                                                                                                     | Другие                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                      |
| <div></div> <p><b>200</b></p>   | 80.8 д.д<br><sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 105.1,<br><sup>4</sup> J <sub>CF</sub> 3.4 | 176.7 д.д<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> 5.9,<br><sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 3.4                                                                    | 171.5 д.д<br><sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 11.7,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> 10.5                                                                            | 141.1 д.д<br><sup>1</sup> J <sub>CF</sub> 247.8,<br><sup>4</sup> J <sub>CP</sub> 1.5                                                                  | 135.5 д.д<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> 14.1,<br><sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 1.0               | 176.1 д.д<br><sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 9.1,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> 7.3                                                                                 | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.6 д <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 10,<br>132.8 д <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> 3,<br>128.9 д <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 13,<br>122.6 д <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 92.5   | (NHCH <sub>2</sub> COOEt):<br>168.9 д <sup>5</sup> J <sub>CF</sub> 2.8<br>(C=O),<br>61.6 с (OCH <sub>2</sub> ),<br>45.4 д <sup>4</sup> J <sub>CF</sub> 8.2<br>(NHCH <sub>2</sub> ),<br>(CH <sub>3</sub> ):<br>14.0 с |
| <div></div> <p><b>202</b></p>   | 84.3 д<br><sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 97.2                                         | 169.5 д<br><sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 13.4                                                                                                          | 179.2 д<br><sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 3.7                                                                                                                     | 150.0 с                                                                                                                                               | 179.2 д<br><sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 3.7                                                       | 169.5 д<br><sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 13.4                                                                                                                       | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.8 д <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 10,<br>132.4 д <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> 3,<br>128.8 д <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 13,<br>123.7 д <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 91.9   | (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N):<br>145.9 с,<br>141.5 с,<br>126.1 с                                                                                                                                                |
| <div></div> <p><b>204</b></p>   | 129.5 м                                                                             | 137.1 д.д.д<br><sup>1</sup> J <sub>CF</sub> 249.5,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> <sup>4</sup> 7.6,<br><sup>4</sup> J <sub>CF</sub> <sup>5</sup> 2.0 | 169.6 д.д.д<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> <sup>2</sup> , <sup>2</sup> J <sub>CF</sub> <sup>4</sup><br>~22.6,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> <sup>5</sup> 5.3 | 142.8 д.д.д<br><sup>1</sup> J <sub>CF</sub> 287.6,<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> <sup>5</sup> 8.9,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> <sup>2</sup> 5.7 | 141.8 д.д<br><sup>1</sup> J <sub>CF</sub> 280.1,<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> <sup>4</sup> 8.7 | 175.6 д.д.д<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> <sup>5</sup> 21.7,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> <sup>2</sup> 12.0,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> <sup>4</sup> 8.0 | (NHCH <sub>2</sub> COOEt):<br>168.6 д <sup>5</sup> J <sub>CF</sub> 2.9<br>(C=O),<br>62.2 с (OCH <sub>2</sub> ),<br>45.3 д <sup>4</sup> J <sub>CF</sub> 6.9<br>(NHCH <sub>2</sub> ),<br>(CH <sub>3</sub> ):<br>14.0 с |                                                                                                                                                                                                                      |
| <div></div> <p><b>205</b></p> | 79.1 д.д<br><sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 107.9,<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> 3.6 | 177.8 д.д<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> 21.6,<br><sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 6.3                                                                   | 173.0 д.д<br><sup>3</sup> J <sub>CF</sub> 4.8,<br><sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 2.1                                                                              | 134.0 д<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> 10.9                                                                                                          | 142.4 д.д<br><sup>1</sup> J <sub>CF</sub> 261.4,<br><sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 16.4             | 180.2 д.д<br><sup>2</sup> J <sub>CF</sub> 15.1,<br><sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 13.5                                                                               | P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ):<br>133.8 д <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> 11,<br>132.7 д <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> 3,<br>128.9 д <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> 13,<br>123.2 д <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> 92.7   | (NHCH <sub>2</sub> COOEt):<br>170.0 д <sup>5</sup> J <sub>CF</sub> 2.5<br>(C=O),<br>61.5 с (OCH <sub>2</sub> ),<br>45.7 д <sup>4</sup> J <sub>CF</sub> 7.0<br>(NHCH <sub>2</sub> ),<br>(CH <sub>3</sub> ):<br>14.1 с |

<sup>a</sup>B CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>.

**Таблица 6** – Характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  производных 1,4-бензохинона в  $\text{CDCl}_3$ .

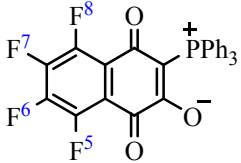
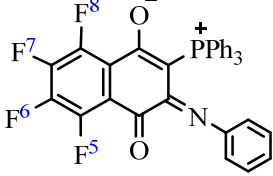
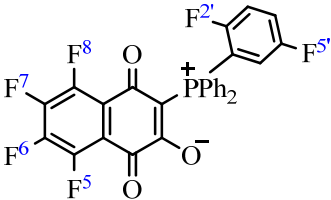
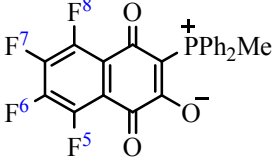
| № соединения                                                                                                | $\delta$ , м.д ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                          |                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                             | $^1\text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $^{19}\text{F}$                                                                                                                                          | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$                                           |
| <br><b>159<sup>a</sup></b> | 7.73–7.57 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.54–7.46 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 29.3 д.д<br>$\text{F}^5$ , $^4J_{\text{FP}} \sim 12.0$ ,<br>12.0,<br>$^3J_{\text{FF}} \sim 9.0$ ,<br>11.6 д<br>$\text{F}^4$ , $^3J_{\text{FF}} \sim 9.0$ | 14.6 д.д<br>$^4J_{\text{PF}} \sim 12.0$ ,<br>$^5J_{\text{PF}} \sim 1.4$ |
| <br><b>169</b>             | 7.8 д (1H, NH), $^4J_{\text{HF}} 1.9$ ,<br>7.69–7.58 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.54–7.46 м (3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.45–7.36 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.20–7.11 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.02–6.89 м (5H, $\text{NC}_6\text{H}_5$ ),<br>6.7 т.т (1H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} 7.4$ , $^4J_{\text{HH}} \sim 1.0$ ,<br>5.9 д.д (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} 8.2$ , $^3J_{\text{H(NH)}} 1.0$                                                                                                                                              | 16.9 к<br>$\text{F}^4$ , $^4J_{\text{FH}} \sim 2^6J_{\text{FH}} \sim 3.4$                                                                                | 14.0 уш.с                                                               |
| <br><b>170</b>            | 7.70–7.60 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5$ и 1H, NH),<br>7.53 д.т (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $2^3J_{\text{HH}} \sim 7.8$ , $^4J_{\text{HH}} \sim 3.0$ ,<br>7.29 т (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $2^3J_{\text{HH}} \sim 7.8$ ,<br>7.12 т (1H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} 7.4$ ,<br>7.06 д.д (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} 7.4$ , $^3J_{\text{H(NH)}} 4.0$                                                                                                                                                                                                                          | 16.9 к<br>$\text{F}^4$ , $^4J_{\text{FH}} \sim 2^6J_{\text{FH}} 3.4$                                                                                     | 14.0 уш.с                                                               |
| <br><b>173</b>           | 7.88 д (1H, NH), $^4J_{\text{HF}} \sim 3.0$ ,<br>7.80–7.70 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.61 д.т (3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 7.4$ , $^4J_{\text{HH}} 1.3$ ,<br>7.57–7.48 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.32 т (2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 7.9$ ,<br>7.12–6.97 м (7H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>6.91 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), $^3J_{\text{HH}} 8.8$ ,<br>6.81 т (1H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} 7.4$ ,<br>6.04 д (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} 7.4$                                                        | 14.9 к<br>$\text{F}^4$ , $^4J_{\text{FH}} \sim 2^6J_{\text{FH}} \sim 3.0$                                                                                | 13.8 уш.с                                                               |
| <br><b>174</b>           | 7.71–7.58 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5$ и 1H, NH),<br>7.52 д.т (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 7.6$ , $^4J_{\text{HH}} \sim 3.4$ ,<br>7.31 т.т (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 8.1$ , $^4J_{\text{HH}} \sim 2.1$ ,<br>7.08 т.т (1H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 7.4$ , $^4J_{\text{HH}} \sim 1.0$ ,<br>7.03 д.д (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 9.0$ , $^4J_{\text{HH}} \sim 4.0$ ,<br>6.98 д.м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 9.0$ ,<br>6.91 д.м (2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), $^3J_{\text{HH}} \sim 10.0$ | 16.8 к<br>$\text{F}^4$ , $^4J_{\text{FH}} \sim 2^6J_{\text{FH}} 3.4$                                                                                     | 13.7 уш.с                                                               |

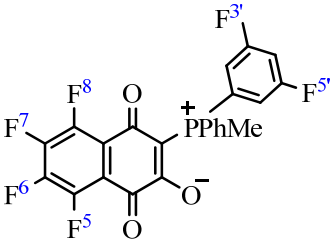
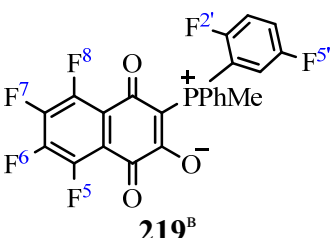
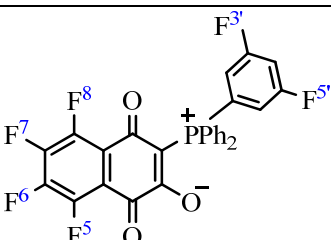
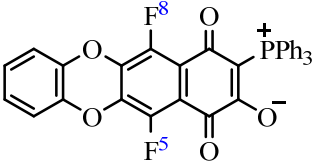
| № соединения                                                                                          | $\delta$ , м.д ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                 |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|
|                                                                                                       | $^1\text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | $^{19}\text{F}$                                 | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ |
|  <p><b>175</b></p>   | 7.65–7.45 м (18H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.45–7.30 м (12H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                 | 13.4 с                        |
|  <p><b>178</b></p>   | 7.70–7.57 м (18H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.38–7.29 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.28–7.18 м (18H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                 | 13.4 уш.с                     |
|  <p><b>181</b></p>   | 7.65–7.54 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.52–7.43 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>4.16 д (3H, OCH <sub>3</sub> ), $^5J_{\text{HF}}$ 5.8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 7.0 к<br>$\text{F}^4$ , $3^5J_{\text{FH}}$ 5.8  | 14.2 с                        |
|  <p><b>187</b></p>  | 7.68–7.54 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.54–7.43 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 44.9 с                                          | 14.5 уш.с                     |
|  <p><b>191</b></p> | 7.67–7.55 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.54–7.44 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>1.96 д (3H, CH <sub>3</sub> ), $^4J_{\text{HF}}$ 3.7                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 38.3 к<br>$\text{F}^4$ , $3^4J_{\text{FH}}$ 3.7 | 13.9 с                        |
|  <p><b>193</b></p> | 7.70–7.54 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.53–7.43 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>3.89 с (1H, OH),<br>3.00 с (2H, CH <sub>2</sub> C(O)),<br>2.15 с (3H, C(O)CH <sub>3</sub> ),<br>1.76 д.д (3H, CH <sub>3</sub> ), $^4J_{\text{HF}}$ 3.4, $^5J_{\text{HP}} \sim 1.0$                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 51.2 к<br>$\text{F}^4$ , $3^4J_{\text{FH}}$ 3.3 | 13.4 с                        |
|  <p><b>197</b></p> | 8.08 с (1H, NH),<br>7.85–7.77 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.62 д.т (3H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8, $^4J_{\text{HH}}$ 2.0,<br>7.54 д.т (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{HH}}$ 3.0,<br>7.28 т (2H, NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.9,<br>7.16–7.05 м (5H, NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>6.83 т (1H, NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.4,<br>6.12 д (2H, NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.4,<br>3.29 с (3H, OCH <sub>3</sub> ) |                                                 | 13.7 с                        |

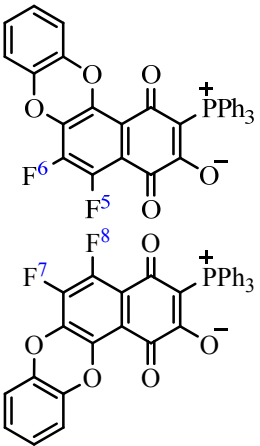
| № соединения                                                                                          | $\delta$ , м.д ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                   |                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
|                                                                                                       | $^1\text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $^{19}\text{F}$                                                                                                                   | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$     |
|  <p><b>198</b></p>   | 7.70–7.58 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> и 1H, NH),<br>7.51 д.т (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.6, $^4J_{\text{HH}}$ 3.3,<br>7.25 т (2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.0,<br>7.08 т (1H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3,<br>7.04 д (2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 8.0,<br>3.35 с (3H, OCH <sub>3</sub> ) |                                                                                                                                   | 13.2 с                            |
|  <p><b>200</b></p>   | 7.65–7.55 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.51–7.43 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>6.3 м (1H, NH),<br>4.25–4.20 м (2H, CH <sub>2</sub> ),<br>4.20–4.16 м (2H, CH <sub>2</sub> ),<br>1.3 т (3H, CH <sub>3</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1                                                                                                                                                   | -3.2 д,<br>$^5J_{\text{FP}}$ 2.6                                                                                                  | 13.6 с                            |
|  <p><b>202</b></p>   | 8.7 д (2H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), $^3J_{\text{HH}}$ 6.8,<br>8.1 т (1H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), $^3J_{\text{HH}}$ 7.8,<br>7.8 т (2H, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), $^3J_{\text{HH}}$ 7.3,<br>7.72–7.62 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.60–7.52 м (3H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.50–7.41 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                  |                                                                                                                                   | 13.6 с                            |
|  <p><b>204</b></p> | 5.8 с (1H, NH),<br>4.3 д.д (2H, CH <sub>2</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 6.7,<br>4.2 к (2H, CH <sub>2</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1,<br>1.3 т (3H, CH <sub>3</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1                                                                                                                                                                                                                         | 22.7 д,<br>F <sup>4</sup> , $^3J_{\text{FF}}$ 5.5,<br>14.0 д,<br>F <sup>5</sup> , $^3J_{\text{FF}}$ 5.5,<br>-3.4 с F <sup>2</sup> |                                   |
|  <p><b>205</b></p> | 7.67–7.55 м (9H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.52–7.44 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>5.1 м (1H, NH),<br>4.26–4.17 к (2H, CH <sub>2</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1,<br>4.16–4.11 д.д (2H, CH <sub>2</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 6.3, $^4J_{\text{HH}}$ 3.3,<br>1.3 т (3H, CH <sub>3</sub> ), $^3J_{\text{HH}}$ 7.1                                                                            | 14.6 д.д,<br>$^4J_{\text{PF}}$ 13.7,<br>$^4J_{\text{FH}}$ 3.2                                                                     | 13.8 д,<br>$^4J_{\text{PF}}$ 13.7 |

<sup>a</sup>B CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>.

