

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Н. ВОРОЖЦОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

На правах рукописи

МЕЖЕНКОВА
Татьяна Владимировна



ПЕРФТОР-1-ФЕНИЛБЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНЫ И ИХ
ПЕРФТОРАЛКИЛПРОИЗВОДНЫЕ.
СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ В СРЕДЕ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ

(02.00.03 – Органическая химия)

Диссертация на соискание учёной
степени доктора химических наук

Научный консультант
д.х.н. В.М. Карпов

Новосибирск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С С-ЭЛЕКТРОФИЛАМИ (обзор литературы).....	12
1.1. Реакции полифтораренов, содержащих в кольце атомы водорода.....	12
1.1.1. Взаимодействие с ацилирующими агентами.....	13
1.1.2. Алкилирование.....	17
1.1.3. Превращения при алкенилировании.....	24
1.1.4. Арилирование.....	28
1.2. Реакции полифтораренов, не содержащих в кольце атомов водорода...	30
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ФЕНИЛ- И АЛКИЛФЕНИЛБЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ.....	34
2.1. Взаимодействие перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина с пентафторбензолом в присутствии SbF_5	34
2.2. Пентафторфенилирование перфтор-1-алкилбензоциклоалкенов в реакции с пентафторбензолом в среде SbF_5	38
2.3. Реакции перфторированных 1,1- и 1,2-диалкилбензоциклобутенов с пентафторбензолом в среде SbF_5	44
2.4. Некоторые превращения гидроксипроизводных полифторфенил- бензоциклоалкенов.....	51
ГЛАВА 3. СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ И ИХ ГОМОЛОГОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ (обзор литературы).....	55
3.1. Раскрытие трехчленного цикла полифторциклопропанов под действием кислот Льюиса.....	55
3.2. Сокращение шестичленного алициклического кольца полифтортетралинов в пятичленное под действием SbF_5	57
3.3. Раскрытие пятичленного цикла и другие превращения в реакциях полифторинданов с пятифтористой сурьмой.....	63
3.4. Скелетные превращения перфторбензоциклобутена и перфтор-1- алкилбензоциклобутенов под действием SbF_5	68

ГЛАВА 4. СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ФЕНИЛ- И АЛКИЛФЕНИЛБЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ В СРЕДЕ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ.....		78
4.1. Сокращение шестичленного алициклического кольца перфтор-1- фенилтетралина в реакции с пятифтористой сурьмой.....		78
4.2. Перестройка углеродного скелета в перфтор-1-фенилиндане под действием SbF_5		82
4.3. Катионоидные перегруппировки в реакциях перфтор-1-арил- бензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой.....		86
4.4. Образование производных флуорена и антрацена в реакциях перфторированных 1,1- и 1,2-алкилфенилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой.....		92
4.5. Раскрытие четырехчленного цикла перфторированных 1-арилбензо- циклобутенов и 1-алкил-2-фенилбензоциклобутенов в системе $\text{I}_2\text{-SbF}_5$		105
4.6. Взаимодействие перфторбензоциклобутена и перфторалкил- бензоциклобутенов с I_2 , Br_2 и HF в среде SbF_5		112
4.6.1. Реакции с $\text{I}_2\text{-SbF}_5$		112
4.6.2. Реакции с $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$		115
4.6.3. Реакции с HF-SbF_5		119
ГЛАВА 5. РАСШИРЕНИЕ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА И ДРУГИЕ СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ПЕРФТОР-1,2- ДИАЛКИЛ-1-ФЕНИЛБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОВ С ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМОЙ.....		124
5.1. Образование производных бензоазулена из перфтор-1-фенил-1,2- диэтилбензоциклобутена в среде SbF_5		124
5.2. Раскрытие и расширение алициклического фрагмента перфтор-1,2- диалкил-1-фенилбензоциклобутенов под действием пятифтористой сурьмы.....		130

ГЛАВА 6. ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНИЛЬНЫЕ И ДИАРИЛАЛКИЛЬНЫЕ КАТИОНЫ. ГЕНЕРИРОВАНИЕ, ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, СТРОЕНИЕ.....	136
6.1. Перфторированные бензоциклоалкен-1-ильные и алкилбензоцикло- алкен-1-ильные катионы.....	136
6.2. Перфторированные фенил- и алкилфенилбензоциклоалкен-1-ильные катионы.....	145
6.3. Перфтордиарилалкильные катионы.....	149
ГЛАВА 7. СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ.....	176
ГЛАВА 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	219
8.1. Физико-химические методы анализа.....	219
8.2. Исходные соединения.....	221
8.3. Взаимодействие перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина с пентафторбензолом в присутствии SbF_5	222
8.4. Пентафторфенилирование перфтор-1-алкилбензоциклоалкенов.....	226
8.5. Реакции перфторированных 1,1- и 1,2-диалкилбензоциклобутенов с пентафторбензолом в среде SbF_5	233
8.6. Реакции гидроксипроизводных полифторфенилбензоциклоалкенов с K_2CO_3 и SOCl_2	236
8.7. Взаимодействие перфтор-1-фенилтетралина с пятифтористой сурьмой.....	239
8.8. Взаимодействие перфтор-1-фенилиндана с пятифтористой сурьмой.....	240
8.9. Реакции перфтор-1-арилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой	241
8.10. Скелетные превращения перфторированных 1,1- и 1,2-алкилфенил- бензоциклобутенов в среде SbF_5	244
8.11. Поведение перфторированных 1-арилбензоциклобутенов и 1-алкил- 2-фенилбензоциклобутенов в системе $\text{I}_2\text{-SbF}_5$	249

8.12. Взаимодействие перфторбензоциклобутена и перфторалкил-бензоциклобутенов с I_2 , Br_2 и HF в среде SbF_5	253
8.12.1. Реакции с I_2-SbF_5	253
8.12.2. Реакции с Br_2-SbF_5	254
8.12.3. Реакции с $HF-SbF_5$	258
8.13. Взаимодействие перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена с пятифтористой сурьмой.....	259
8.14. Скелетные превращения перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутенов в среде SbF_5	261
8.15. Перфторированные бензоциклоалкен-1-ильные и алкилбензоциклоалкен-1-ильные катионы.....	263
ВЫВОДЫ.....	290
ЛИТЕРАТУРА.....	293
СПИСОК ТАБЛИЦ И РИСУНКОВ.....	310

ВВЕДЕНИЕ

Химия фторорганических соединений начала интенсивно развиваться с середины прошлого века. Толчком для этого послужили возросшие потребности атомной и аэрокосмической промышленности в новых материалах. Фторсодержащие органические продукты, благодаря их уникальным свойствам, нашли широкое применение в материаловедении, технике, медицине, сельском хозяйстве и других областях деятельности человека [1-8], они представляют большой интерес для фундаментальной органической химии [1, 2, 9-11].

Важным классом фторорганических соединений являются полифторарены. Проведены обширные исследования реакций этих соединений с нуклеофильными, электрофильными и радикальными агентами, источниками фторкарбенов, что позволило сформулировать теоретические положения, характеризующие реакционную способность полифторароматических соединений в названных процессах [9-11]. На примере реакций перфторбензоциклоалкенов* (перфторированные бензоциклобутен, индан, тетралин) и их перфторалкилпроизводных с пятифтористой сурьмой обнаружены катионоидные перегруппировки, приводящие к перестройке углеродного скелета субстрата (Глава 3). Такого типа превращения в ряду фторуглеродов достаточно редки, несмотря на большое число известных реакций перфторированных карбокатионов [13, 14].

Катионоидные скелетные превращения перфторированных бензоциклоалкенов, содержащих перфторарильные группы, не были известны. В то же время наличие в молекуле бензоциклоалкена перфторарильной группы может привнести свои особенности в его реакционную способность. Поэтому получение такого рода информации является **актуальной задачей** и должно расширить знания о влиянии атомов фтора на свойства органических соединений, на перегруппировки карбокатионов, затрагивающие углеродный

* В соответствии с правилами номенклатуры IUPAC термин «бензоциклоалкен» означает бициклический углеводород, состоящий из бензольного кольца, конденсированного с другим циклом, содержащим максимальное количество двойных связей. В данной работе термин «бензоциклоалкен» используется в качестве общего названия для бензоциклобутена, индана и тетралина, так как исторически название «бензоциклобутен» использовалось в литературе для соединения, не содержащего второй двойной связи в четырехчленном цикле [12].

скелет, что в конечном итоге может способствовать развитию теоретических представлений органической химии, а также созданию новых методов синтеза фторорганических продуктов, в том числе перфторированных полиядерных ароматических соединений. Современной областью практического применения такого типа соединений является микроэлектроника – например, перфторированные антрацены, пентацены [15], олигофлуорены [16], олиго- и полифенилены [17, 18] используются в качестве полупроводниковых материалов в органических светодиодах (OLEDs), полевых транзисторах (OFETs), фотоэлементах и т.п. [4, 5, 19].

Цель настоящей работы – синтез перфтор-1-фенилбензоциклоалкенов и их перфторалкилпроизводных с алкильными группами в алициклическом фрагменте, изучение их скелетных превращений в среде пятифтористой сурьмы.