**Таблица 7** – Характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  производных 1,4-нафтохинона.

| № соединения                                                                                                      | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц) | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                   |                           |                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                             | $\text{F}^5$ или 8                                              | $\text{F}^6$ или 7        | Прочие                                                                |
|  <p><b>206<sup>a</sup></b></p>   | 7.80–7.70 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.70–7.62 м (3H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.61–7.50 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )                                                                                                                                                                                                     | 15.3 с                                                      | 22.4 д.д.д,<br>21.8 д.д.д                                       | 15.9 д.д.д,<br>11.0 д.д.д |                                                                       |
|                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                             | $J_{орто}$ 18.5–19.4, $J_{мета}$ 8.4–10.3, $J_{пара}$ 13.4      |                           |                                                                       |
|  <p><b>211<sup>b</sup></b></p>   | 7.83–7.75 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.63–7.56 м (3H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.55–7.47 м (6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.1 т.м (2H, NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{HH}$ 7.8,<br>6.9 т.м (1H, NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{HH}$ 7.4,<br>6.1 д (2H, NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), $^3J_{HH}$ 8.3 | 15.6 с                                                      | 24.4 д.д.д,<br>24.1 д.д.д                                       | 19.3 д.д.д,<br>13.9 д.д.д |                                                                       |
|                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                             | $J_{орто}$ 19.1–20.5, $J_{мета}$ 7.6–9.2, $J_{пара}$ 14.2–14.3  |                           |                                                                       |
|  <p><b>212<sup>b</sup></b></p>  | 7.92–7.81 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.80–7.71 м (2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.69–7.58 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.51 м (1H, C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ),<br>7.29 м (1H, C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ),<br>7.05 м (1H, C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )        | 9.4 д.д,<br>$^3J_{PF} \sim ^4J_{PF}$ 3                      | 23.6 д.д.д,<br>22.7 д.д.д                                       | 17.1 д.д.д,<br>12.5 д.д.д | (C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ):<br>61.8 м,<br>46.7 м |
|                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                             | $J_{орто}$ 18.5–19.4, $J_{мета}$ 8.2–10.4, $J_{пара}$ 13.4–13.8 |                           |                                                                       |
|  <p><b>214<sup>a</sup></b></p> | 7.92–7.81 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.76–7.68 м (2H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>7.66–7.58 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ),<br>2.6 д (3H, CH <sub>3</sub> ), $^2J_{HP}$ 14.2                                                                                                                                                   | 13.6 с                                                      | 22.5 д.д.д,<br>21.8 д.д.д                                       | 15.9 д.д.д,<br>11.1 д.д.д |                                                                       |
|                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                             | $J_{орто}$ 18.5–19.4, $J_{мета}$ 8.2–9.9, $J_{пара}$ 13.8       |                           |                                                                       |

| № соединения                                                                                                      | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц) | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                     |                           |                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                             | $\text{F}^5$ или 8                                                | $\text{F}^6$ или 7        | Прочие                                                     |
|  <p><b>215<sup>B</sup></b></p>   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 14.8 т,<br>$^4J_{\text{PF}}$ 7.0                            | 24.6 д.д.д,<br>21.9 д.д.д                                         | 18.1 д.д.д,<br>13.3 д.д.д | ( $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ):<br>56.5 м            |
|  <p><b>219<sup>B</sup></b></p>   | 7.75–7.63 м (3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.61–7.52 м (2H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.33–7.24 м (1H, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ),<br>7.23–7.12 м (1H, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ),<br>7.00–6.87 м (1H, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ),<br>2.6 д.д (3H, $\text{CH}_3$ ), $^2J_{\text{HP}}$ 14.4,<br>$^5J_{\text{HF}}$ 1.8 | 11.2 д,<br>$^3J_{\text{PF}}$ 3.6                            | 24.3 д.д.д,<br>21.6 д.д.д                                         | 17.8 д.д.д,<br>13.0 д.д.д | ( $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ):<br>54.3 м,<br>46.2 м |
|  <p><b>220<sup>B</sup></b></p>  | 7.73–7.62 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.59–7.50 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.22–7.08 м (2H, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ),<br>7.07–6.98 м (1H, $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ )                                                                                                                                            | 15.4 т,<br>$^4J_{\text{PF}}$ 7.0                            | 24.5 д.д.д,<br>22.2 д.д.д                                         | 17.9 д.д.д,<br>13.1 д.д.д | ( $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ):<br>56.2 м            |
|  <p><b>226<sup>B</sup></b></p> | 7.73–7.64 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.64–7.56 м (3H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.55–7.46 м (6H, $\text{C}_6\text{H}_5$ ),<br>7.02–6.97 м (4H, $\text{C}_6\text{H}_4$ )                                                                                                                                                                | 14.8 с                                                      | 24.0 д, $^5J_{\text{FF}}$ 13.6,<br>21.6 д, $^5J_{\text{FF}}$ 13.6 |                           |                                                            |

| № соединения                                                                                                                             | $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц) | $^{19}\text{F}$ , $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц)                                                                                                                                                          |                    |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------|
|                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                             | $\text{F}^5$ или 8                                                                                                                                                                                     | $\text{F}^6$ или 7 | Прочие |
|  <p><b>227<sup>B</sup></b> и <b>228<sup>B</sup></b></p> | <p>7.70–7.62 м (6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<br/> 7.61–7.55 м (3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<br/> 7.52–7.44 м (6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<br/> 7.10–6.90 м (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<br/> и<br/> 7.76–7.68 м (6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<br/> 7.67–7.6 м (3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<br/> 7.48–7.56 м (6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),<br/> 7.00–6.90 м (4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)</p> | 14.8 с                                                      | <p>15.0 д, <math>^3J_{\text{FF}}</math> 19.2,<br/> 18.7 д, <math>^3J_{\text{FF}}</math> 19.2<br/> и<br/> 24.3 д, <math>^3J_{\text{FF}}</math> 19.8,<br/> 13.6 д, <math>^3J_{\text{FF}}</math> 19.8</p> |                    |        |

<sup>a</sup>B CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>. <sup>6</sup>B CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>B</sup>B CDCl<sub>3</sub>.

### Глава 3. Результаты первичного тестирования ряда полученных соединений на цитостатическую активность

В литературе отсутствует информация о свойствах полифторированных 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинонов, содержащих атомы фосфора. В то же время такие соединения могут обладать разнообразной биологической активностью. Технической задачей является создание фосфорсодержащих фторированных производных 1,4-хинона, обладающих цитотоксической активностью по отношению к раковым клеткам человека в культуре, а также в меньшей степени подверженных реакциям с образованием токсичных для клеток радикальных производных в процессах окислительного стресса.

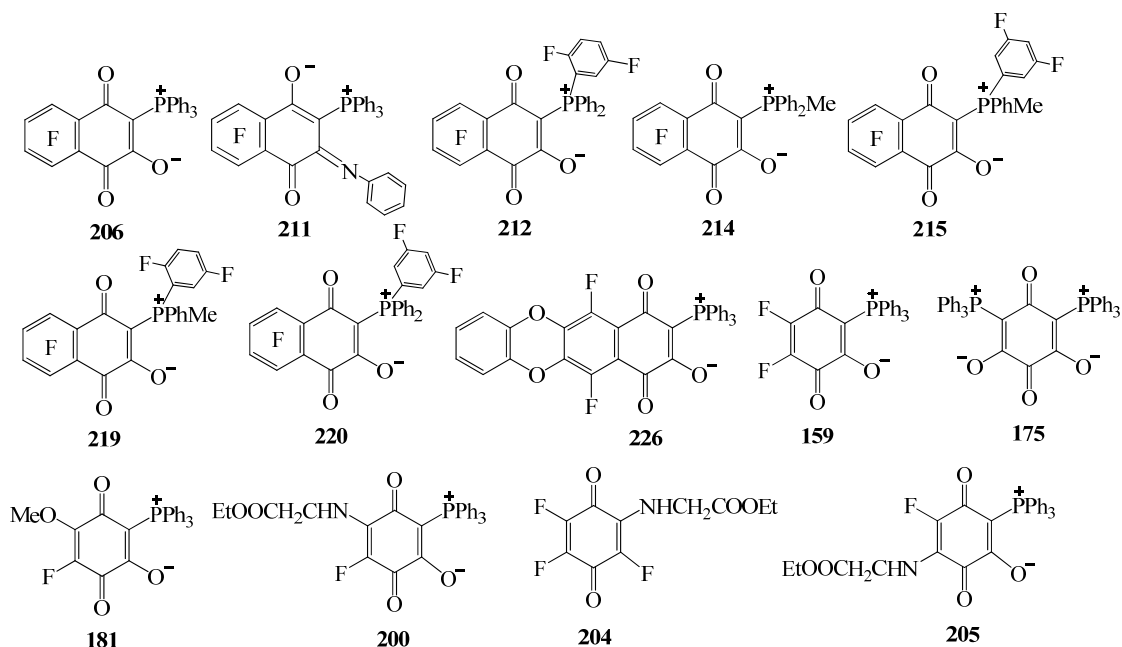
Полученные нами функциональные производные 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинона протестированы на цитостатическую активность. Установлено, что все синтезированные полифторированные функциональные производные 1,4-бензо- и 1,4-нафтохинона являются новыми потенциальными ингибиторами раковых клеток, в связи с чем, одним из основных мотивов постановки настоящей работы было их первичное тестирование на указанный вид биоактивности. Оно было осуществлено сотрудниками ИХБФМ СО РАН и ИЦГ СО РАН в рамках совместного проекта под руководством проф. Г.А. Невинского. Изучено влияние большей части синтезированных соединений на рост раковых клеток множественной миеломы (RPMI 6228) и аденокарциномы (MCF-7) человека, а также нормальных фибробластов мыши (LMTK) и фибробластов хомяка (AG-17).

Из таблицы 8 видно, что подавление роста клеток на 50% с помощью соединений **206, 211, 212, 214, 215, 219, 220 и 226** происходит при концентрациях в ~2–4 раз более низких, чем клеток фибробластов. Полученные результаты показали, что 8 (см. таблицу 8 и рисунок 11) из 14 исследованных соединений подавляют рост указанных типов раковых клеток при концентрациях, существенно меньших тех, при которых подавляется рост выбранных для сравнения нормальных клеток.

**Таблица 8.** – Данные по цитотоксичности фосфобетайнов **206**, **211**, **212**, **214**, **215**, **219**, **220** и **226**.

| № соединения | IC <sub>50</sub> , μM |       |      |       |
|--------------|-----------------------|-------|------|-------|
|              | RPMI 6228             | MCF-7 | LMTK | AG-17 |
| <b>206</b>   | 3,4                   | 5,2   | 12,8 | 16    |
| <b>211</b>   | 4,7                   | 4,5   | 6,8  | 16,8  |
| <b>212</b>   | 3,7                   | 7,9   | 12,9 | 15,8  |
| <b>214</b>   | 4,8                   | 7,7   | 11   | 6,2   |
| <b>215</b>   | 6,4                   | 4,6   | 7,7  | 23,0  |
| <b>219</b>   | 8,5                   | 5,5   | 10,4 | 50,0  |
| <b>220</b>   | 5,8                   | 3,6   | 7,6  | 19,8  |
| <b>226</b>   | 40                    | 50,3  | 80   | 30    |

**Рисунок 11.** Структуры соединений, отданных на цитостатическую активность



Таким образом, предлагаемые новые фосфорсодержащие фторированные производные 1,4-нафтохинона являются эффективными ингибиторами роста раковых клеток и являются потенциально перспективными для их использования в антираковой терапии.

Из таблицы 9 следует, что фосфорсодержащие производные 1,4-бензохинонов не показали значительных положительных результатов: подавление роста клеток аденокарциномы (MCF-7) и множественной миеломы (RPMI 6228)

человека на 50% с помощью соединений **159**, **175**, **181**, **200**, **204**, **205** происходит при весьма высоких концентрациях (45,6–261 мкМ).

**Таблица 9.** – Данные по цитотоксичности соединений **159**, **175**, **181**, **200**, **204** и **205**.

| № соединения | IC <sub>50</sub> , μМ |           |
|--------------|-----------------------|-----------|
|              | MCF-7                 | RPMI 6228 |
| <b>159</b>   | 69                    | –         |
| <b>175</b>   | Inh 25%               | –         |
| <b>181</b>   | 48,5                  | –         |
| <b>200</b>   | 261                   | –         |
| <b>204</b>   | 147,8                 | –         |
| <b>205</b>   | –                     | 45,6      |

## Глава 4. Экспериментальная часть

### Физические методы анализа

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  записаны на приборах фирмы "Bruker", AV-300 и AV-400 для растворов индивидуальных соединений в ацетоне- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{DMSO}-d_6$ , внешний стандарт  $\text{C}_6\text{F}_6$  и 85%-ная ортофосфорная кислота.

Массы молекулярных ионов определены на масс-спектрометрах высокого разрешения "Finnigan MAT-8200" и "DFS" (Double Focusing Sector) Thermo Electron Corporation с ионизирующим напряжением 70 эВ.

Рентгеноструктурное исследование фосфанов и хинонов проведено при 23 °С на дифрактометре "Bruker Каппа Apex II CCD" ( $\text{MoK}\alpha$  излучение,  $2\theta/\omega$ -сканирование).

Температуры плавления фосфанов и хинонов определены на приборе фирмы "Mettler Toledo" с ячейкой типа FP 900 Thermosystem.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian-09 [85].

Исходные вещества и растворители:

1,2,3,4,5-Пентафторбензол **57**, 1,2,3,4,5-пентафтор-6-(трифторметил)бензол **56**, пентафторпиридин **2**,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$  квалификации «Ч» очищали перегонкой в вакууме (0.07 мм рт.ст.) и выдерживали над молекулярными ситами 3 Å.

1,2,3-Трифторбензол (99%) **71** и метилдифенилфосфан (99%) **213** фирмы ABCR, 1,2,4-трифторбензол **79**, 1,3,5-трифторбензол **67**, гексафторбензол **59** квалификации «Ч» выдерживали над гидридом кальция и очищали перегонкой в вакууме (0.07 мм рт.ст.).

Фторанил **134** очищали перекристаллизацией из хлористого метилена, 2-хлор-3,5,6-трифтор-1,4-бензохинон **135** и 2-метил-3,5,6-трифтор-1,4-бензохинон **136** очищали перекристаллизацией из четыреххлористого углерода.

2-Метокси-3,5,6-трифтор-1,4-бензохинон **137** синтезировали по методике [77].

Гексафтор-1,4-дигидронафтаден-1,4-дион **132** получали по методике [86].

Анилин **168**, пиридин **201** квалификации «Ч», ДМСО, бензол, диэтиловый эфир, ТГФ и диоксан выдерживали над гидридом кальция и очищали перегонкой в вакууме (0.13 мм рт.ст.).

4-Феноксанилин **172** очищали перекристаллизацией из смеси хлористого метилена и гексана (1:2).

Гидрохлорид этил 2-аминоацетат **199**, пирокатехин **225**, КОН квалификации «Ч» использовали без дополнительной очистки.

$K_2CO_3$  квалификации «Ч» прокаливали при 400 °С.

Метанол очищали перегонкой.

Метилфенил(триметилсилил)фосфан **129**, дифенил(триметилсилил)фосфан **16** получали по методикам [87] и [88].

Трифенилфосфан **102** очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира.

Для очистки соединений методом ТСХ использовали пластины Sorbfil (за исключением случаев, где указано иное).

**Взаимодействие 71 с 129.** Смесь **71** (0.167 г, 0.851 ммоль), **129** (0.168 г, 1.272 ммоль) и  $C_6D_6$  (0.30 мл) конденсировали в вакууме (0.07 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 150 °С 30 ч и затем еще 30 ч при 175 °С, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$ . Результаты представлены на схеме 28.

Фосфан **138**: Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 31.6 [ддд, 1F,  $^3J_{FP} = 36.7$ ,  $^3J_{FF} = 22.1$ ,  $^4J_{FH} \approx 6$ ,  $F^2$ ], 24.1 [дд, 1F,  $^3J_{FF} = 22.1$ ,  $^4J_{FP} = 10.0$ ,  $F^3$ ]. Спектр ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): -35.8 [дд, 1P,  $^3J_{PF} = 36.7$ ,  $^4J_{PF} = 2.5$ ].

Фосфан **139**: Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 62.6 [ддд, 2F,  $^3J_{FP} = 37.5$ ,  $^4J_{FF}$ ,  $^3J_{FH} \approx 7$ ]. Спектр ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): -43.9 [т, 1P,  $^3J_{PF} = 37.5$ ].

Фосфан **140**: Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 63.5 (м) и 63.3 (м). Спектр ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): -29.8 [дд, 1P,  $^3J_{PP} = 112.3$ ,  $^4J_{PF} = 6.0$ ,  $P^1$ ], -40.2 [дд, 1P,  $^3J_{PP} = 112.3$ ,  $^3J_{PF} = 14.4$ ,  $P^2$ ] и -31.1 [дд, 1P,  $^3J_{PP} = 112.3$ ,  $^4J_{PF} = 6.0$ ,  $P^1$ ], -38.9 [дд, 1P,  $^3J_{PP} = 112.3$ ,  $^3J_{PF} = 14.4$ ,  $P^2$ ].

**(2,3-Дифторфенил)(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион 141, (2,6-дифторфенил)-(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион 142, (R,S)-{2-фтор-6-[(R,S)-метил(фенил)сульфанилиден- $\lambda^5$ -фосфанил]фенил}(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион 143 (RR,SS) и (R,S)-{2-фтор-6-[(S,R)-метил(фенил)сульфанилиден- $\lambda^5$ -фосфанил]фенил}-(метил)фенил- $\lambda^5$ -фосфантион 143 (RS,SR).** В атмосфере аргона ампулу вскрывали, содержимое переносили в реакционный сосуд, в который предварительно помещали серу (0.036 г, 1.125 ммоль), летучие компоненты удаляли в вакууме (0.07 мм рт.ст.). К остатку прибавляли бензол (2 мл) и выдерживали смесь при 90–95 °С 8 ч. Полученную смесь анализировали, записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Схема 28). Летучие компоненты удаляли в вакууме (0.07 мм рт.ст.) и очищали остаток методом ТСХ (хлороформ–гексан, 1:1):

Фосфантион **141** ( $R_f = 0.5$ , 0.085 г, 37%), бесцветная жидкость. Найдено, %: С 58.16; Н 4.46.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: С 58.20; Н 4.13. Найдено  $[\text{M}]^+$  268.0279.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{PS}$ . Вычислено М 268.0282.

Фосфантион **142** ( $R_f = 0.4$ , 0.069 г, 30%), бесцветная жидкость. Найдено, %: С 58.38; Н 4.23.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{PS}$ . Вычислено, %: С 58.20; Н 4.13. Найдено  $[\text{M}]^+$  268.0277.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{PS}$ . Вычислено М 268.0282.

Фосфантион **143 (RR,SS)** ( $R_f = 0.1$ , 0.034 г, 10%), бесцветная жидкость. Бесцветные кристаллы для РСА были выращены из смеси гексан/бензол (1:10), т. пл. 169–171 °С. Найдено, %: С 58.99; Н 4.65.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FP}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 59.39; Н 4.74. Найдено  $[\text{M}]^+$  404.0375.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FP}_2\text{S}_2$ . Вычислено М 404.0382.

Фосфантион **143 (RS,SR)** ( $R_f = 0.2$ , 0.028 г, 8%), бесцветные кристаллы. Белые кристаллы для РСА были выращены из смеси гексан/бензол (1:10), т. пл. 173–176 °С. Найдено, %: С 59.03; Н 4.55; S 15.80.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FP}_2\text{S}_2$ . Вычислено, %: С 59.39; Н 4.74; S 15.87. Найдено  $[\text{M}]^+$  404.0380.  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FP}_2\text{S}_2$ . Вычислено М 404.0382.

**(3,5-Дифторфенил)(метил)фенилфосфан 144.** Смесь **129** (0.167 г, 0.851 ммоль), **67** (0.168 г, 1.272 ммоль) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.47 мл) конденсировали в вакууме (0.07 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали,

выдерживали при 150 °С 30 ч, 175 °С 16 ч и затем еще 50 ч при 200 °С, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Затем ампулу вскрывали и перегоняли содержимое в вакууме (0.07 мм рт.ст.), собирая фракцию с т. кип. 120–130 °С. Выход 0.14 г (70%), бесцветная жидкость. ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [89].

**(2,5-Дифторфенил)(метил)фенилфосфан 145.** Смесь **129** (0.540 г, 2.753 ммоль), **79** (0.545 г, 4.130 ммоль) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.04 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 200 °С 11 ч, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Схема 28). Затем ампулу вскрывали и перегоняли содержимое в вакууме (0.05 мм рт.ст.), собирая фракцию с т. кип. 100–130 °С. Выход 0.465 г (72%), бесцветная жидкость. Найдено, %: С 66.52; Н 4.87.  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{P}$ . Вычислено, %: С 66.11; Н 4.69.

**(2,3-Дифторфенил)дифенилфосфан 146 и (2,6-дифторфенил)-дифенилфосфан 147.** Смесь **16** (0.437 г, 1.700 ммоль), **71** (0.335 г, 2.540 ммоль) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.18 мл) конденсировали в вакууме (0.03 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 180 °С 26 ч, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Схема 29). Затем ампулу вскрывали, переносили содержимое в колбу, отгоняли растворители в вакууме (0.03 мм рт.ст.) и очищали остаток методом ТСХ (гексан, 2 раза).

Фосфан **146** ( $R_f = 0.4$ , 0.182 г, 36%), белые кристаллы, т. пл. 112–113 °С. Найдено, %: С 72.54; Н 4.37; F 12.70.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{P}$ . Вычислено, %: С 72.48; Н 4.39; F 12.74. Найдено  $[\text{M}]^+ 298.0719$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{P}$ . Вычислено М 298.0718.

Фосфан **147** ( $R_f = 0.3$ , 0.030 г, 6%), белые кристаллы. Найдено  $[\text{M}]^+ 298.0717$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{P}$ . Вычислено М 298.0718. ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [90, 91].

**Окисление фосфана 146 пероксидом водорода.** Смесь **146** (0.016 г, 0.054 ммоль), пероксида водорода (50%) (0.4 мл) и хлороформа (4 мл) перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Органический слой отделяли на центрифуге, растворитель удаляли в вакууме (0.06 мм рт.ст.) и очищали остаток методом ТСХ:

Фосфаноксид **150** (элюент: серный эфир,  $R_f = 0.5$ , 0.015 г, 86%), белые кристаллы, т. пл. 111–112 °С. Найдено  $[M-H]^+$  313.0587.  $C_{18}H_{12}F_2OP$ . Вычислено  $[M-H]$  313.0588.

**(3,5-Дифторфенил)дифенилфосфан 149 и 1-(дифенилфосфоросо)-3,5-дифторбензол 152.** Смесь **16** (0.091 г, 0.352 ммоль), **67** (0.093 г, 0.705 ммоль),  $C_6H_6$  (0.6 мл) и  $C_6D_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.06 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 175 °С 251 ч и затем еще 196 °С 172 ч, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  (Схема 29). Затем ампулу вскрывали, переносили содержимое в колбу, отгоняли растворители в вакууме (0.06 мм рт.ст.) и очищали остаток методом ТСХ:

Фосфан **149** ( $R_f = 0.4$ , элюент: хлороформ–гексан, 1:2, 0.007 г, 7%). ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [47].

Фосфаноксид **152** (элюент: ацетон,  $R_f = 0.8$ , и затем ацетон–гексан, 1:1,  $R_f = 0.5$ ; 0.008 г, 7%), белые кристаллы, разлагающиеся при нагревании без плавления. Найдено  $[M-H]^+$  313.0589.  $C_{18}H_{12}F_2OP$ . Вычислено  $[M-H]$  313.0588. ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [92].

**(3,5-Дифторфенил)дифенилфосфан 149.** Смесь **16** (0.320 г, 1.240 ммоль), **67** (0.274 г, 2.072 ммоль) и  $C_6D_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.04 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 240 °С 22 ч, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  (Схема 29). Затем ампулу вскрывали, и перегоняли содержимое в вакууме (0.05 мм рт.ст.), собирая фракцию с т. кип. 170–185 °С. Выход 0.13 г (35%)

**(2,5-Дифторфенил)дифенилфосфан 148 и 2-(дифенилфосфоросо)-1,4-дифторбензол 151.**

**Вариант А:** Смесь **16** (0.128 г, 0.5 ммоль), **79** (0.132 г, 1.0 ммоль),  $C_6H_6$  (0.45 мл) и  $C_6D_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.06 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 175 °С 251 ч и затем еще 98 ч при 196 °С, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}F$

и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Схема 29). Затем ампулу вскрывали, переносили содержимое в колбу, отгоняли растворители в вакууме (0.06 мм рт.ст.) и очищали остаток методом ТСХ:

Фосфан **148** (элюент: хлороформ–гексан, 1:2,  $R_f = 0.6$ , 0.053 г, 36%), бесцветная жидкость. Найдено, %: С 72.77; Н 4.36.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{P}$ . Вычислено, %: С 72.48; Н 4.39. Найдено  $[\text{M}]^+$  298.0717.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{P}$ . Вычислено М 298.0718.

Фосфаноксид **151** (элюент: ацетон,  $R_f = 0.8$ , и затем хлороформ, 5 раз,  $R_f = 0.2$ ; 0.008 г, 5%), белые кристаллы, т. пл. 135–136 °С. Найдено, %: С 69.16; Н 4.23; F 12.02.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: С 68.79; Н 4.17; F 12.09. Найдено  $[\text{M}-\text{H}]^+$  313.0591.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{OP}$ . Вычислено  $[\text{M}-\text{H}]$  313.0588.

#### **(2,5-Дифторфенил)дифенилфосфан 148.**

**Вариант Б:** Смесь **16** (0.235 г, 0.910 ммоль), **79** (0.240 г, 1.820 ммоль) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.13 мл) конденсировали в вакууме (0.04 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 240 °С 28 ч, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Схема 29). Затем ампулу вскрывали и перегоняли содержимое в вакууме (0.05 мм рт.ст.), собирая фракцию с т. кип. 170–180 °С. Выход 0.20 г (74%), бесцветная жидкость.

**Окисление фосфана 148 пероксидом водорода.** Смесь **148** (0.053 г, ~0.178 ммоль), пероксида водорода (14%) (0.2 мл) и хлороформа (3 мл) перемешивали 48 ч при комнатной температуре. Органический слой отделяли на центрифуге, растворитель удаляли в вакууме (0.06 мм рт.ст.) и получали оксид **151**. Выход 0.0225 г (40%), бесцветное масло.

**[4-(Дифенилфосфанил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]дифенилфосфан 156.** Смесь **59** (0.348 г, 1.348 ммоль), **16** (0.1255 г, 0.675 ммоль) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.09 мл) конденсировали в вакууме (0.07 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 150 °С 4 ч. Затем ампулу вскрывали, переносили содержимое в колбу, отгоняли растворители в вакууме (0.07 мм рт.ст.) и очищали остаток методом ТСХ (хлороформ,  $R_f = 0.9$ , и затем хлороформ–гексан, 1:4, 4 раза,  $R_f = 0.5$ ) и получали фосфан **156**. Выход 0.207 г, (59%), белые

кристаллы, т. пл. 203–204 °С. Найдено  $[M]^+$  518.0966.  $C_{30}H_{20}F_4P_2$ . Вычислено  $M$  518.0971. ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [93].