Необходимые для исследования перфторированные фенил- и алкилфенилбензоциклоалкены не были известны. С целью разработки способа получения таких соединений, содержащих пентафторфенильную группу в алициклической части молекулы, в работе изучено взаимодействие перфторбензоциклоалкенов и их перфторалкилпроизводных с пентафторбензолом в присутствии пятифтористой сурьмы, поскольку в литературе описана реакция частично фторированных бензолов с полифторалкилбензолами в присутствии SbF_5 , приводящая к образованию полифтордифенилалканов.

Таким способом из перфторбензоциклоалкенов и пентафторбензола были синтезированы перфтор-1-фенилбензоциклоалкены. Установлено, что реакционная способность перфторбензоциклоалкенов при взаимодействии с пентафторбензолом зависит от размера алициклического фрагмента субстрата и понижается при переходе от перфторбензоциклобутена к перфториндану и перфтортетралину.

Показано, что при пентафторфенилировании перфтор-1-этилбензоциклобутена образуется смесь 1,1- и 1,2-изомеров со значительным преобладанием последнего, а при пентафторфенилировании перфтор-1-этилиндана – смесь 1,1- и 1,3-изомеров, причем 1,1-изомер реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ далее с образованием перфтор-1,3-дифенил-1-этилиндана, а 1,3-изомер не изменяется. Из перфтор-1-этилтетралина с пентафторбензолом получается только 1,4-изомер.

Оказалось, что перфтор-1,1-диалкилбензоциклобутены менее реакционно-способны при взаимодействии с пентафторбензолом по сравнению с соответствующими 1,2-изомерами, причем пентафторфенилирование перфтор-1,2-диалкилбензоциклобутенов с разными перфторалкильными группами происходит селективно по положению, связанному с менее объемной группой, а с перфтор-1,2-изопропилбензоциклобутеном пентафторбензол реагирует по бензольному кольцу.

Генерирован ряд неизвестных полифторбензоциклоалкен-1-ильных катионов при растворении соответствующих бензоциклоалкенов в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.

Выяснено, что относительная устойчивость перфторбензоциклоалкен-1-ильных и перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов уменьшается при переходе от бензоциклобутенильного к инданильному и тетралинильному катионам.

Из перфторированных 1-метил- и 1-этилбензоциклобутенов генерированы соответствующие 2-алкилбензоциклобутен-1-ильные катионы, в то время как из перфтор-1-изопропилбензоциклобутена получается перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион наряду с небольшим количеством перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-ильного катиона.

Показано, что из перфтор-1-метилиндана в $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ в незначительной концентрации образуется перфтор-3-метил-1-инданильный катион, из перфтор-1-этилиндана – смесь перфтор-3-этил- и перфтор-1-этилиндан-1-ильного катионов, а перфтор-1-изопропилиндан неожиданно целиком превращается в перфтор-1-изопропилиндан-1-ильный катион, содержащий электроноакцепторную перфторизопропильную группу у катионного центра.

Найдены и изучены ранее неизвестные скелетные превращения перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов в их реакциях с пятифтористой сурьмой. В результате систематического исследования выявлены основные закономерности протекания этих процессов.

Установлено, что перфтор-1-фенилтетралин под действием SbF_5 претерпевает сокращение шестичленного алициклического кольца в пятичленное с образованием полифторированных производных индана и индена.

Обнаружено, что перестройка углеродного скелета перфтор-1-фенилиндана в среде SbF_5 происходит с вовлечением в нее пентафторфенильной группы и приводит к образованию полифторированных производных флуорена и антрацена. Предложена схема протекания реакции через раскрытие пятичленного цикла в перфтор-1-фенилиндан-1-ильном катионе, приводящее к промежуточным диарилалкенам и -алканам, которые циклизуются с формированием антраценового или флуоренового остова. Процесс может сопровождаться элиминированием трифторметильной группы, фторированием и дефторированием продуктов реакции.

Показано, что для протекания скелетных превращений перфтор-1-арилбензоциклобутенов необходимо наличие перфторалкильной группы в четырехчленном цикле или в фенильном фрагменте бензоциклобутена. В этих соединениях под действием SbF_5 четырехчленный цикл раскрывается с образованием полифтордиарилалканов, которые в условиях реакции циклизуются с образованием полифторированных производных флуорена или антрацена.

Выяснено, что перфтор-1-алкил-1-фенилбензоциклобутены реагируют со SbF_5 в более мягких условиях по сравнению с соответствующими 1,2-изомерами, при этом наряду с названными процессами наблюдается расширение четырехчленного цикла в пятичленный, приводящее к полифторинданам и -инденам.

Показано, что перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены в среде SbF_5 претерпевают раскрытие четырехчленного цикла наряду с расширением его в пятичленный цикл.

В случае перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена обнаружено неизвестное для полифторароматических соединений катионоидное расширение пентафторбензольного кольца до семичленного цикла с образованием производных перфторбензо[*a*]азулена.

Необычное расширение шестичленного ароматического кольца до семичленного с одновременным расширением четырехчленного цикла в пятичленный происходит с участием перфтор-2-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильного катиона и приводит к перфтор-4*b*,10-диэтилбензо[*a*]азулен-4*b*-ониевому катиону (ЯМР ^{19}F), который под действием

пятифтористой сурьмы в более жестких условиях претерпевает дальнейшие превращения по трем направлениям: 1) фторирование, 2) элиминирование перфторэтильной группы из геминального узла, 3) миграция перфторэтильной группы в бензольное кольцо.

Впервые показано, что при взаимодействии перфторированных бензоциклобутена, арил-, алкил- и диалкилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой в присутствии I_2 происходит раскрытие четырехчленного цикла субстрата по связи C^1-C^2 , что приводит к перфтордиарилалканам или перфтор-*орто*-диалкилбензолам.

Обнаружено, что в реакциях перфторированных бензоциклобутена и его алкилпроизводных с бромом или фтористым водородом в среде SbF_5 четырехчленный цикл раскрывается по связи между атомами углерода ароматического кольца и алициклического фрагмента с образованием *орто*-Br- или *орто*-H-перфторалкилбензолов.

В целом, в работе найден и изучен новый тип реакций полифтораренов – катионоидные скелетные превращения полифторарилбензоциклоалкенов.

Практическая ценность проведенного исследования связана с разработкой удобных методов синтеза нового класса полифторированных органических соединений – перфторарилбензоциклоалкенов и их перфторалкилпроизводных, а также с изучением их реакционной способности. Полученные в работе вещества, в том числе перфторированные полиядерные арены, представляют потенциальный интерес в качестве промежуточных соединений при создании новых функциональных материалов, синтезе новых фторорганических продуктов.

По теме диссертации опубликовано: 21 статья (включая 1 обзор) в рецензируемых отечественных и международных журналах, 1 глава в отечественной коллективной монографии, тезисы 8 докладов на российских и международных конференциях. Результаты работы докладывались на VI Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений (Новосибирск, 1990), 7-й Всероссийской конференции "Химия фтора" (Москва, 2006), Международной научной конференции "Современные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2007), 9-й Всероссийской конференции

"Химия фтора" (Москва, 2012), 10-th European Symposium on Fluorine Chemistry (Padua, Italy, 1992), 11-th European Symposium on Fluorine Chemistry (Bled, Slovenia, 1995), 6-th Russian-Ukrainian-German Symposium on Fluorine Chemistry (Novosibirsk, 1996), 16-th International Symposium on Fluorine Chemistry (Durham, UK, 2000).

Диссертация состоит из введения, двух глав литературного обзора, пяти глав, в которых обсуждаются полученные результаты, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории физических методов исследования, лаборатории микроанализа, лаборатории экологических исследований и хроматографического анализа за запись спектров, выполнение анализов, проведение рентгеноструктурных исследований и квантовохимических расчетов.

Автор выражает признательность всем сотрудникам лаборатории галоидных соединений за творческую атмосферу в коллективе и доброжелательное отношение.

Автор выражает особую признательность заведующему лабораторией галоидных соединений д.х.н. профессору В.Е.Платонову и д.х.н. В.М.Карпову, которые оказывали поддержку необходимыми советами и полезной критикой, способствуя формированию научного мировоззрения автора и выполнению данного исследования.

Работа проводилась при финансовой поддержке International Science Foundation and Russian Government (грант N J7I100, 1995 г.) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 95-03-08374, № 99-03-32876, № 06-03-32170, № 10-03-00120).

В списке литературы в ссылах на публикации, содержащие материал диссертационной работы, фамилия автора диссертации выделена жирным шрифтом.

ГЛАВА 1

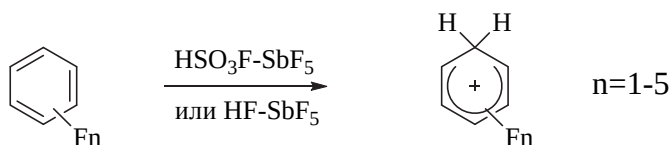
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С С-ЭЛЕКТРОФИЛАМИ (обзор литературы)

Как уже отмечалось во введении, для получения полифторбензоциклоалкенов, содержащих пентафторфенильную группу в алициклическом фрагменте, в работе изучено взаимодействие полифторбензоциклоалкенов с пентафторбензолом в присутствии пятифтористой сурьмы, поскольку в литературе описано алкилирование частично фторированных бензолов полифторалкилбензолами в среде SbF_5 , приводящее к образованию полифтордифенилметанов. В связи с этим казалось целесообразным проанализировать эти и другие литературные данные по взаимодействию полифторароматических соединений с С-электрофилами.