**Дифенил(2,3,5,6-тетрафторфенил)фосфан 154.** Смесь **16** (0.735 г, 2.85 ммоль), **57** (0.718 г, 4.27 ммоль) и  $C_6D_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.06 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 150 °С 9 ч, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  (Схема 30). Затем ампулу вскрывали и перегоняли содержимое в вакууме (0.04 мм рт.ст.), собирая фракцию с т. кип. 130–150 °С. Выход 0.57 г (60%), бесцветная жидкость. Найдено, %: С 64.49; Н 3.42.  $C_{18}H_{11}F_4P$ . Вычислено, %: С 64.68; Н 3.32. Найдено  $[M]^+$  334.0531.  $C_{18}H_{11}F_4P$ . Вычислено  $M$  334.0529.

**Дифенил[2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенил]фосфан 155.** Смесь **16** (0.360 г, 1.40 ммоль), **56** (0.494 г, 2.09 ммоль) и  $C_6D_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.06 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при комнатной температуре 142 ч, периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  (Схема 30). Затем ампулу вскрывали и перегоняли содержимое в вакууме (0.06 мм рт.ст.), собирая фракцию с т. кип. 155–160 °С. Осадок кристаллизовали из гексана (6 мл), выдерживали 1 ч в вакууме (0.06 мм рт.ст.) при 20 °С. Выход 0.30 г (53%), белые кристаллы, т. пл. 50–51 °С. Найдено, %: С 56.37; Н 2.62; F 32.79.  $C_{19}H_{10}F_7P$ . Вычислено, %: С 56.73; Н 2.51; F 33.06. Найдено  $[M]^+$  402.0405.  $C_{19}H_{10}F_7P$ . Вычислено  $M$  402.0403.

**4-(Дифенилфосфанил)-2,3,5,6-тетрафторпиридин 10.** Смесь **16** (0.380 г, 1.47 ммоль), **2** (0.223 г, 1.32 ммоль) и  $C_6D_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.06 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, выдерживали при 24 ч при комнатной температуре. Затем ампулу вскрывали и перегоняли содержимое в вакууме (0.06 мм рт.ст.), собирая фракцию с т. кип. 155–160 °С. Выход 0.42 г (95%), бесцветная жидкость. ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [39].

**Стандартная процедура для кинетических измерений:** Смесь **129** или **16** (0.10–0.15 г, 0.50–0.60 ммоль), полифторарен **71** или **67** (0.13–0.15 г, 1.00–1.40 ммоль) и  $C_6D_6$  (0.15–0.30 мл) конденсировали в вакууме (0.05 мм рт.ст.) в

охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, нагревали до комнатной температуры и выдерживали при температуре кинетических измерений (Схема 31), периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

**Конкурентная реакция 79 и 67 с 16.** Смесь **16** (0.620 г, 2.40 ммоль), **79** (0.275 г, 2.08 ммоль), **67** (0.272 г, 2.06 ммоль) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.11 мл) конденсировали в вакууме (0.06 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, нагревали до комнатной температуры и выдерживали при температуре кинетических измерений (Схема 32), периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

**Конкурентные реакции 71 и 67 с PhMePH 130.** Смесь PhMePH **130** (0.061 г, 0.49 ммоль), **71** (0.130 г, 0.98 ммоль), **67** (0.130 г, 0.98 ммоль) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.27 мл) конденсировали в вакууме (0.07 мм рт.ст.) в охлаждаемую жидким азотом ампулу ЯМР. Ампулу запаивали, нагревали до комнатной температуры и выдерживали при температуре кинетических измерений (Схема 36), периодически охлаждая и записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

**Взаимодействие 79 с  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  131.** Смесь **79** (0.132 г, 0.10 ммоль),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (0.7 мл) и  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.05 мл) конденсировали в вакууме (0.07 мм рт.ст.) в охлаждаемый жидким азотом реакционный сосуд, в который предварительно помещали  $\text{Ph}_2\text{PLi}$  **131** (0.077 г, ~0.40 ммоль). Смеси позволяли нагреться до комнатной температуры, перемешивали 1 ч и фильтровали. По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Схема 37) видели, что реакционная смесь, содержит: фосфаны **148**, **146** и **157**. Методом ТСХ: (элюент: хлороформ–гексан, 1:2, и затем хлороформ–гексан, 1:10, 2 раза) получали фракцию А ( $R_f = 0.8$ , затем  $R_f = 0.6$ , 0.002 г) фосфана **157** и его оксида **158** (11:1), и (элюент: хлороформ–гексан, 1:2, затем хлороформ–гексан, 1:20, 2 раза) фракцию В ( $R_f = 0.8$ , затем  $R_f = 0.5$ , 0.002 г) фосфана **146** и его оксида **150** (1.3:1.0).

**4-(Дифенилфосфоросо)-1,2-дифторбензол 158.** Смесь фракции А (0.002 г), пероксида водорода (14%) (0.2 мл) и ацетона (1 мл) перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Добавляли воду (1 мл), осадок отделяли на центрифуге,

промывали водой (1 мл), сушили в вакууме (0.06 мм рт.ст.) и получали оксид **158**. Выход 0.0021 г (98%), белые кристаллы, разлагающиеся при нагревании без плавления. Найдено  $[M-2H]^+$  312.0506.  $C_{18}H_{11}F_2OP$ . Вычислено  $[M-2H]$  312.0510.

**1-(Дифенилфосфоросо)-2,3-дифторбензол 150.** Смесь фракции В (0.002 г) и ацетона (0.5 мл) перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли, сушили в вакууме (0.06 мм рт.ст.) и получали оксид **150**. Выход 0.0021 г (98%), белые кристаллы, разлагающиеся при нагревании без плавления.

**(4,5-Дифтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум 159.**

**Вариант А:** К раствору фторанила **134** (0.500 г, 2.78 ммоль) в бензоле (8 мл) при комнатной температуре при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.728 г, 2.78 ммоль) в бензоле (3 мл). Наблюдали выпадение зеленого осадка. Через 1 ч добавляли воду (~3 мл), перемешивали еще 4 ч и оставляли на ночь. Осадок отделяли фильтрованием, промывали бензолом (2×8 мл) и хлористым метиленом (2×10 мл), масса не растворимого осадка составила 0.675 г. Раствор и промывные фракции объединяли, растворители отгоняли, твердый остаток сушили на воздухе. После двухкратной кристаллизации остатка из бензола, получили 0.224 г (19%), ярко-желтых кристаллов бетаина **159**. Кристаллы для РСА были выращены из бензола, т. пл. 207.9–210.3 °С. Найдено, %: С 68.70; Н 3.85; F 9.11; Р 7.10.  $C_{24}H_{15}F_2O_3P$ . Вычислено, %: С 68.58; Н 3.60; F 9.04; Р 7.37. Найдено  $[M]^+$  420.0717.  $C_{24}H_{15}F_2O_3P$ . Вычислено М 420.0721.

**Вариант Б:** К раствору фторанила **134** (0.300 г, 1.67 ммоль) в диоксане (10 мл) и воды (1 мл) при комнатной температуре при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.437 г, 1.67 ммоль) в диоксане (10 мл). Наблюдали выпадение зеленого осадка. Через 48 ч осадок отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. После кристаллизации осадка из бензола, получили 0.099 г (9%) ярко-оранжевых кристаллов бетаина **175**.

Диоксанный раствор: растворитель удаляли отгонкой, после двухкратной кристаллизации сухого остатка из бензола, получили 0.171 г (24%), ярко-желтых

кристаллов бетаина **159**.

**Взаимодействие хинона 134 с  $\text{PPh}_3$  102 в безводном бензоле и фиксирование образования бетаина 161.** К раствору фторанила **134** (0.300 г, 0.17 ммоль) в безводном бензоле (5 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.437 г, 0.17 ммоль) в безводном бензоле (3 мл). Через 30 мин наблюдали выпадение зеленого осадка (Схема 38). Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора в атмосфере аргона.

**Бетаин 161:** Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 88.6 [д.д.д, 2F,  $^3\text{J}_{\text{FP}}$ ,  $^4\text{J}_{\text{FF}} \sim 7$ ,  $^5\text{J}_{\text{FF}} = 3$ ;  $\text{CF}_2$ -группа], 37.9 [д.д.т, 1F,  $^4\text{J}_{\text{FP}} = 13$ ,  $^3\text{J}_{\text{FF}} = 10$  и  $^5\text{J}_{\text{FF}} = 3$ ;  $\text{F}^3$ ] и 8.8 [д.т, 1F,  $^3\text{J}_{\text{FF}} \sim 10$ ,  $^4\text{J}_{\text{FF}} \sim 7$ ;  $\text{F}^4$ ]. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 15.9 [д.т.д, 1P,  $^4\text{J}_{\text{PF}} \sim 13$ ,  $^3\text{J}_{\text{PF}} \sim 7$ ,  $^5\text{J}_{\text{PF}} \sim 2$ ].

**Фосфоран 163:** Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 123.8 [д, 1F,  $^1\text{J}_{\text{FP}} = 665$ ]. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): -54.5 [т, 1P,  $^1\text{J}_{\text{PF}} = 665.0$ ].

Масса фракции раствора и осадка составляла 0.329 г и 0.408 г, соответственно. Фракцию осадка растворяли в ДМСО и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  с добавлением  $\text{C}_6\text{F}_6$  (0.022 г, 0.12 ммоль) как внутреннего стандарта.

**[4-Фтор-2-оксидо-5-оксо-3-(фениламино)-6-(фенилимино)циклогекса-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфаниум 169.** К раствору фторанила **134** (0.020 г, 0.11 ммоль) в безводном бензоле (0.4 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.029 г, 0.11 ммоль) в безводном бензоле (0.4 мл). Через 1 ч наблюдали выпадение зеленого осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора. Затем в атмосфере аргона при перемешивании быстро прибавляли к фракции раствора 0.6-кратный избыток анилина **168** (0.004 г, 0.05 ммоль) в безводном бензоле (0.5 мл). Через 1 ч записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  полученной реакционной смеси (Схема 39). Растворитель удаляли отгонкой, остаток очищали с помощью ТСХ (серный эфир,  $R_f = 0.4-1.0$ , 1 раз и затем хлороформ-гексан, 6:1, 4 раза,  $R_f = 0.5$ ) и

получали бетаин **169**, 0.018 г (29%), красные кристаллы. Темно-бардовые кристаллы для РСА были выращены из смеси хлористый метилен/серный эфир/гексан (1:10:4), т. пл. 248.2 °С с разложением. Найдено, %: 75.72; Н 4.64; F 3.33; N 4.94.  $C_{36}H_{26}FN_2O_2P$ . Вычислено, %: С 76.05; Н 4.61; F 3.34; N 4.93. Найдено  $[M]^+$  568.1713.  $C_{36}H_{26}FN_2O_2P$ . Вычислено М 568.1710.

**[4-Фтор-2-оксидо-3,6-диоксо-5-(фениламино)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум 170.** К раствору фторанила **134** (0.020 г, 0.11 ммоль) в безводном бензоле (0.4 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.029 г, 0.11 ммоль) в безводном бензоле (0.4 мл). Через 1 ч наблюдали выпадение зеленого осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  фракции раствора в атмосфере аргона. Затем при перемешивании быстро прибавляли к фракции раствора 2-кратный избыток анилина **168** (0.021 г, 0.22 ммоль) в безводном бензоле (0.6 мл), перемешивали 1 ч и записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  полученной реакционной смеси (Схема 39). Растворитель удаляли отгонкой, остаток очищали с помощью ТСХ (хлористый метилен,  $R_f = 0.1$ , 1 раз, и затем ацетон–гексан, 1:2, 2 раза,  $R_f = 0.2$ ) и выделили смесь  $P(O)Ph_3$  **110** и бетаина **170** в соотношении (1:1). После двухкратного переосаждения полученной фракции из смеси хлористый метилен/серный эфир (1:8), получили 0.015 г (27%), красного маслянистого соединения **170**. Красные кристаллы для РСА были выращены из смеси хлороформ/гексан (1:20), т. пл. 268.2 °С с разложением. Найдено, %: 72.80; Н 4.25; F 3.82; N 3.03.  $C_{30}H_{21}FNO_3P$ . Вычислено, %: С 73.02; Н 4.29; F 3.85; N 2.84. Найдено  $[M]^+$  493.1241.  $C_{30}H_{21}FNO_3P$ . Вычислено М 493.1238.

**Взаимодействие хинона 134 с  $PPh_3$  102 в безводных эфирах (серный эфир, ТГФ, диоксан).** К раствору фторанила **134** (0.020 г, 0.11 ммоль) в безводном эфире (1–2 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.029 г, 0.11 ммоль) в безводном эфире (0.4–1 мл). Через 30 мин наблюдали выпадение

осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора в атмосфере аргона.

**{4-Фтор-2-оксидо-5-оксо-3-[(4-феноксифенил)амино]-6-(фенилимино)-циклогекса-1,3-диен-1-ил}трифенилфосфаниум 173** и **{4-фтор-2-оксидо-3,6-диоксо-5-[(4-феноксифенил)-амино]циклогекса-1,4-диен-1-ил}трифенилфосфаниум 174**. К раствору фторанила **134** (0.500 г, 2.78 ммоль) в безводном диоксане (2.0 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона в сухой камере при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.728 г, 2.78 ммоль) в безводном диоксане (1.0 мл). Через 1 ч наблюдали выпадение зеленого осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора в атмосфере сухого аргона. Затем при перемешивании порционно прибавляли к фракции раствора анилин **168** (0.056 г, 0.60 ммоль) в безводном диоксане (0.3 мл). Через 1 ч быстро прибавляли раствор 4-феноксианилина **172** (0.500 г, 2.70 ммоль) в безводном диоксане (5 мл). Через 1 ч записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  полученной реакционной смеси (Схема 40). Растворитель удаляли отгонкой, остаток очищали с помощью ТСХ (этилацетат,  $R_f = 0.8\text{--}1.0$ , 1 раз и затем хлористый метилен–гексан, 1:1, 1 раз) и получали смесь  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** и бетаина **174** в соотношении (1:9) ( $R_f = 0.4$ ) и бетаин **173** ( $R_f = 0.9$ ), красное маслянистое соединение.

Бетаин **173** ( $R_f = 0.9$ ), 0.336 г (18%), красные кристаллы, т. пл. 148.6 °С с разложением. Найдено, %: С 76.10; Н 5.00; N 4.29.  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{FN}_2\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 76.35; Н 4.58; N 4.24. Найдено  $[\text{M}]^+$  660.1986.  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{FN}_2\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено М 660.1973.

Бетаин **174** получили после переосаждения полученной фракции ( $R_f = 0.4$ ) из смеси хлороформ/серный эфир (1:4), 0.417 г (26%), красное маслянистое соединение. Красные кристаллы для РСА были выращены из смеси ацетон/гексан (1:3), т. пл. 331.8 °С с разложением. Найдено, %: С 74.11; Н 4.20; F 3.26; N 2.36; P 5.60.  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{FNO}_4\text{P}$ . Вычислено, %: С 73.84; Н 4.30; F 3.24; N 2.39; P 5.29. Найдено  $[\text{M}]^+$  585.1498.  $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{FNO}_4\text{P}$ . Вычислено М 585.1500.

**[2,4-Диоксидо-3,6-диоксо-5-(трифенилфосфаниумил)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум 175.**

**Вариант А:** К раствору фторанила **134** (0.050 г, 0.28 ммоль) в воде (0.5 мл) и диоксане (1 мл) при комнатной температуре при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.146 г, 0.56 ммоль) в диоксане (1 мл). Через 30 мин добавляли еще раствор трифенилфосфана **102** (0.073 г, 0.28 ммоль) в диоксане (1 мл). Через 24 ч добавляли воду (~3 мл), осадок отделяли на центрифуге, промывали водой (2×1 мл), сушили на воздухе и очищали методом бумажной хроматографии, элюируя последовательно хлороформом ( $R_f = 0.1$ , 5 раз), затем ацетоном ( $R_f = 0.1$ , 5 раз). После повторной хроматографии в тех же условиях, очищали переосаждением из смеси хлороформ/гексан (1:4). Получили 0.098 г (53%), ярко-оранжевых кристаллов соединения **175** в виде комплекса с хлороформом в соотношении 1:1. ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [74].

**Вариант Б:** К раствору бетаина **159** (0.050 г, 0.12 ммоль) в диоксане (2 мл) при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.078 г, 0.30 ммоль) в диоксане (1 мл) (Схема 41). Через 10 дней добавляли воду (0.2 мл) и перемешивали еще 48 ч. Реакционную смесь экстрагировали хлороформом, растворитель удаляли отгонкой, сухой остаток очищали методом бумажной хроматографии, элюируя ацетоном ( $R_f = 0.1$ , 4 раза). После повторной хроматографии в тех же условиях получили 0.040 г (51%), ярко-оранжевых кристаллов соединения **175**.

**Взаимодействие хинона 134 с ДМСО.** Готовили раствор хинона **134** (0.010 г, 0.06 ммоль) в ДМСО (0.5 мл) и записывали спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (Схема 42).

**Трифенил[2,4,6-триоксидо-3,5-бис(трифенилфосфаниумил)фенил]-фосфаниум 178.** Смесь фторанила **134** (0.050 г, 0.28 ммоль), трифенилфосфана **102** (0.437 г, 1.67 ммоль) и ДМСО (5 мл) перемешивали в токе аргона при комнатной температуре (Схема 42). Через 12 дней добавляли воду (0.4 мл) и перемешивали еще 48 ч. Реакционную смесь осаждали водой (~20 мл), осадок отделяли на центрифуге, промывали водой (2×10 мл) и сушили на воздухе.

Осадок очищали методом бумажной хроматографии (хлороформ–гексан, 1:2,  $R_f = 0.8–1.0$ , 2 раза, а затем серным эфиром,  $R_f = 0.1–0.2$ , 3 раза). Получили 0.053 г (21%), оранжевых кристаллов известного соединения **178** в виде комплекса с хлороформом в соотношении 1:1. ЯМР данные соответствуют приведенным ранее в [74].

**Взаимодействие хинона 134 с  $PPh_3$  102 в ДМСО.** К раствору фторанила **134** (0.020 г, 0.11 ммоль) в ДМСО (0.32 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании, порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.029 г, 0.11 ммоль) в ДМСО (0.36 мл). Через 1 ч реакционную смесь осаждали водой (~30 мл), осадок отделяли на центрифуге, промывали водой (2×5 мл) и сушили на воздухе. Записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  полученного осадка в хлороформе (Схема 42).

**Взаимодействие хинона 134 с метанолом.** Готовили растворы различной концентрации (0.12–1.04 М) хинона **134** в метаноле и периодически записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  (Схема 43).

**Взаимодействие хинона 134 с  $PPh_3$  102 в метаноле.** К раствору фторанила **134** (0.020 г, 0.11 ммоль) в метаноле (0.32 мл) при комнатной температуре при перемешивании быстро прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.029 г, 0.11 ммоль) в метаноле (1.0 мл). Через 1 ч записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  полученной реакционной смеси (Схема 43).

**(4-Фтор-5-метокси-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум 181.**

**Вариант А:** К раствору фторанила **134** (0.050 г, 0.28 ммоль) в метаноле (0.8 мл) при комнатной температуре при перемешивании быстро прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.073 г, 0.28 ммоль) в метаноле (3.2 мл). Через 72 ч выпавший осадок отделяли на центрифуге и сушили на воздухе. Получили 0.059 г (49%), ярко-оранжевых кристаллов соединения **181**. Кристаллы для РСА были выращены из хлороформа, т. пл. 255.7 °С. Найдено, %: С 69.29; Н 4.44.  $C_{25}H_{18}FO_4P$ . Вычислено, %: С 69.45; Н 4.20. Найдено  $[M]^+$  432.0928.  $C_{25}H_{18}FO_4P$ . Вычислено М 432.0921.

**Вариант Б:** К раствору бетаина **159** (0.036 г, 0.09 ммоль) в метаноле (1.5 мл) при перемешивании быстро прибавляли раствор пиридина **201** (0.007 г, 0.09 ммоль) в метаноле (0.7 мл) (Схема 49). Через 96 ч растворитель удаляли отгонкой, сухой остаток очищали методом бумажной хроматографии, элюируя последовательно сначала бензолом ( $R_f = 0.9$ , 1 раз), а затем гексаном ( $R_f = 0.1$ , 2 раза). После повторной хроматографии на силикогеле (этанол,  $R_f = 0.9$ , 1 раз) получили 0.030 г (80%), ярко-оранжевых кристаллов соединения **181**.

**(5-Хлор-4-фтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум 187**

**Вариант А:** К раствору 2-хлор-3,5,6-трифтор-1,4-бензохинона (**135**) (0.300 г, 1.53 ммоль) в безводном бензоле (3.0 мл) при комнатной температуре в атмосфере сухого аргона при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.400 г, 1.53 ммоль) в безводном бензоле (1 мл). Через 30 мин наблюдали выпадение коричневого осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора в атмосфере сухого аргона (Схема 45). Через 48 ч фракцию раствора повторно записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Растворитель удаляли отгонкой, остаток очищали с помощью ТСХ (хлороформ,  $R_f = 0.3$ , 2 раза) и получали бетаин **187**, 0.021 г (3%), оранжевое маслянистое соединение.

**Вариант Б:** К раствору 2-хлор-3,5,6-трифтор-1,4-бензохинона (**135**) (0.500 г, 2.54 ммоль) в безводном диоксане (1.5 мл) при комнатной температуре в сухой камере при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.667 г, 2.54 ммоль) в безводном диоксане (1 мл). Через 1 ч наблюдали выпадение желтого осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора в атмосфере сухого аргона. Через 96 ч повторно записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора (Схема 45). Растворитель удаляли отгонкой, остаток очищали с помощью ТСХ (хлороформ,  $R_f = 0.3$ , 2 раза) и получали бетаин **187**, 1.240 г (14%), оранжевое маслянистое соединение. Кристаллы для РСА были выращены из смеси ацетон/гексан (1:5); кристаллы, разлагающиеся при нагревании без

плавления. Найдено, %: С 66.21; Н 3.46; Cl 8.00; F 4.34; Р 7.00.  $C_{24}H_{15}ClFO_3P$ . Вычислено, %: С 65.99; Н 3.46; Cl 8.12; F 4.35; Р 7.09. Найдено  $[M]^+$  436.0421.  $C_{24}H_{15}ClFO_3P$ . Вычислено М 436.0426.

**(4-Фтор-5-метил-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)трифенилфосфаниум 191** и **[4-фтор-3-гидрокси-5-метил-2-оксидо-6-оксо-3-(2-оксопропил)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум 193**. К раствору хинона **136** (0.400 г, 2.27 ммоль) в безводном диоксане (1.5 мл) при комнатной температуре в сухой камере при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.596 г, 2.27 ммоль) в безводном диоксане (1 мл). Через 1 ч наблюдали выпадение черного осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  фракции раствора в атмосфере сухого аргона. Через 24 ч повторно записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  фракции раствора (Схема 46). Растворитель удаляли отгонкой, первую часть сухого остатка очищали с помощью ТСХ (ацетон–гексан, 1:1,  $R_f = 0.5$ , 1 раз) и получали смесь бетаинов **191** и **193** в соотношении 1:1. После повторной хроматографии (этилацетат, 1 раз) получали:

Бетаин **191** ( $R_f = 0.8$ ), 0.087 г (9%), оранжевое маслянистое соединение. Кристаллы для РСА были выращены из смеси ацетон/гексан (1:4), т. пл. 173.8 °С с разложением. Найдено, %: С 72.33; Н 4.36; F 4.76.  $C_{25}H_{18}FO_3P$ . Вычислено, %: С 72.11; Н 4.36; F 4.56. Найдено  $[M]^+$  416.0969.  $C_{25}H_{18}FO_3P$ . Вычислено М 416.0972.

Бетаин **193** ( $R_f = 0.6$ ), 0.099 г (9%), желтое маслянистое соединение. Кристаллы для РСА были выращены из смеси ацетон/гексан (1:4), т. пл. 172.4–174.1 °С. Найдено, %: С 71.39; Н 5.08.  $C_{28}H_{24}FO_4P$ . Вычислено, %: С 70.88; Н 5.10. Найдено  $[M]^+$  474.1388.  $C_{28}H_{24}FO_4P$ . Вычислено М 474.1391.

После двойной хроматографирования второй части сухого остатка с помощью ТСХ (хлороформ,  $R_f = 0.1$ , 1 раз) получали бетаин **191**, 0.047 г (5%). Общий выход бетаина **191** составил 0.134 г (14%).

**[4-Метокси-2-оксидо-5-оксо-3-(фениламино)-6-(фенилимино)циклогекса-1,3-диен-1-ил]трифенилфосфаниум 197** и **[4-метокси-2-оксидо-3,6-диоксо-5-(фениламино)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум 198**. К раствору

хинона **137** (0.275 г, 1.43 ммоль) в безводном бензоле (4.0 мл) при комнатной температуре в сухой камере при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.375 г, 1.43 ммоль) в безводном бензоле (1 мл). Через 1 ч наблюдали выпадение черного осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора. Затем в атмосфере аргона при перемешивании быстро прибавляли к фракции раствора 3-кратный избыток анилина **168** (0.400 г, 4.29 ммоль) в бензоле (1.0 мл). Через 1 ч записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  полученной реакционной смеси (Схема 48). Растворитель удаляли отгонкой, сухой остаток очищали с помощью ТСХ (хлороформ, 3 раза):

Получали бетаин **197** ( $R_f = 0.4$ ), 0.354 г (43%), красное маслянистое соединение. Кристаллы для РСА были выращены из смеси хлороформ/серный эфир/гексан (1:2:1), т. пл. 251.6 °С с разложением. Найдено, %: С 76.65; Н 4.69; N 4.84; Р 5.40.  $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С 76.54; Н 5.03; N 4.82; Р 5.33. Найдено  $[\text{M}]^+$  580.1903.  $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено М 580.1910.

Получали смесь ( $R_f = 0.1$ )  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_3$  **110** и бетаина **198** в соотношении (1:9). Бетаин **198** получали повторной хроматографией (ацетон–гексан, 2:1,  $R_f = 0.4$ , 1 раз), 0.052 г (7%), красное маслянистое соединение. Кристаллы для РСА были выращены из смеси ацетон/гексан (1:3), т. пл. 210.2 °С с разложением. Найдено  $[\text{M}]^+$  505.1440.  $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{P}$ . Вычислено М 505.1438.

**[4-Метокси-2-оксидо-3,6-диоксо-5-(фениламино)циклогекса-1,4-диен-1-ил]трифенилфосфаниум 198.** К раствору хинона **137** (0.500 г, 2.60 ммоль) в безводном диоксане (2.0 мл) при комнатной температуре в сухой камере при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.683 г, 2.60 ммоль) в безводном диоксане (1 мл). Через 1 ч наблюдали выпадение черного осадка. Полученную реакционную смесь отфуговывали и записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора в атмосфере сухого аргона (Схема 47). Через 24 ч повторно записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  фракции раствора (Схема 47). Затем в атмосфере аргона при перемешивании быстро прибавляли к фракции раствора избыток анилина **168** (0.102 г, 1.10 ммоль) в хлороформе (6.0 мл). Через

1 ч записывали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  полученной реакционной смеси. Растворитель удаляли отгонкой, сухой остаток очищали с помощью ТСХ (ацетон–гексан, 2:1,  $R_f = 0.4$ ). После повторной хроматографии в тех же условиях получали бетаин **198**, 0.073 г (6%), красное маслянистое соединение.

**{5[(2-Этокси-2-оксоэтил)амино]-4-фтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}трифенилфосфаниум 200.** К раствору соединения **159** (0.050 г, 0.12 ммоль) в диоксане (2 мл) при перемешивании прибавляли раствор гидрохлорида этил 2-аминоацетата **199** (0.020 г, 0.14 ммоль) и гидроксида калия (0.008 г, 0.14 ммоль) в воде (0.2 мл) и диоксане (1 мл). Через 24 ч добавляли воду (~3 мл), выпавший осадок отделяли на центрифуге, промывали водой (1×1 мл) и сушили в вакууме (6.5 мм рт.ст.). Получили 0.053 г (89%), оранжевого маслянистого соединения **200**, т. пл. 177.7 °С. Найдено  $[\text{M}-2\text{H}]^+$  501.1128.  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{FNO}_5\text{P}$ . Вычислено  $[\text{M}-2\text{H}]$  501.1136.