1.1. Реакции полифтораренов, содержащих в кольце атомы водорода

Взаимодействие полифторированных ароматических соединений с электрофильными реагентами затруднено по сравнению с ароматическими углеводородами из-за низкой основности полифтораренов, обусловленной сильным отрицательным индукционным эффектом атомов фтора. Как следует из квантово-химических расчётов (AM1), среднее по изомерам сродство к протону полифторбензолов уменьшается с увеличением числа атомов фтора [20].

Несмотря на это, в суперкислых средах (SbF_5 в HSO_3F или в HF) неполностью фторированные бензолы, включая пентафторбензол, протонируются с образованием бензолониевых ионов, содержащих в геминальном узле два атома водорода [21]:

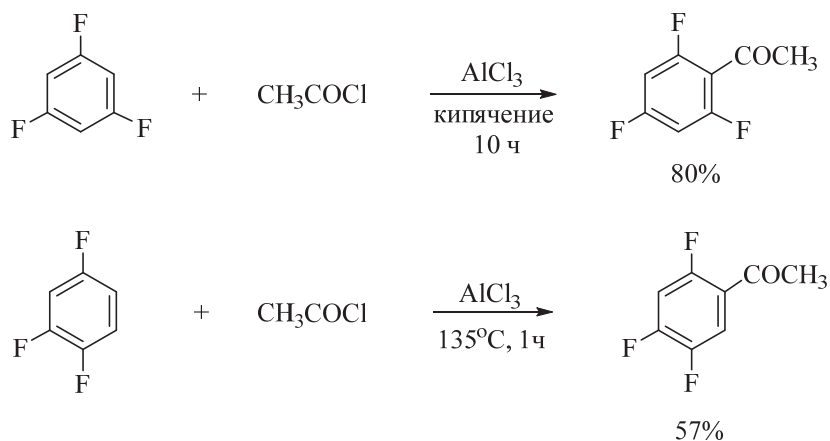


Стабильность ионов, образующихся при протонировании полифторбензолов, убывает в зависимости от расположения атома фтора в ненасыщенной части катиона в ряду *пара* > *орто* >> *мета*. При этом ни в одном из случаев, в том числе и для гексафторбензола, не зафиксировано присоединение протона по положению, занимаемому атомом фтора [21].

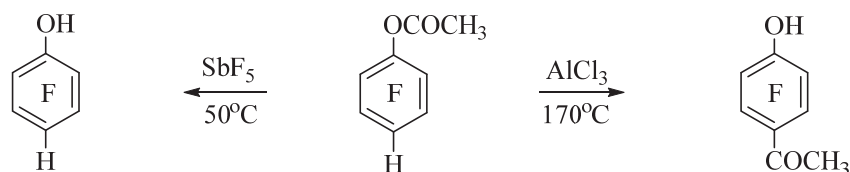
Подобные закономерности наблюдаются и для реакций полифторароматических соединений с С-электрофилами. Так, в неполностью фторированных аренах происходит замещение атома водорода с образованием соответствующих производных.

1.1.1. Взаимодействие с ацилирующими агентами

Симметричный трифторбензол гладко ацилируется хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия с образованием 2,4,6-трифторацетофенона с высоким выходом [22]. Аналогичная реакция 1,2,4-трифторбензола с CH_3COCl протекает в более жёстких условиях, давая 2,4,6-трифторацетофенон [23].

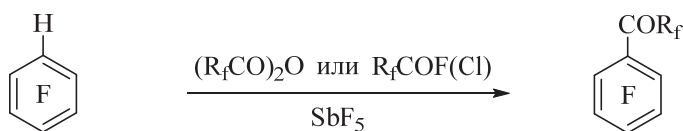


Изомеризация 2,3,5,6-тетрафторфенилацетата в 4-гидрокси-2,3,5,6-тетрафторацетофенон (перегруппировка Фриса) происходит под действием хлористого алюминия в ещё более жёстких условиях, чем предыдущее превращение, в то время как под действием пятифтористой сурьмы кетон не образуется [24]:



К сожалению, эти результаты упоминаются только в обзоре [24], где отсутствуют экспериментальные подробности.

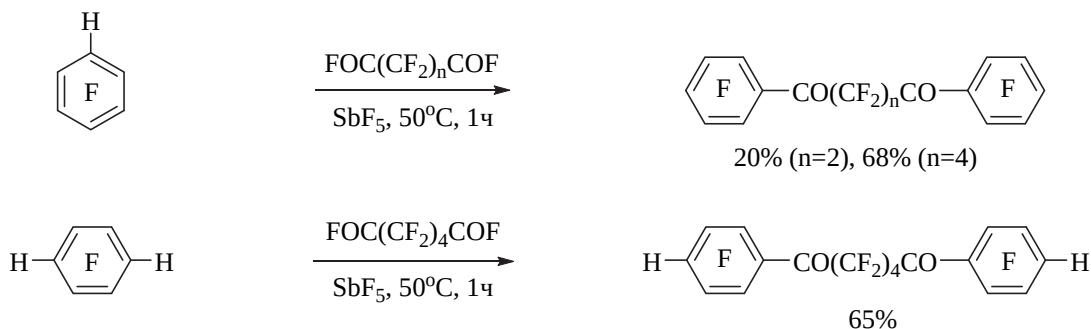
В случае ангидридов и галоидангидридов полифторированных кислот использование SbF_5 в качестве катализатора реакции Фриделя-Крафтса позволяет получить соответствующие карбонильные производные пентафторбензола с удовлетворительными выходами [25]:



	R_fCOX		
1.	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	20°C , 1ч	39%
2.	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2\text{O}$	20°C , 1ч	80%
3.	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO})_2\text{O}$	50°C , 1ч	81%
4.	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COF}$	50°C , 1ч	58%
5.	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COCl}$	50°C , 1ч	43%
6.	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COCl}$	50°C , 1ч	48%
7.	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COCl}$	50°C , 1ч	41%
8.	$(\text{CF}_3)_2\text{CHCOCl}$	50°C , 1ч	49%
9.		50°C , 1ч	64%

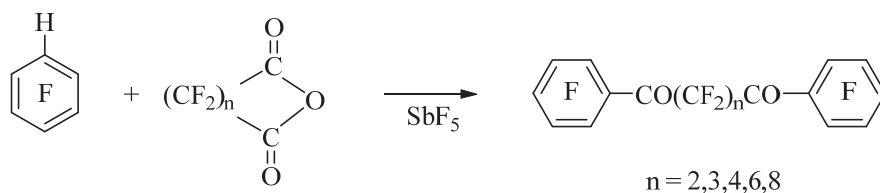
При этом выход одного и того же кетона выше при ацилировании пентафторбензола ангидридом (реакция 3), чем фтор- или хлорангидридом кислоты (реакции 4,5).

Взаимодействие пентафторбензола и 2,3,5,6-тетрафторбензола с дифторангидридами перфтордикарбоновых кислот в среде пятифтористой сурьмы приводит к образованию дикетонов, содержащих два полифторированных фенильных кольца [25]:

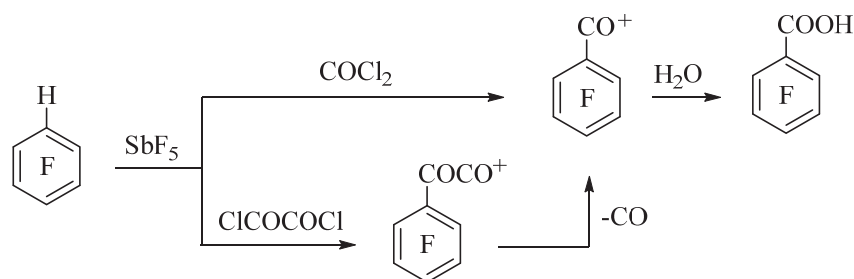


В этих и всех предыдущих случаях мольное соотношение реагентов составляло 1:1:6 [25].

В обзоре [24] тех же авторов, что и статья [25], без ссылок на оригинальную работу сообщается, что пентафторбензол в присутствии SbF_5 реагирует с ангидридами перфтордикарбоновых кислот, давая соответствующие дибензоилалканы, а не кетокислоты:

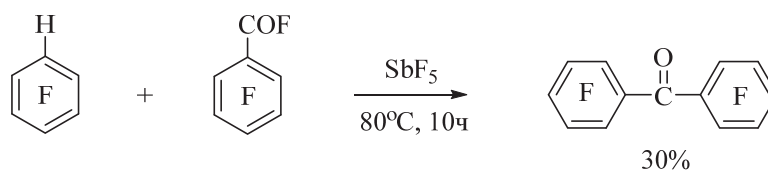


В этом обзоре отмечается также, что пентафторбензол под действием оксалилхлорида и дихлорфосгена в среде пятифтористой сурьмы превращается после гидролиза реакционной смеси в пентафторбензойную кислоту:



Авторы [24] полагают, что в реакции с оксалилхлоридом первоначально образующийся ион $\text{C}_6\text{F}_5\text{COCO}^+$ декарбонируется, давая пентафторбензоильный катион, который не успевает прореагировать с пентафторбензолом.

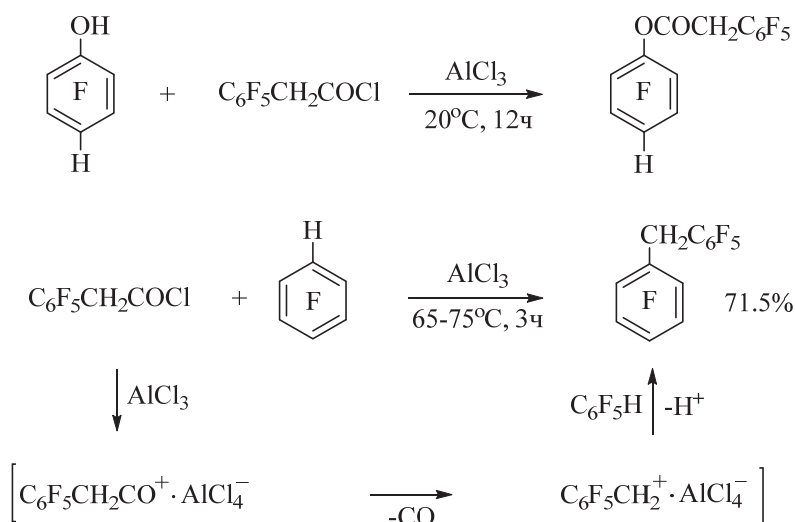
Однако нагреванием при 80°C пентафторбензола с пентафторбензоил-фторидом в среде SbF_5 (1:1:6) получен декафторбензофенон [25].



Последний наряду с хлорзамещёнными продуктами образуется из пентафторбензола и пентафторбензоилхлорида в присутствии AlCl_3 (2:1:3) в значительно более жёстких условиях, но выход и состав смеси в работе не приводится [26].



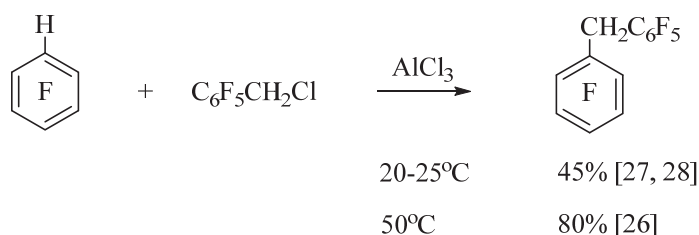
Хлорангидрид пентафторфенилуксусной кислоты в присутствии хлористого алюминия в мягких условиях ацилирует 2,3,5,6-тетрафторфенол по атому кислорода, а его реакция с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в более жёстких условиях приводит к образованию бис(пентафторфенил)метана – продукта алкилирования пентафторбензола [26]:



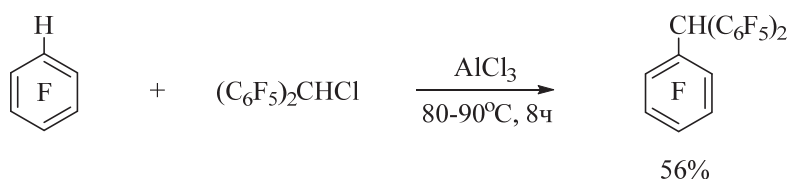
Авторы полагают, что образующийся ацильный катион в результате декарбонилирования превращается в бензильный катион, который, в отличие от первого, обладает достаточной электорфильностью для атаки пентафторбензола [26].

1.1.2. Алкилирование

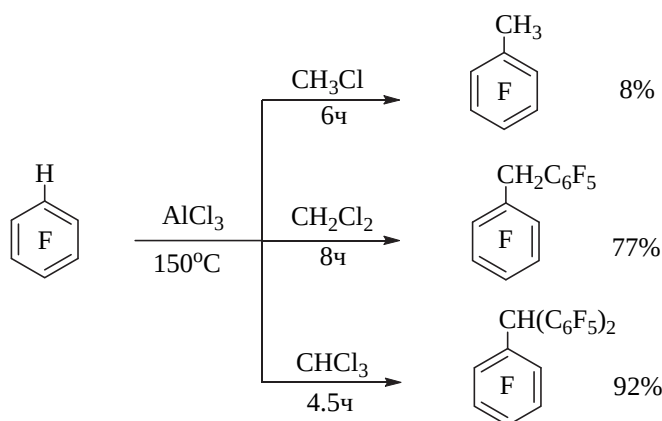
Как отмечалось выше, в условиях реакции Фриделя-Крафтса из хлорангидрида пентафторфенилуксусной кислоты генерируется пентафторбензильный катион, который алкилирует пентафторбензол с образованием бис(пентафторфенил)метана. Алкилирование пентафторбензола пентафторбензилхлоридом в присутствии хлористого алюминия происходит в более мягких условиях:



В реакцию с пентафторбензолом вступают также бис(пентафторфенил)хлорметан, в результате чего получается трис(пентафторфенил)метан [26].

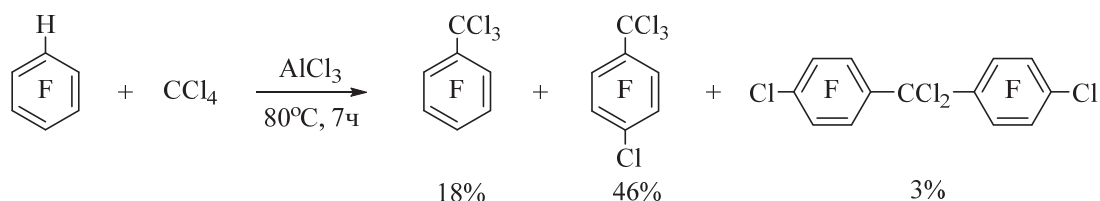


Нагревание галоидметанов, содержащих 1-3 атома хлора, с избытком $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии хлористого алюминия приводит к образованию пентафтортолуола, бис(пентафторфенил)метана и трис(пентафторфенил)метана соответственно [27, 28]:



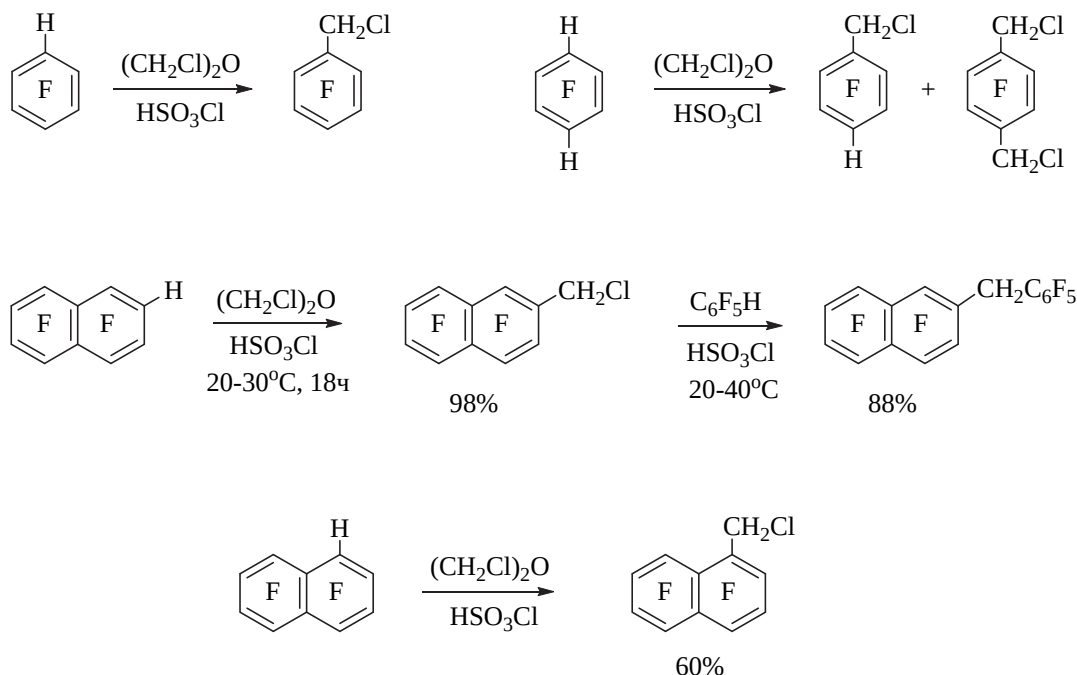
Попытки выделить в последних двух реакциях промежуточные продукты ($\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{CHCl}_2$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CHCl}$) даже при частичном превращении исходных веществ в мягких условиях (кипячение) оказались безуспешными, что свидетельствует о большей реакционной способности указанных интермедиатов по сравнению с исходными галоидметанами [27, 28].

Иная картина наблюдается в аналогичной реакции пентафторбензола с CCl_4 . Так, при использовании избытка CCl_4 в основном получается *n*-хлортетрафторбензотрихлорид наряду с пентафторбензотрихлоридом и бис(*n*-хлортетрафторфенил)дихлорметаном, а при избытке $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ *n*-хлортетрафторбензотрихлорид и бис(*n*-хлортетрафторфенил)дихлорметан образуются примерно в равном соотношении [29].