**1-[2,5-Диоксидо-3,6-диоксо-4-(трифенилфосфаниумил)циклогекса-1,4-диен-1-ил]-1 $\lambda^5$ -пиридин-1-илиум 202.**

**Вариант А:** К раствору соединения **159** (0.052 г, 0.12 ммоль) в воде (0.1 мл) и диоксане (1 мл) при перемешивании порционно прибавляли раствор пиридина **201** (0.010 г, 0.13 ммоль) в диоксане (1 мл). Через 24 ч добавляли пиридин (0.005 г, 0.06 ммоль) в диоксане (0.25 мл) и перемешивали еще 24 ч при комнатной температуре (Схема 49). Растворители отгоняли, твердый остаток очищали методом ТСХ (этанол). После повторной хроматографии в тех же условиях получили 0.013 г (22%), желтого маслянистого соединения **202**. Найдено  $[\text{M}]^+$  477.1175.  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}$ . Вычислено  $\text{M}$  477.1125.

**Вариант Б:** К раствору соединения **159** (0.040 г, 0.09 ммоль) в диоксане (2 мл) при перемешивании в атмосфере аргона прибавляли раствор пиридина **201** (0.014 г, 0.17 ммоль) в диоксане (0.2 мл). Через 7 дней добавляли воду (~0.2 мл) и перемешивали еще 48 ч при комнатной температуре. Растворители отгоняли, твердый остаток очищали методом ТСХ (этанол). Получили 0.028 г (68%), желтого маслянистого соединения **202**.

**Этил 2-[(2,4,5-трифтор-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил)амино]-этилацетат 204.** К раствору фторанила **134** (0.250 г, 1.39 ммоль) в диоксане (2 мл) при перемешивании прибавляли раствор гидрохлорида этил 2-аминоацетата **199** (0.194 г, 1.39 ммоль) и гидроксида калия (0.078 г, 1.39 ммоль) в воде (1 мл) и диоксане (3 мл). Через 2 ч выпавший осадок отделяли на центрифуге, промывали серным эфиром (2×1 мл) и водой (2×2 мл). Эфирный и водный растворы объединяли с диоксановым, растворители отгоняли, твердый остаток очищали методом ТСХ (целлюлоза, элюировали этилацетатом, затем серным эфиром). После кристаллизации из бензола получили 0.077 г (21%), ярко-фиолетовых кристаллов амина **204**. Найдено  $[M]^+$  263.0398.  $C_{10}H_8F_3NO_4$ . Вычислено  $[M]$  263.0399.

**{4[(2-Этокси-2-оксоэтил)амино]-5-фтор-2-оксидо-3,6-диоксоциклогекса-1,4-диен-1-ил}трифенилфосфаниум 205.** К раствору соединения **204** (0.037 г, 0.14 ммоль) в бензоле (1.7 мл) при комнатной температуре при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.055 г, 0.21 ммоль) в бензоле (1.5 мл). Через 1 ч добавляли воду (0.2 мл) и перемешивали еще 72 ч (Схема 51). Выпавший осадок отделяли на центрифуге и промывали бензолом (3×0.5 мл). Раствор и промывные фракции объединяли, растворители отгоняли, твердый остаток очищали методом бумажной хроматографии, элюируя последовательно серным эфиром (4 раза), затем смесью серный эфир–гексан = 1:1 (4 раза). После повторной хроматографии в тех же условиях получили 0.015 г (22%), красных кристаллов бетаина **205**, т. пл. 177.7 °С. Найдено, %: С 66.58; Н 5.10; N 3.23.  $C_{28}H_{23}FNO_5P$ . Вычислено, %: С 66.80; Н 4.60; N 2.78. Найдено  $[M-H]^+$  503.1281.  $C_{28}H_{23}FNO_5P$ . Вычислено  $[M-H]$  503.1292.

**Трифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтален-2-ил)фосфаниум 206.**

**Вариант А:** Смесь хинона **132** (0.043 г, 0.16 ммоль), трифенилфосфана **102** (0.05 г, 0.16 ммоль) и метанола (0.75 мл) перемешивали 48 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре. Осадок отделяли на центрифуге, промывали метанолом (2×0.5 мл) и сушили в вакууме (0.05 мм рт.ст.). Получили хинон **206**,

0.048 г (53%). После упаривания растворителя и кристаллизации сухого остатка из этанола получили еще 0.03 г продукта. Общий выход составил 0.082 г (90%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 228–230 °С. Найдено, %: С 66.38; Н 2.77; F 14.78; Р 6.10.  $C_{28}H_{15}F_4O_3P$ . Вычислено, %: С 66.41; Н 2.99; F 15.01; Р 6.12. Найдено  $[M]^+$  506.0685.  $C_{28}H_{15}F_4O_3P$ . Вычислено М 506.069.

**Вариант Б:** Смесь хинона **133** (0.09 г, 0.37 ммоль), трифенилфосфана **102** (0.10 г, 0.37 ммоль) и метанола (1.5 мл) выдерживали при перемешивании 2 недели в атмосфере аргона при комнатной температуре, периодически записывая спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  (Схема 56). Затем отгонкой метанола концентрировали раствор до объема 0.5 мл, выпавший осадок отделяли на центрифуге и методом ТСХ (серный эфир) выделили 0.033 г (18%), ярко-желтые кристаллы хинона **206**.

**Взаимодействие хинона 132 с  $PPh_3$  102 в бензоле и фиксирование образования бетаина 207.** К раствору хинона **132** (0.050 г, 0.19 ммоль) в безводном бензоле (4 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.049 г, 0.19 ммоль) в безводном бензоле (2.0 мл). Через 1 ч записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  полученной реакционной смеси в атмосфере аргона (Схемы 52 и 53): Спектр ЯМР  $^{19}F$  ( $C_6D_6 + C_6H_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 85.3 [уш. с, 2F,  $CF_2$ -группа], 24.1 и 23.7 [д.д.д, 1F,  $^3J_{FF} \sim 20$ ,  $^4J_{FF} \sim 10$ ,  $^5J_{FF} \sim 13$ ,  $F^{5,8}$ ], 18.0 и 11.9 [д.т, 1F,  $^3J_{FF} \sim 20$ ,  $^4J_{FF} \sim 10$ ,  $F^{6,7}$ ]. Спектр ЯМР  $^{31}P\{^1H\}$  ( $C_6D_6 + C_6H_6$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 16.8 (с).

**Трифенил[5,6,7,8-тетрафтор-1-оксидо-4-оксо-3-(фенилимино)-3,4-дигидронафтален-2-ил]фосфаниум 211.** К раствору хинона **132** (0.500 г, 1.88 ммоль) в безводном бензоле (20 мл) при комнатной температуре в атмосфере аргона при перемешивании порционно прибавляли раствор трифенилфосфана **102** (0.493 г, 1.88 ммоль) в безводном бензоле (1.0 мл). Через 30 мин наблюдали изменение окраски реакционной смеси с оранжевой на зеленую. Записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  полученной реакционной смеси в атмосфере аргона. Затем при перемешивании порционно прибавляли к ней анилин **168** (0.184 г, 1.98 ммоль). Через 30 мин записывали спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  полученной реакционной смеси в атмосфере аргона (Схема 53). Растворитель удаляли

отгонкой, остаток очищали с помощью ТСХ (хлороформ–гексан, 6:1, 1 раз,  $R_f = 0.4$ ). После повторной хроматографии в тех же условиях получали 0.394 г (36%), черные кристаллы бетаина **211**, т. пл. 281.4 °С с разложением. Кристаллы для РСА были выращены из смеси хлороформ/гексан (1:4). Найдено, %: С 70.47; Н 3.51; N 2.49.  $C_{34}H_{20}F_4NO_2P$ . Вычислено, %: С 70.23; Н 3.47; N 2.41. Найдено  $[M]^+$  581.1156.  $C_{34}H_{20}F_4NO_2P$ . Вычислено М 581.1162.

**(2,5-Дифторфенил)дифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтаден-2-ил)фосфаниум 212.** Смесь хинона **132** (0.076 г, 0,29 ммоль), (2,5-дифторфенил)дифенилфосфана **148** (0.085 г, 0.29 ммоль) и метанола (1.3 мл) перемешивали 48 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре (Схема 54). Выпавший осадок отделяли на центрифуге, промывали метанолом (2×0.2 мл) и сушили в вакууме (0.05 мм рт.ст.). Выход 0.096 г (62 %), ярко-желтые кристаллы бетаина **212**, разлагающиеся при нагревании без плавления. Найдено, %: С 61.89; Н 2.32.  $C_{28}H_{13}F_6O_3P$ . Вычислено, %: С 62.01; Н 2.42. Найдено  $[M]^+$  542.0490.  $C_{28}H_{13}F_6O_3P$ . Вычислено М 542.0501.

**Метилдифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтаден-2-ил)фосфаниум 214.** Смесь хинона **132** (0.100 г, 0.38 ммоль), дифенилметилфосфана **213** (0.075 г, 0.38 ммоль) и метанола (1.5 мл) перемешивали 48 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре (Схема 54). Растворитель удаляли отгонкой, остаток кристаллизовали из этанола (1 мл) и с помощью ТСХ (хлороформ) выделили 0.05 г (30%), ярко-желтые кристаллы бетаина **214**, т. пл. 178.6 °С. Найдено  $[M]^+$  444.0535.  $C_{23}F_4H_{13}O_3P$ . Вычислено М 444.0533.

**(3,5-Дифторфенил)(метил)фенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтаден-2-ил)фосфаниум 215.** Смесь хинона **132** (0.158 г, 0.59 ммоль), (3,5-дифторфенил)(метил)фенилфосфана **144** (0.140 г, 0.59 ммоль) и метанола (2.6 мл) перемешивали 72 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре (Схема 54). Выпавший осадок отделяли на центрифуге, промывали метанолом (2×0.5 мл) и сушили на воздухе. Получили бетаин **215**, 0.037 г (13%), желтые кристаллы, т. пл. 195–197 °С. После упаривания растворителя и

кристаллизации сухого остатка из метанола получили еще 0.070 г продукта. Общий выход составил 0.107 г (38%). Найдено, %: С 57.58; Н 2.52; F 23.78; Р 6.30.  $C_{23}H_{11}F_6O_3P$ . Вычислено, %: С 57.52; Н 2.31; F 23.73; Р 6.45. Найдено  $[M]^+$  480.0346.  $C_{23}H_{11}F_6O_3P$ . Вычислено М 480.0345.

**(2,5-Дифторфенил)(метил)фенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтален-2-ил)фосфаниум 219.** Смесь хинона **132** (0.088 г, 0.33 ммоль), (2,5-дифторфенил)метилфенилфосфана **145** (0.078 г, 0.33 ммоль) и ДМСО (1 мл) перемешивали 7 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре. По данным ЯМР  $^{19}F$  и  $^{31}P\{^1H\}$  видели, что реакционная смесь, содержит исходный хинон **132** (Схема 55). Добавили еще (2,5-дифторфенил)метилфенилфосфана **145** (0.016 г, 0.07 ммоль) в ДМСО (1 мл) и перемешивали 1 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре. Затем добавляли воду (~8 мл), осадок отделяли на центрифуге, промывали водой (2×8 мл) и сушили на воздухе. После кристаллизации сухого остатка из метанола получили 0.107 г (67 %), желтые кристаллы бетаина **219**, т. пл. 213–215 °С. Найдено, %: С 57.47; Н 2.57; F 23.77; Р 6.38.  $C_{23}H_{11}F_6O_3P$ . Вычислено, %: С 57.52; Н 2.31; F 23.73; Р 6.45. Найдено  $[M]^+$  480.0353.  $C_{23}H_{11}F_6O_3P$ . Вычислено М 480.0345.

**(3,5-Дифторфенил)дифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтален-2-ил)фосфаниум 220.** Смесь хинона **132** (0.06 г, 0,23 ммоль), (3,5-дифторфенил)дифенилфосфана **149** (0.087 г, 0.27 ммоль) и ДМСО (1.6 мл) перемешивали 1 ч в атмосфере аргона при комнатной температуре (Схема 55). Добавляли воду (~8 мл), осадок отделяли на центрифуге, промывали водой (2×8 мл) и сушили на воздухе. После кристаллизации сухого остатка из метанола получили 0.07 г (57 %), желтые кристаллы бетаина **220**, т. пл. 231–233 °С. Найдено, %: С 62.36; Н 2.68; F 20.83; Р 5.75.  $C_{28}H_{13}F_6O_3P$ . Вычислено, %: С 62.01; Н 2.42; F 21.02; Р 5.71. Найдено  $[M]^+$  542.0494.  $C_{28}H_{13}F_6O_3P$ . Вычислено М 542.0501.

**(6,11-Дифтор-9-оксидо-7,10-дигидро-5,12-диоксатетрацен-8-ил)трифенилфосфаниум 226, (11,12-дифтор-2-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидро-5,10-диоксатетрацен-3-ил)трифенилфосфаниум 227 и (11,12-дифтор-3-оксидо-1,4-**

**диоксо-1,4-дигидро-5,10-диоксатетрацен-2-ил)трифенилфосфаниум 228.**

Смесь бетаина **206** (0.05 г, 0.10 ммоль), пирокатехина **225** (0.011 г, 0.10 ммоль), карбоната калия (0.028 г, 0.20 ммоль) и ДМСО (1.5 мл) перемешивали 6 ч при комнатной температуре, периодически записывая спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Схема 57). Добавляли воду (~3 мл), осадок отделяли на центрифуге, промывали водой (2×0.5 мл) и сушили на воздухе. Методом ТСХ (хлороформ–хлористый метилен, 1:1) выделили:

Соединение **226**, 0.048 г (83%), ярко-желтые кристаллы, разлагающиеся при нагревании без плавления. Найдено  $[\text{M}+\text{H}]^+$  577.1310.  $\text{C}_{34}\text{F}_2\text{H}_{19}\text{O}_5\text{P}$ . Вычислено  $[\text{M}+\text{H}]$  577.1011.