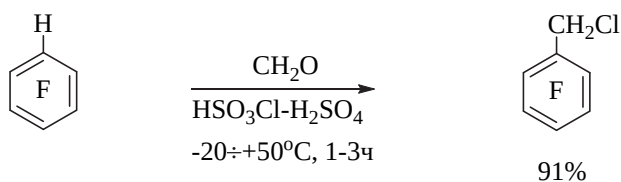
Если в реакции пентафторбензола с хлористым метиленом в присутствии хлористого алюминия пентафторбензилхлорид не удалось получить [27, 28], то при взаимодействии полифторбензолов [30] и гептафторнафталинов [31, 32] с дихлордиметиловым эфиром в HSO_3Cl соответствующие хлорметильные производные полифтораренов образуются. При этом на примере 2-хлорметилгептафторнафталина показано, что такого типа соединения в среде

хлорсульфоновой кислоты также могут выступать в качестве алкилирующих агентов [31].

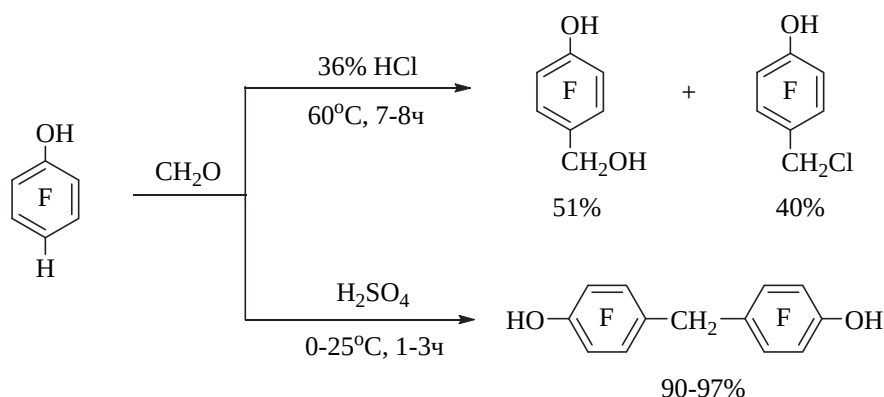


В тезисах доклада [30] отмечается, что соотношение продуктов в реакции 2,3,5,6-тетрафторбензола зависит от условий её проведения, но сами условия не приводятся.

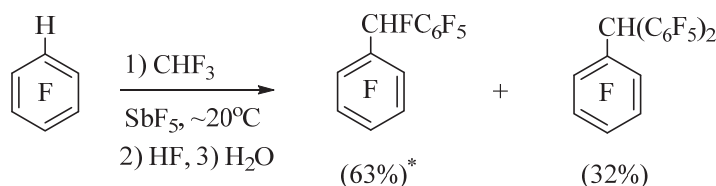
Хлорметилирование пentaфторбензола происходит также при его взаимодействии с формальдегидом в среде хлорсульфоновой и серной кислот [33].



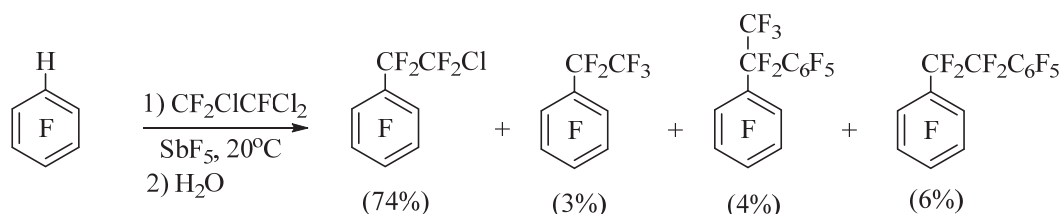
При алкилировании 2,3,5,6-тетрафторфенола формальдегидом в серной кислоте получается бис(4-гидрокситетрафторфенил)метан, а проведение реакции с избытком формальдегида в среде соляной кислоты приводит к образованию смеси 4-гидрокси-2,3,5,6-тетрафторбензилового спирта и 4-гидрокси-2,3,5,6-тетрафторбензилхлорида [34].



Реакция пентафторбензола с избытком фтороформа в среде пятифтористой сурьмы, также как и его реакция с хлороформом в присутствии хлористого алюминия (стр. 18), не останавливается на первоначальном продукте алкилирования пентафторбензола, а протекает более глубоко. При этом при обработке реакционной массы безводным HF , а затем водой образуются бис(пентафторфенил)фторметан и трис(пентафторфенил)метан* [35].



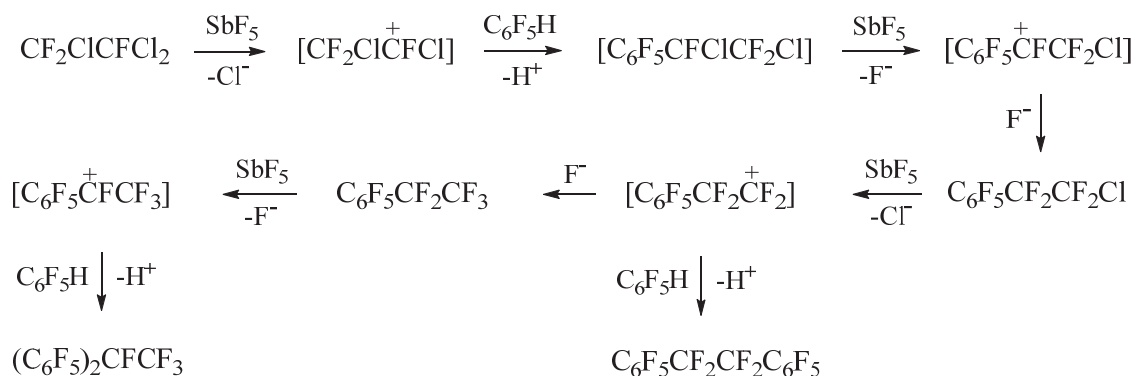
В отличие от этого, алкилирование пентафторбензола 1,1,2-трихлортрифторэтаном в присутствии пятифтористой сурьмы приводит к образованию β -хлорнафторэтилбензола наряду с небольшим количеством перфторэтилбензола, а также 1,1- и 1,2-бис(пентафторфенил)тетрафторэтанов [35].



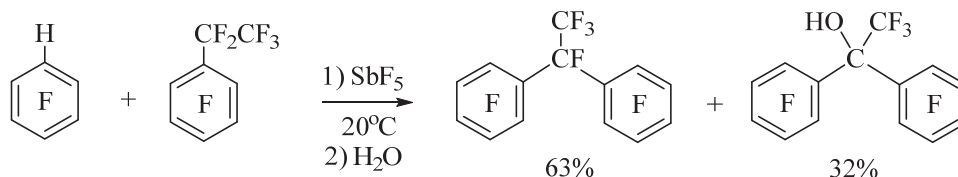
Авторы полагают, что в данном случае электрофильной частицей является 1,2-дихлортрифторэтильный катион, который получается при отщеплении

* Здесь и далее в скобках на схемах приводится содержание продуктов в реакционной смеси по данным ГЖХ

аниона хлора от CFCl_2 -группы трихлортрифторэтана под действием SbF_5 . Этот ион атакует пентафторбензол, давая после выброса протона α,β -дихлор-октафторэтилбензол. В последнем под действием пятифтористой сурьмы происходит обмен атома хлора на фтор в α -положении, приводящий к основному продукту реакции. В β -хлорнонафторэтилбензоле под действием SbF_5 может происходить отщепление аниона хлора с образованием перфтор-2-фенилэтильного катиона, который реагирует со второй молекулой пентафторбензола, давая 1,2-бис(пентафторфенил)тетрафторэтан, либо присоединяет фторид ион. Из получающегося при этом этилбензола в среде пятифтористой сурьмы образуется перфтор-1-фенилэтильный катион, взаимодействие его с пентафторбензолом приводит к 1,1-бис(пентафторфенил)тетрафторэтану.

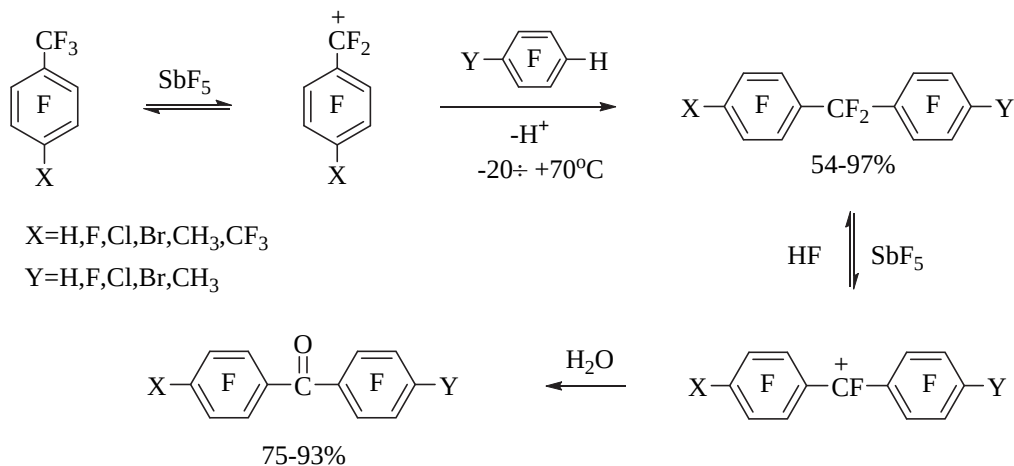


Действительно, отдельным опытом было показано, что перфторэтилбензол реагирует с пентафторбензолом в присутствии SbF_5 при комнатной температуре, давая после обработки водой смесь 1,1-бис(пентафторфенил)тетрафторэтана и 1,1-бис(пентафторфенил)трифторэтан-1-ола [35].