Соединения **227** и **228**, выход каждого составил по 0.002 г (3%), ярко-желтые кристаллы. Характеристики спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  этих изомеров близки и не позволяют в настоящее время сделать конкретные отнесения (см. таблицу 7).

## Выводы

1. Впервые на примере взаимодействия полифторированных бензолов с дифенил(триметилсилил)фосфаном и метил(фенил)триметилсилилфосфаном, а также 1,2,4-трифторбензола с дифенилфосфидом лития показана возможность нуклеофильного замещения атома фтора на дифенил- и метил(фенил)фосфановую группы с получением полифторированных арилфосфанов.

2. В результате конкурентного фосфанодефторирования изомерных трифторбензолов действием метилфенил- и дифенил(триметилсилил)фосфана в бензоле впервые выявлены субстратная и позиционная селективности, указывающие на реализацию одностадийного механизма  $A_ND_N$ , что также подтверждается данными квантово-химических расчетов в газовой фазе и в бензоле.

3. Установлено, что при взаимодействии фторанила и его производных с трифенилфосфаном в различных растворителях наряду с восстановлением хинона протекает фосфанодефторирование, сопровождаемое заменой соседнего атома фтора на ионизированную оксигруппу с образованием фосфобетаинов. Доля фосфанодефторирования фторанила в конкуренции с восстановлением возрастает с увеличением полярности среды. В метаноле продукты фосфанодефторирования претерпевают дальнейшее метоксидефторирование. Впервые установлено, что образование фосфобетаинов протекает через промежуточное возникновение внутренней соли, содержащей в геминальном узле два атома фтора.

4. Показано, что фосфанодефторирование гекса- и пентафтор-1,4-нафтохинонов при действии трифенилфосфана в метаноле осуществляется по хинонному фрагменту с образованием преимущественно трифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтален-2-ил)фосфаниума.

Аналогично под действием фторированных трифенил- и метилдифенилфосфанов в метаноле или ДМСО протекает фосфанодефторирование гексафтор-1,4-нафтохинона с образованием соответствующих фенилфосфоний бетаинов.

5. На примере взаимодействия азот- и кислород-центрированных нуклеофилов со фторированными фосфобетаинами впервые показана возможность нуклеофильных модификаций последних с сохранением бетаинового фрагмента. При использовании пиридина в качестве нуклеофила продуктом реакции является бис-бетаин, содержащий пиридиновый и фосфониевый фрагменты. Установлено, что при взаимодействии пирокатехина с трифенил(5,6,7,8-тетрафтор-3-оксидо-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтален-2-ил)фосфаниумом реализуется гетероциклизация с преимущественным образованием фторированного 6,7-(бензодиоксино)-1,4-нафтохинона.

6. В ИХБФМ СО РАН было показано, что фосфорсодержащие производные 1,4-нафтохинона подавляют рост раковых клеток множественной миеломы (RPMI 6228) и аденокарциномы (MCF-7) человека при концентрациях в 2–4 раза более низких, по сравнению с нормальными клетками фибробластов мыши (LMTK) и хомяка (AG 17). Таким образом, фосфорсодержащие фторированные производные 1,4-нафтохинона способны выступать в качестве эффективных ингибиторов роста раковых клеток, что показывает перспективность поиска антираковых препаратов в ряду этих соединений.

### Список цитируемой литературы

- 
- [1] Sunassee S.N., Davies-Coleman M.T. Cytotoxic and antioxidant marine prenylated quinones and hydroquinones. // *Nat. Prod. Rep.* – 2012. – V. 29. – N 5. – P. 513–535.
- [2] Abraham I., Joshi R., Pardasani P., Pardasani R.T. Recent Advances in 1,4-Benzoquinone Chemistry. // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2011. – V. 22. – N 3. – P. 385–421.
- [3] Yusufi M., Banerjee S., Mohammad M., Khatal S., Swamy K.V., Khan E.M., Aboukameel A., Sarkar F.H., Padhye S. Synthesis, characterization and anti-tumor activity of novel thymoquinone analogs against pancreatic cancer. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – V. 23. – P. 3101–3104.
- [4] Тэйлор К.М., Смит Р. Направленно вводимые в митохондрии производные убихинона в качестве антиоксидантов для снижения окислительного стресса, фармацевтическая композиция, способ получения, способ лечения. Пат. Россия 2487880. – 2004.
- [5] Smith R.A.J., Murphy M.P. Animal and human studies with the mitochondria-targeted antioxidant MitoQ. // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* – 2010. – V. 1201. – P. 96–103.
- [6] Long T.E., Lu X., Galizzi M., Docampo R., Gut J., Rosenthal P.J. Phosphonium lipocations as antiparasitic agents. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2012. – V. 22. – P. 2976–2979.
- [7] Prescott B. Potential antimalarial agents. Derivatives of 2-chloro-1,4-naphthoquinone. // *J. Med. Chem.* – 1969. – V. 12. – P. 181–184.
- [8] Shearer M.J.; Newman P. Metabolism and cell biology of vitamin K. // *Thrombosis and Haemostasis*. – 2008. – V. 100. – P. 530–547.
- [9] Lu X., Altharawi A., Gut J., Rosenthal P.J., Long T.E. 1,4-Naphthoquinone Cations as Antiplasmodial Agents: Hydroxy-, Acyloxy-, and Alkoxy-Substituted Analogues. // *Med. Chem. Lett.* – 2012. – V. 3. – P. 1029–1033.
- [10] Lin T.-S., Zhu L.Y., Xu S.P., Divo A.A., Sartorelli A.C. Synthesis and antimalarial activity of 2-aziridiny- and 2,3-bis(aziridiny)-1,4-naphthoquinonyl sulfonate and acylate derivatives. // *J. Med. Chem.* – 1991. – V. 34. – P. 1634–1639.

- 
- [11] Hodnett E.M., Wongwiechintana C., Dunn W.J., Marrs P. Substituted 1,4-Naphthoquinones vs. the Ascitic Sarcoma 180 of Mice. // J. Med. Chem. – 1983. – V. 26. – P. 570–574.
- [12] Corral J.M.M., Castro M.A., Oliveira A.B., Gualberto S.A., Cuevas C., Feliciano A.S. New cytotoxic furoquinones obtained from terpenyl-1,4-naphthoquinones and 1,4-anthracenediones. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – V. 14. – P. 7231–7240.
- [13] Tandon V.K., Maurya H.K., Tripathi A., ShivaKeshava G.B., Shukla P.K., Srivastava P., Panda D. 2,3-Disubstituted-1,4-naphthoquinones, 12*H*-benzo[*b*]phenothiazine-6,11-diones and related compounds: synthesis and biological evaluation as potential antiproliferative and antifungal agents. // Europ. J. Med. Chem. – 2009. – V. 44. – P. 1086–1092.
- [14] Silver R., Holmes H. Synthesis of some 1,4-naphthoquinones and reactions relating to their use in the study of bacterial growth inhibition. // Can. J. Chem. – 1968. – V. 46. – P. 1859–1864.
- [15] Tandon V.K., Maurya H.K., Mishra N.N., Shukla P.K. Micelles catalyzed chemoselective synthesis ‘in water’ and biological evaluation of oxygen containing hetero-1,4-naphthoquinones as potential antifungal agents. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – V. 21. – P. 6398–6403.
- [16] Ham S.W., Choe J.-I., Wang M.-F., Peyregne V., Carr B.I. Fluorinated quinoid inhibitor: possible ‘pure’ arylator predicted by the simple theoretical calculation. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2004. – V. 14. – P. 4103–4105.
- [17] Park H., Carr B.I., Li M., Ham S.W. Fluorinated NSC as a Cdc25 inhibitor. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2007. – V. 17. – P. 2351–2354.
- [18] Zakharova O.A., Goryunov L.I., Troshkova N.M., Ovchinnikova L.P., Shteingarts V.D., Nevinsky G.A. Cytotoxicity of new *n*-butylamino and sulfur-containing derivatives of polyfluorinated 1,4-naphthoquinone. // Europ. J. Med. Chem. – 2010. – V. 45. – P. 270–274.
- [19] Zakharova O.A., Goryunov L.I., Troshkova N.M., Ovchinnikova L.P., Shteingarts V.D., Nevinsky G.A. Cytotoxicity of new alkylamino- and phenylamino-containing

polyfluorinated derivatives of 1,4-naphthoquinone. // *Europ. J. Med. Chem.* – 2010. – V. 45. – P. 2321–2326.

[20] Zakharova O.A., Goryunov L.I., Troshkova N.M., Ovchinnikova L.P., Shteingarts V.D., Nevinsky G.A. Cytotoxicity of new polyfluorinated 1,4-naphthoquinones with diverse substituents in the quinone moiety. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2011. – V. 19. – P. 256–260.

[21] Okubo A., Goh Y., Akiyama Y., Hirose H., Nonaka H., Sugawara M. Curing Accelerator, Epoxy Resin Composition, And Semiconductor Device. Пат. США 0258822. – 2006.

[22] Nakamura S. Epoxy resin compositions with good fluidity and electronic parts sealed therewith. Пат. Япония 255131. – 2012.

[23] Pollock C.L., Saunders G.C., Smyth E.C.M.S., Sorokin V.I. Fluoroarylphosphines as ligands. // *J. Fluor. Chem.* – 2008. – V. 129. – N 3. – P. 142–166.

[24] Ara I., Fornies J., Fortuno C., Ibanez S., Martin A., Mastroilli P., Gallo V. Unsymmetrical Platinum (II) Phosphido Derivatives: Oxidation and Reductive Coupling Processes Involving Platinum (III) Complexes as Intermediates. // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N 19. – P. 9069–9080.

[25] Bennett M.A., Mirzadeh N., Priver S.H., Takahashi M., Bhargava S.K. <sup>197</sup>Au Mossbauer Spectroscopic Studies of Cyclometalated Gold Dimers Containing 2-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub> Ligands. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2009. – V. 82. – N 12. – P. 1506–1509.

[26] Wu H.-C., Hamid S.A., Yu J.-Q., Spencer J.B. Possible Origin of Electronic Effects in Rh(I)-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – N 28. – P. 9604–9605.

[27] Bennett M.A., Kar G., Mirzadeh N., Priver S.H., Rae A.D., Wagler J., Willis A.C., Bhargava S.K. Bidentate Chelate Complexes of Palladium (II) with the Carbanion 2-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub> and Their Transformation into Complexes Containing Bridging 2-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>. // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – N 14. – P. 3749–3762.

[28] Naidu K.S., Patil Y.P., Nethaji M., Jagirdar B.R. Synthesis, characterization and reactivity studies of electrophilic ruthenium (II) complexes: a study of H<sub>2</sub> activation and

- labilization. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 2014. – V. 43. – N 35. – P. 13410–13423.
- [29] Кормачев В.В., Васильева Т.В. Фосфорсодержащие промежуточные продукты и красители. IX. Синтезы на основе арилдихлор- и диарилхлорфосфинов. // ЖОХ. – 1988. – Т. 58. – № 4. – С. 770–776.
- [30] Горюнов Л.И., Штейнгарц В.Д., Гробе И. Синтез диметилфосфоротииоильных производных дибензо-*n*-диоксина, феноксазина и феноксатиина. // ЖОрХ. – 2004. – Т. 40. – № 5. – С. 791–792.
- [31] Granoth I., Kalir A., Pelah Z., Bergmann E.D. Studies in the phenoxaphosphine series. // Tetrahedron. – 1970. – V. 26. – N 3. – P. 813–816.
- [32] Levy J.B., Hughes S.V., Esancy M.K. Thermal disproportionation of diphenylphosphine oxide and 10H-phenoxaphosphine 10-oxides. // Phosph., Sulfur, and Silicon and the Relat. Elem. – 1993. – V. 75. – N 1-4. – P. 75–78.
- [33] Tamborski C. Perfluoroalkaryl, -Araryl And -Phenoxyaryl Phosphines. Пат. США 3499041. – 1970.
- [34] Connell J.W., Smith JR.J.G., Hergenrother P.M., Watson K.A., Thompson C.M. Space Environmentally Durable Polyimides And Copolyimides. Пат. США 0045670. – 2003.
- [35] Yang S., Li Z., Liu J. Phosphine-containing aromatic diamine compound, preparation method and application thereof. Пат. Китай 101531678. – 2009.
- [36] Ren X., Giesen D.J. Light-Emitting Device Containing Bis-Phosphineoxide Compound. Пат. США 7419728. – 2008.
- [37] Birchall J.M., Haszeldine R.N., Morley J.O. Polyfluoroarenes. Part XI. Reactions of Tetrafluorophthalonitrile with Nucleophilic Reagents. // J. Chem. Soc. C. – 1970. – N 3. – P. 456–462.
- [38] Sorokin V.I., Nieuwenhuyzen M., Saunders G.C. Chelating phosphines by nucleophilic substitution of fluorine in 3,4,5-trifluorobenzonitrile and tetrafluorophthalonitrile. // Mendeleev Commun. – 2006. – V. 16. – N 3. – P. 171–172.
- [39] Вейц Ю.А., Карлстэдт Н.Б., Чучурюкин А.В., Белецкая И.П. Пентафторпиридин в реакциях нуклеофильного ароматического замещения с

соединениями трехкоординированного фосфора. // ЖОрХ. – 2000. – Т. 36. – № 5. – С. 778–784.

[40] Reis A., Dehe D., Farsadpour S., Munstein I., Sun Y., Thiel W.R. Fluoride catalyzed P-aryl-coupling—a mild approach to functionalized arylphosphines. // New J. Chem. – 2011. – V. 35. – N 11. – P. 2488–2495.

[41] Goryunov L.I., Grobe J., Shteingarts V.D. Compounds  $R_1R_2EMMe_3$  ( $E = P, As; M = Si, Sn$ ) – Convenient and versatile reagents for the synthesis of tertiary (fluoroaryl)phosphanes and -arsanes. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 2008. – V. 73. – N 12. – P. 1612–1622.

[42] Goryunov L.I., Grobe J., Shteingarts V.D., Krebs B., Lindemann A., Wurthwein E.-U., Muck-Lichtenfeld C. Trimethylsilyl- and Trimethylstannyldimethylphosphane – Convenient and Versatile Reagents for the Synthesis of Polyfluoroaryldimethylphosphanes. // Chem. Eur. J. – 2000. – V. 6. – N 24. – P. 4612–4622.

[43] Goryunov L.I., Shteingarts V.D., Grobe J., Krebs B., Triller M.U. Reactions of Polyfluoroarenes with  $Me_nE-MMe_3$  Reagents ( $Me_nE = Me_2As, Me_2P, Me_2N$ , and  $MeS$ ;  $M = Si, Sn$ ): Synthesis of Polyfluoroaryl  $Me_nE$  Compounds. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – V. 628. – N 8. – P. 1770–1779.

[44] Goryunov L.I., Grobe J., Le Van D., Shteingarts V.D., Mews R., Lork E., Wurthwein E.-U. Di- and Trifluorobenzenes in Reactions with  $Me_2EM$  ( $E = P, N; M = SiMe_3, SnMe_3, Li$ ) Reagents: Evidence for a Concerted Mechanism of Aromatic Nucleophilic Substitution. // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – N 6. – P. 1111–1123.

[45] Гробе И., Горюнов Л.И., Штейнгарц В.Д. Синтез 2,6- и 2,3-дифторфенилдиметил(тио)фосфинов. // ЖОрХ. – 2005. – Т. 41. – № 11. – С. 1744–1745.

[46] Sasaki S., Tanabe Y., Yoshifuji M. Syntheses, Structures, and Redox Properties of 1,4-Bis(dimesitylphosphino)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene and the Corresponding Bis(phosphoryl) and Bis(phosphonio) Derivatives. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1999. – V. 72. – N 3. – P. 563–572.

- [47] McFarlane H.C.E., McFarlane W. Polyphosphorus Ligands –V. The synthesis, phosphorus-31 NMR spectra and conformations of the polykis(diphenylphosphino)benzenes  $(\text{Ph}_2\text{P})_n\text{C}_6\text{H}_{6-n}$  ( $n = 1-4$ ). // *Polyhedron*. – 1988. – V. 7. – N 19/20. – P. 1875–1879.
- [48] McFarlane H.C.E., McFarlane W. Synthesis and NMR spectra of derivatives of the *polykis*(diphenylphosphino)benzenes,  $(\text{Ph}_2\text{P})_n\text{C}_6\text{H}_{6-n}$  [ $n = 2$  to 4]. // *Polyhedron*. – 1999. – V. 18. – N 16. – P. 2117–2127.
- [49] Горюнов Л.И., Гробе И., Штейнгарц В.Д., Мевс Р., Вюртвайн Э.-У. Диметилфосфинодегалогенирование пентафторхлорбензола, 2,3- и 2,6-дифторбромбензола действием  $\text{Me}_2\text{PLi}$ . // *ЖОрХ*. – 2009. – Т. 45. – № 12. – С. 1860–1862.
- [50] Bolton R., Sandall J.P.B. Nucleophilic displacement in polyhalogenoaromatic compounds. Part 12. [1] Additivity of fluorine substituent effects in methoxydefluorination. // *J. Fluor. Chem.* – 1982. – V. 21. – N 4. – P. 459–467.
- [51] Brooke G.M. The preparation and properties of polyfluoro aromatic and heteroaromatic compounds. // *J. Fluor. Chem.* – 1997. – V. 86. – N 1. – P. 1–76.
- [52] Rodionov P.P., Furin G.G. Kinetics of Nucleophilic substitution reactions of polyfluoroaromatic compounds. // *J. Fluor. Chem.* – 1990. – V. 47. – N 3. – P. 361–434.
- [53] Goryunov L.I., Grobe J., Shteingarts V.D., Wurthwein E.-U., Mews R. Compounds  $\text{Me}_2\text{E}-\text{MMe}_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{N}$ ;  $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$ ) as Nucleophiles in Reactions with Fluoroarenes: Mechanistic and Synthetic Aspects. // Haifa, Israel, 6–11 September 2009. The XIIth European Symposium on Organic Reactivity (ESOR XII). Program and Abstracts, 2009. – 104 p.
- [54] Кутырев А.А., Москва В.В. Фосфорорганические соединения в реакциях с хинонами. // *Успехи химии*. – 1987. – Т. 56. – № 11. – С. 1798–1831.
- [55] Guo X., Mayr H. Quantification of the Ambident Electrophilicities of Halogen-Substituted Quinones. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N 32. – P. 11499–11512.
- [56] Ramirez F., Dershowitz S. The Structure of Quinone–Donor Adducts. I. The Action of Triphenylphosphine on *p*-Benzoquinone, 2,5-Dichloro-*p*-benzoquinone and

---

Chloranil. // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – N 21. – P. 5614–5622.

[57] Muller V.E., Eggensperger H., Teissier B., Scheffler K. Weitere Verbindungen mit paramagnetischem Phosphor III. // Z. Naturforschg. – 1963. – V. 18b. – N 11. – P. 984–985.

[58] Ramirez F., Rhum D., Smith C.P. Reaction of Diethylphenylphosphine with chloranil. // Tetrahedron. – 1965. – V. 21. – N 8. – P. 1941–1959.

[59] Lucken E.A.C., Ramirez F., Catto V.P., Rhum D., Dershowitz S. Radical ions in the reactions of *p*-chloranil with triphenylphosphine and with triethyl phosphite. Electron spin resonance and ultraviolet absorption spectra. // Tetrahedron. – 1966. – V. 22. – N 2. – P. 637–652.

[60] Cameron D.W., Chalmers P.J., Feutrill G.I. Regiochemistry of nucleophilic displacements in chloroquinones. // Tetrahedron Lett. – 1984. – V. 25. – N 52. – P. 6031–6032.

[61] Шаинян Б.А. Нуклеофильное винильное замещение. // Изв. СО АН СССР. – 1990. – № 4. – С. 137–144.

[62] Будник А.Г., Штейнгарц В.Д., Якобсон Г.Г. Полифторированные циклогексадиеноны. Сообщение II. Изучение превращений полифторированных нитроциклогексадиенонов (хиннитролов) в кислых средах. // Изв. СО АН СССР сер. хим. наук. – 1970. – № 7. – С. 1594–1602.

[63] Hall C.D., Speers P., Nyburg S.C., Parkins A.W. The synthesis and structure of a macrocycle containing a quinone unit by treatment of tetrafluoro-1,4-benzoquinone with 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundecane. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1989. – N 22. – P. 1730–1732.

[64] Лоскутов В.А., Маматюк В.И., Береговая И.В. Строение и свойства 3-(трифенилфосфоранилиден)-1,2,4(3*H*)-нафталинтриона. // Изв. Акад. наук. сер. хим. – 1999. – № 2. – С. 373–376.

[65] Нифантьев Э.Е., Кухарева Т.С., Давыдочкина О.В., Бельский В.К., Магомедова Н.С. Галогенпроизводные *n*-хинона в реакциях с амидами фосфористой кислоты. // ЖОХ. – 1992. – Т. 62. – № 4. – С. 773–780.

- 
- [66] Москва В.В. Растворители в органической химии. // Сорос. образ. журн. – 1999. – № 4. – С. 44–50.
- [67] Biju P. New Methodology for the Synthesis of  $\alpha,\alpha$ -Difluoroketones. // Synthetic Comm. – 2008. – V. 38. – P. 1940–1945.
- [68] Uneyama K., Tanaka H., Kobayashi S., Shioyama M., Amii H. Oxidative Cross-Coupling of  $\beta,\beta$ -Difluoroenol Silyl Ethers with Nucleophiles: A Dipole-Inversion Method to Difluoroketones. // Org. Lett. – 2004. – V. 6. – N 16. – P. 2733–2736.
- [69] Muettertjes E.L., Mahler W., Schmutzler R. Stereochemistry of Phosphorus (V) Fluorides. // Inorg. Chem. – 1963. – V. 2. – N 3. – P. 613–618.
- [70] Pashinnik V.E., Borovikov A.V., Shermolovich Y.G. Comparison of the Reactivity of *N*-(*p*-Toluenesulfonyl)-Sulfinimidoyl Fluorides and Chlorides Toward Triphenylphosphine. // Heteroatom Chemistry. – 2008. – V. 19. – N 1. – P. 66–71.
- [71] Arisawa M., Suzuki T., Ishikawa T., Yamaguchi M. Rhodium-Catalyzed Substitution Reaction of Aryl Fluorides with Disulfides: *p*-Orientation in the Polyarylthiolation of Polyfluorobenzenes. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – N 37. – P. 12214–12215.
- [72] Essers M., Haufe G. Chemical consequences of fluorine substitution. Part 4. Diels–Alder reactions of fluorinated *p*-benzoquinones with Dane’s diene. Synthesis of fluorinated D-homosteroids. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. – 2002. – V. 33. – N 1. – P. 2719–2728.
- [73] Hindermann D.K., Cornwell C.D. Fluorine and proton NMR study of gaseous hydrogen fluoride. // J. Chem. Physics. – 1968. – V. 48. – N 5. – P. 2017–2025.
- [74] Bestmann H.J., Furst T.G., Schier A. Trimeric Ketenyliidene(triphenyl)-phosphorane: A Hybrid between an Arene and an Ylide. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1993. – V. 32. – N 12. – P. 1747–1750.
- [75] Ахметова Н.Е., Костина Н.Г., Маматюк В.И., Штарк А.А., Штейнгарц В.Д. Полифторированные циклические диены и диеноны. VII. Спектры ЯМР  $F^{19}$  полифторированных циклогексадиенонов. // Изв. СО АН СССР. – 1973. – № 6. – С. 86–100.

- 
- [76] Ando S., Matsuura T. Substituent Shielding Parameters of Fluorine-19 NMR on Polyfluoroaromatic Compounds Dissolved in Dimethyl Sulphoxide- $d_6$ . // *Magn. Reson. Chem.* – 1995. – V. 33. – P. 639–645.
- [77] Hudlicky M., Bell H.M. Chemistry of fluorinated quinones. Part II. Proton and fluorine NMR spectra. // *J. Fluor. Chem.* – 1975. – V. 6. – N 3. – P. 201–212.
- [78] Kurt W., Klaus F. Zur Hydrolyse und Alkoholyse des Fluoranils. // *Chem. Berichte.* – 1960. – V. 93. – P. 3070–3082.
- [79] Grobe J., Van D.L., Wiese H., Krebs B., Läge M., Kobrina L.S. Novel Fluorine-Containing Phosphorus Ylids from 6-Phenyl-3-pentafluorophenoxy-tetrafluorocyclohexa-2,4-dien-1-one and Triphenylphosphane. // *Zeitschrift für Naturforschung B: Chem. Sci.* – 1995. – V. 50. – N 4. – P. 691–694.
- [80] Ramirez F., Dershowitz S. Paramagnetic Resonance Absorption and New Types of Group Translocation in the Reaction of Trialkyl Phosphites with Chloranil. // *J. Org. Chem.* – 1957. – V. 22. – P. 856–858.
- [81] Горюнов Л.И., Трошкова Н.М., Невинский Г.А., Штейнгарц В.Д. Синтез производных 2-аминопентафтор-1,4-нафтохинона. // *ЖОрХ.* – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 851–856.
- [82] Schmidbayr H., Richter W., Wolf W., Köhler F.H. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren einiger Ylide des Phosphors und Arsens und ihrer Silylderivate. // *Chem. Berichte.* – 1975. – V. 108. – N 8. – P. 2649–2655.
- [83] Gray G.A. Carbon- 13 Nuclear Magnetic Resonance of Organophosphorus Compounds. VIII. Triphenylphosphoranes and Triphenylphosphonium Salts. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95. – N 23. – P. 7736–7742.
- [84] Koch A.S., Harbison W.G., Hubbard J.M., de Kort M., Roe B.A. Stability of Pyridiniumylquinones to Aqueous Media: The Formation of Pyridinium-Oxy Zwitterionic Quinones. // *J. Org. Chem.* – 1996. – V. 61. – N 17. – P. 5959–5963.
- [85] Gaussian 09, Revision A.1 / Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng

---

G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr.J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. – Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.

[86] Ворожцов мл. Н.Н., Штейнгарц В.Д., Якобсон Г.Г. О взаимодействии октафторнафталина с азотной кислотой. // ЖВХО. – 1964. – Т. 9. – № 6. – С. 702–704.

[87] Roberts N.K., Wild S.B. Resolutions Using Metal Complexes. Synthesis, Separation into Diastereoisomers and Resolution of o-Phenylenebis(methylphenylphosphine) Using Palladium Complexes Containing Optically Active Ortho-Metalated Dimethyl( $\alpha$ -methylbenzyl)amines. // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – V. 101. – N 21. – P. 6254–6260.

[88] Stille J.K., Tunney S.E. Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Halides with (Trimethylstannyl)diphenylphosphine and (Trimethylsilyl)diphenylphosphine. // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52. – N 5. – P. 748–753.

[89] Busacca C.A., Raju R., Grinberg N., Haddad N., James-Jones P., Lee H., Lorenz J.C., Saha A., Senanayake C.H. Reduction of Tertiary Phosphine Oxides with DIBAL-H. // J. Org. Chem. – 2008. – V. 73. – N 4. – P. 1524–1531.

[90] Corcoran C., Fawcett J., Friedrichs S., Holloway J.H., Hope E.G., Russell D.R., Saunders G.C., Stuart A.M. Structural and electronic impact of fluorine in the ortho positions of triphenylphosphine and 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane; a comparison of 2,6-difluorophenyl- with pentafluorophenyl-phosphines. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – N 2. – P. 161–172.

- 
- [91] Schiemenz G.P. Peri-interactions in naphthalenes, 2. Substituent effects in (8-dimethylamino-naphth-1-yl)- and [2-dimethylamino-methyl]phenyl]-phosphines on the  $^{31}\text{P}$ -NMR signal positions. // *Phosph., and Silicon and the Relat. Elem.* – 2000. – V. 163. – N 1. – P. 185–202.
- [92] Tienda K., Yu Z., Constandinidis F., Fortney A., Feld W.A., Fossum E. Poly(arylene ether)s with Pendant Diphenyl Phosphoryl Groups: Synthesis, Characterization, and Thermal Properties. // *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* – 2011. – V. 49. – N 13. – P. 2908–2915.
- [93] Horn H.G., Lindner H.J. Cleavage and insertion reactions of the silicon-phosphorus bond in Silylphosphines. // *Chemiker-Zeitung.* – 1988. – V. 112. – N 6. – P. 195–200.