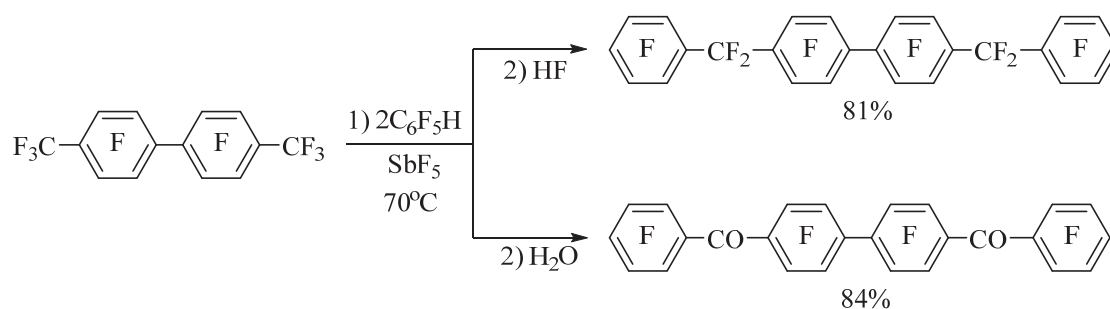
Пентафторбензол и 4-Y-2,3,5,6-тетрафторбензолы ($\text{Y}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) легко алкилируются октафтортолуолом и 4-X-гептафтортолуолами ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$)

в среде пятифтористой сурьмы с образованием полифтордифенилметанов либо полифторбензофенонов, представленных на схеме ниже, при обработке реакционной смеси соответственно фтористым водородом или водой [36].

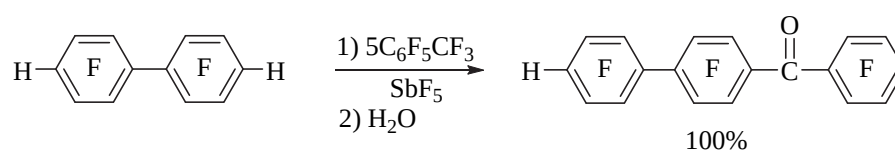


Показано, что из 4-X-гептафтортолуолов ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3$) под действием SbF_5 генерируются соответствующие α, α -дифторбензильные катионы (ЯМР ^{19}F [37]), которые атакуют полифторбензол, давая после отщепления протона замещённые дифенилметаны. Последние существуют в среде пятифтористой сурьмы в виде растворов солей полифтордифенилметильных катионов, которые не реагируют с избытком полифторбензола [38]. Раствор перфтор-*n*-ксилола в SbF_5 не содержит перфтор-*n*-метилбензильного катиона в концентрации, достаточной для наблюдения методом ЯМР ^{19}F [37], однако в небольшой концентрации он, по-видимому, получается, о чём может свидетельствовать образование соответствующих диарилметанов в реакции этого раствора с пентафторбензолом и 2,3,5,6-тетрафтортолуолом [36, 38].

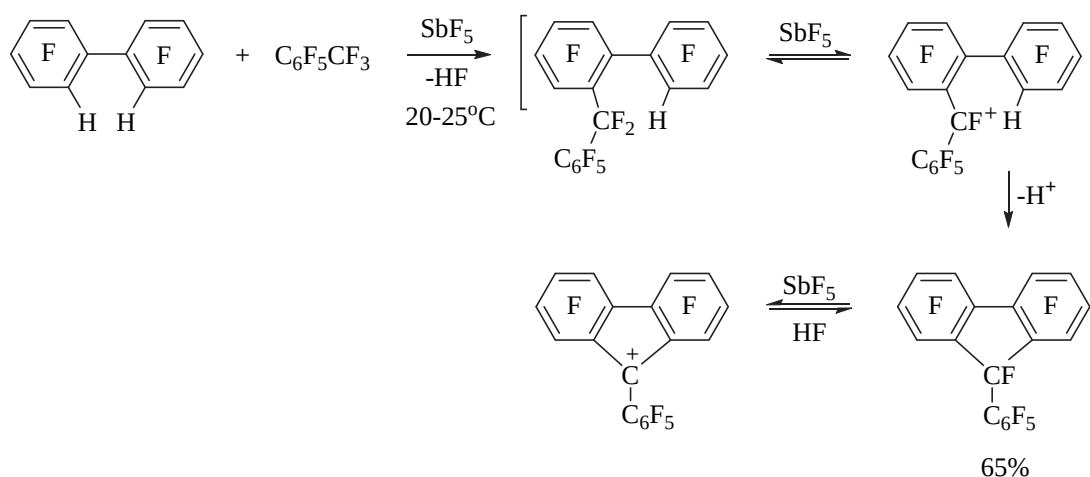
Перфтор-4,4'-диметилбифенил в среде пятифтористой сурьмы также не даёт в заметной концентрации катионов (моно- или ди-), однако взаимодействует с двумя молями $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ с образованием (в зависимости от условий обработки реакционной смеси) перфтор-4,4'-дибензилбифенила либо перфтор-4,4'-дibenзоилбифенила [36].



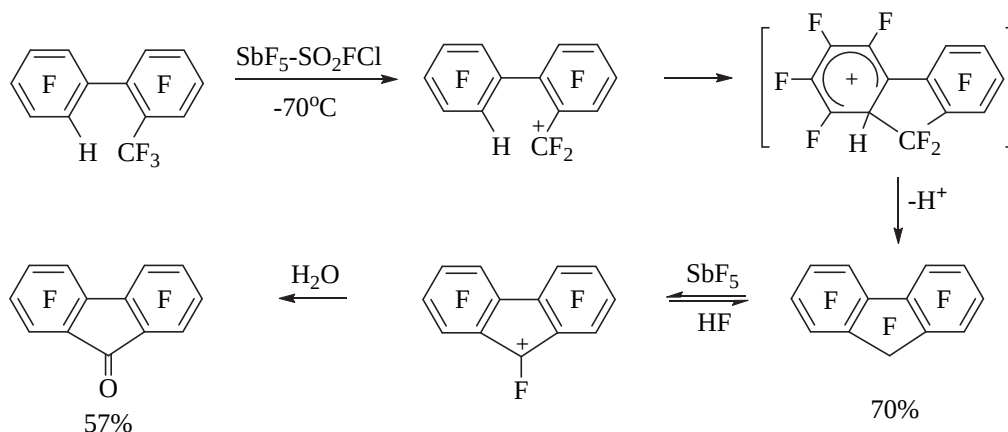
В отличие от этого, в реакции 4,4'-Н,Н-октафторбифенила с избытком октафтортолуола в среде SbF_5 получается только продукт моноалкилирования октафторбифенила [36].



При взаимодействии 2,2'-Н,Н-октафторбифенила с октафтортолуолом в пятифтористой сурьме происходит "двойное" алкилирование бифенила с образованием раствора соли перфтор-9-фенилфлуоренильного катиона, которая после обработки безводным фтористым водородом даёт перфтор-9-фенил-9Н-флуорен [39].

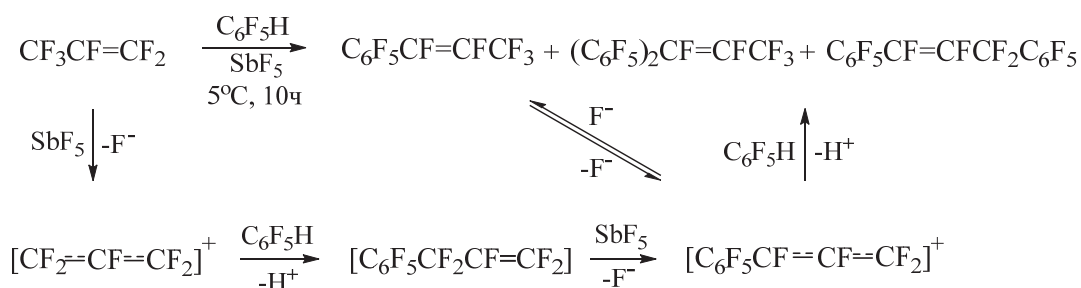


Аналогичным образом в результате внутримолекулярной циклизации 2-трифторметил-2'-Н-октафторбифенила генерирован перфторфлуоренильный катион, а также получены перфтор-9*H*-флуорен и перфторфлуорен-9-он [39].



1.1.3. Превращения при алкенилировании

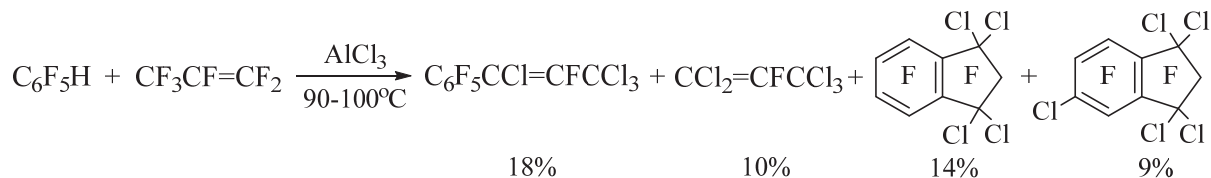
Неполностью фторированные ароматические соединения могут вступать в электрофильные реакции с полифторированными пропенами и циклогексадиенами. Так, алкенилирование пентафторбензола гексафторпропиленом в среде пятифтористой сурьмы даёт перфтор-1-фенилпроп-1-ен наряду с перфторированными 1,1- и 1,3-дифенилпроп-1-енами, среди которых преобладает 1,3-изомер [40, 41]:



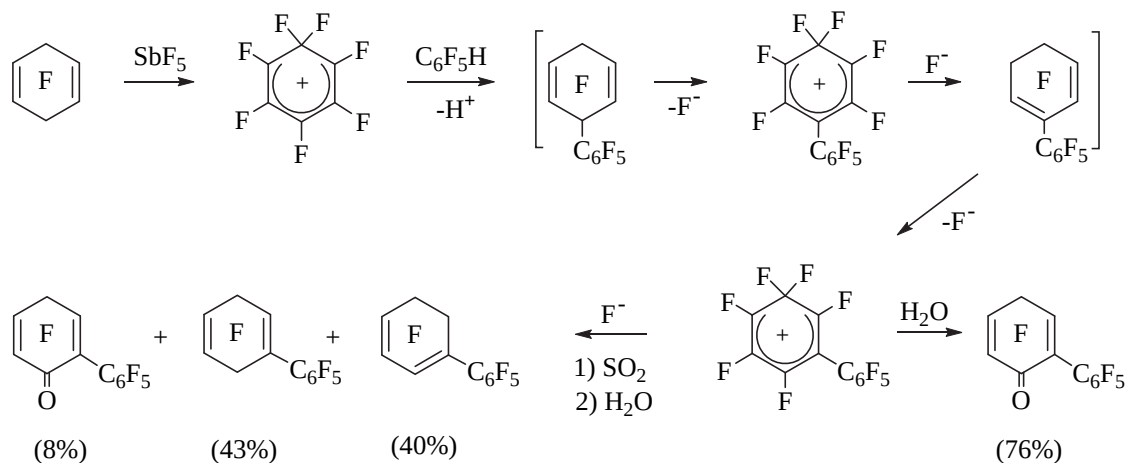
Предполагается, что образующийся из гексафторпропилена под действием пятифтористой сурьмы перфтораллильный катион (этот ион был генерирован позже [42]) атакует молекулу пентафторбензола, давая после выброса протона перфтораллилбензол, который под действием пятифтористой сурьмы изомеризуется в термодинамически более устойчивый перфтор-1-фенилпроп-1-ен [41]. Образование дифенилпроизводных может быть представлено аналогичным образом [41].

При нагревании пентафторбензола с гексафторпропиленом в присутствии хлористого алюминия происходит не только алкенилирование пентафторбензола

с замещением атома водорода на пергалоидпропенильную группу, но и последующая циклизация фенилпропенов с образованием хлорсодержащих полифторинданов [43]. Более подробно о циклизации на стр. 32.



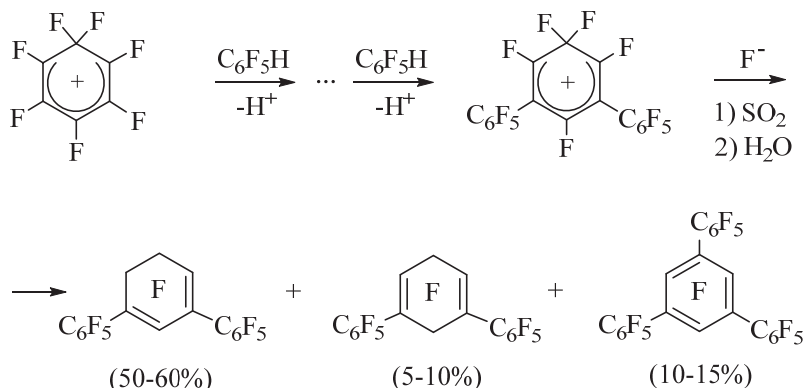
Полифторированные циклогексадиенильные катионы тоже могут выступать в качестве электрофилов по отношению к ароматическим субстратам. Так, при взаимодействии соли гептафторбензолониевого катиона, генерированного из перфторциклогекса-1,4-диена под действием пятифтористой сурьмы, с одним эквивалентом $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ образуется соль перфтор-3-фенилбензолониевого катиона. Её гидролиз или разбавление SO_2 приводит к образованию перфтор-2-фенилциклогекса-2,5-диен-1-она или смеси перфторированных 1-фенилциклогекса-1,3-диена и 1-фенилциклогекса-1,4-диена [44].



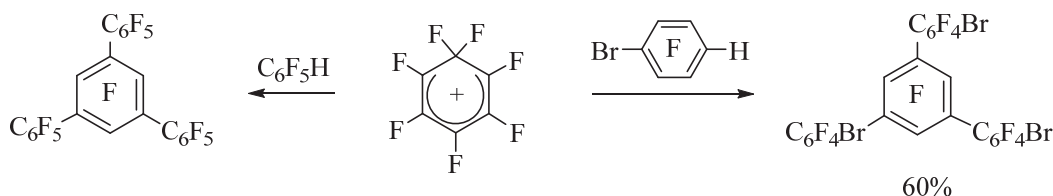
Реакция, по-видимому, протекает путём атаки пентафторбензола наиболее электрофильным *пара*-положением гептафторбензолониевого катиона с последующей серией взаимных превращений перфторированных фенилциклогексадиенов и фенилбензолониевых ионов [44].

Подобным образом при взаимодействии гептафторбензолониевого катиона с двумя эквивалентами $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ синтезированы 1,3-дифенилциклогекса-1,3-диен

и 1,5-дифенилциклогекса-1,4-диен с примесью перфтор-1,3,5-трифенилбензола [45].

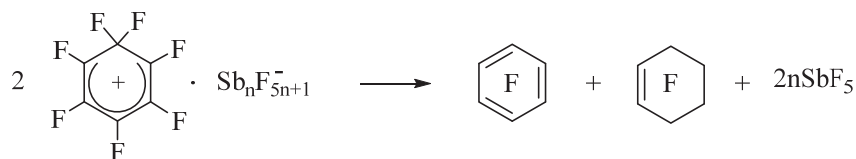


Последний с высоким выходом получается в качестве единственного продукта реакции гептафторбензолониевого катиона с избытком $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ [45, 46].

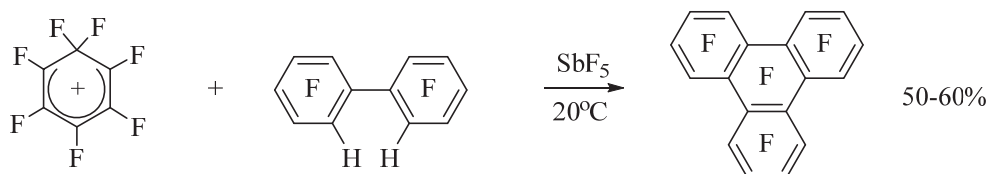


Аналогично, 1,3,5-трис(4-бромтетрафторфенил)трифторбензол образуется при взаимодействии гептафторбензолониевого иона с избытком бром-2,3,5,6-тетрафторбензола [45].

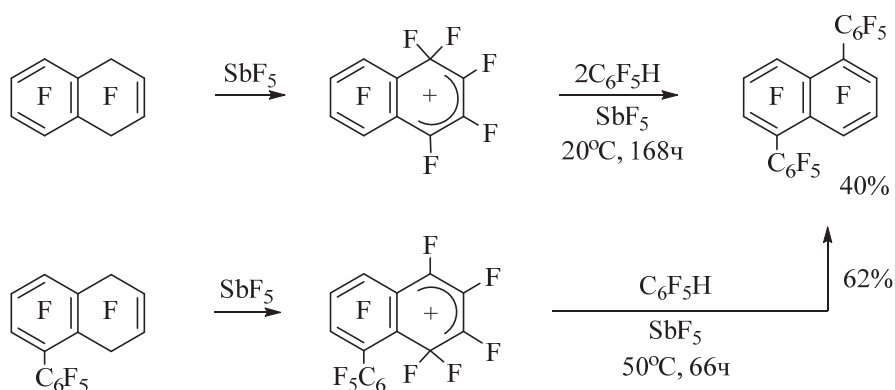
По мнению авторов, это означает, что сразу после вхождения третьей полифторарильной группы в дифенилбензолониевый ион начинает протекать ароматизация циклогексадиенильного фрагмента какого-либо из трифенилбензолониевых ионов. Механизм ароматизации неясен, но, судя по выходу ($\geq 50\%$) продукта реакции, процесс не может быть сведен к диспропорционированию [45], которое известно для соли гептафторбензолониевого катиона [47]:



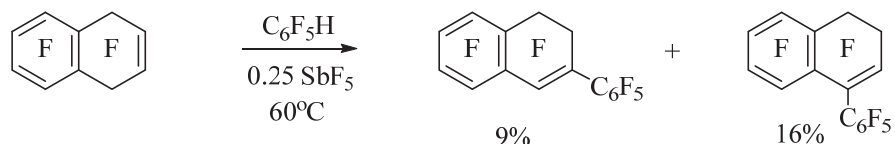
Подобная ароматизация промежуточных продуктов происходит также при образовании перфтортрифенилена в реакции 2,2'-Н,Н-октафторбифенила с гептафторбензолониевым катионом [46]:



При взаимодействии перфторнафталин-1-ониевого иона, генерированного из перфтор-1,4-дигидронафталина в среде пятифтористой сурьмы, с избытком пентафторбензола получается перфтор-1,5-дифенилнафталин [46]. Последний является также продуктом реакции перфтор-5-фенил-1,4-дигидронафталина с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии SbF_5 [46].

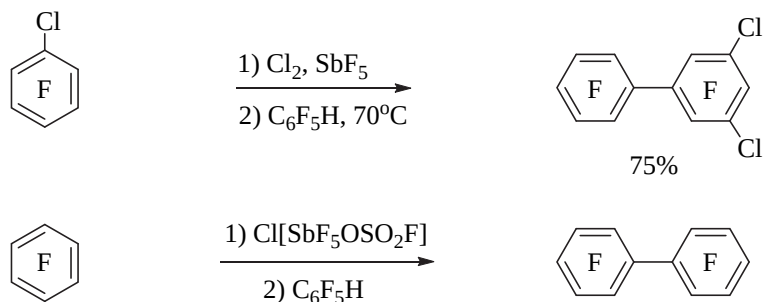


Следует отметить, что из пентафторбензола и перфтор-1,4-дигидронафталина, взятых в эквимолярном соотношении, в присутствии каталитических количеств SbF_5 с невысоким выходом синтезированы перфторированные 3-фенил- и 4-фенил-1,2-дигидронафталины [44].



В тех случаях, когда пентафторбензол реагирует с хлорсодержащими полифторбензолониевыми ионами, ароматизация промежуточных продуктов

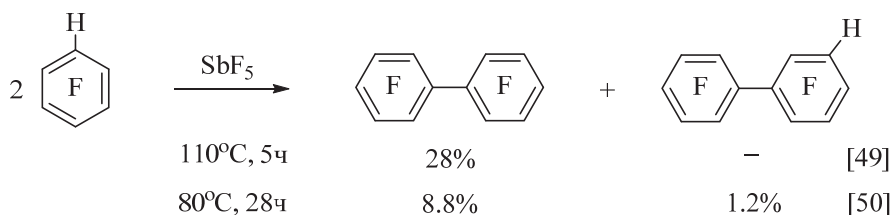
происходит уже на стадии монофенилциклогексадиенов. Так, бензолониевые ионы, получающиеся при действии на хлорпентафторбензол хлора в среде пятифтористой сурьмы, взаимодействуют с пентафторбензолом, давая с высоким выходом 3,5-дихлороктафторбифенил [48].



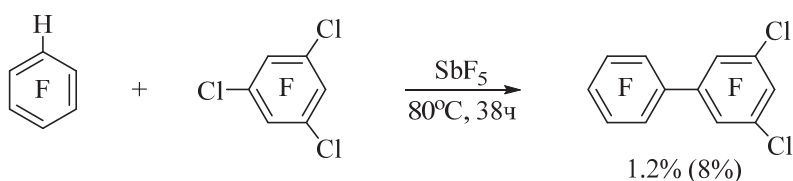
В работе [48] сообщается, что при добавлении пентафторбензола к смеси, получающейся при смешении гексафторбензола с комплексом фторсульфата хлора и пятифтористой сурьмы, образуется декафторбифенил (эксперимент в статье отсутствует).

1.1.4. Арилирование

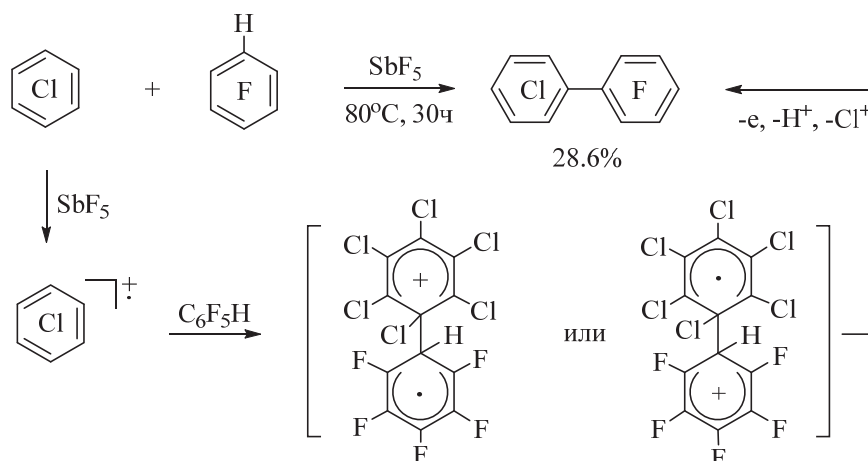
Пентафторбензол при нагревании с пятифтористой сурьмой в отсутствие других реагентов димеризуется с образованием декафторбифенила и следов 3-Н-нонафторбифенила:



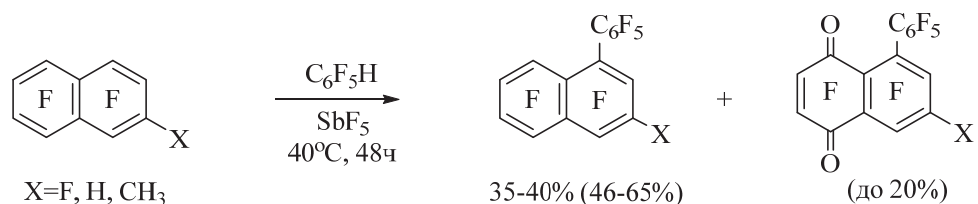
Гексафтор- и хлорпентафторбензол, по-видимому, не реагируют с пентафторбензолом в среде SbF_5 при 80°C , а 1,3,5-трихлортрифторбензол, взятый в избытке по отношению к пентафторбензолу, даёт с небольшим выходом 3,5-дихлороктафторбифенил [50].



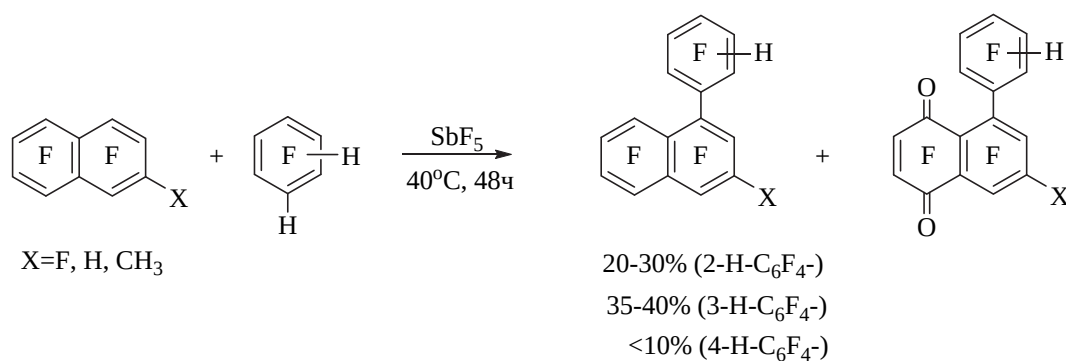
Нагревание гексахлорбензола с избытком C_6F_5H в пятифтористой сурьме приводит к 2,3,4,5,6-пентахлорпентафторбифенилу с удовлетворительным выходом. В этом случае гексахлорбензол, по-видимому, окисляется SbF_5 до катион-радикала, который реагирует с пентафторбензолом по схеме [50]:



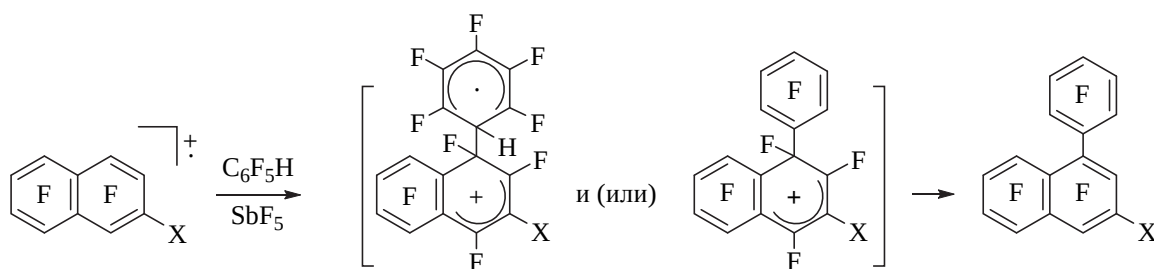
Стабильные катион-радикалы 2-Х-гептафторнафталинов ($X=F, H, CH_3$) взаимодействуют с пентафторбензолом в среде пятифтористой сурьмы с образованием после обработки реакционной смеси водой 3-Х-1-(пентафторфенил)гептафторнафталинов наряду с соответствующими 7-Х-5-(пентафторфенил)тетрафтор-1,4-нафтохинонами [51].



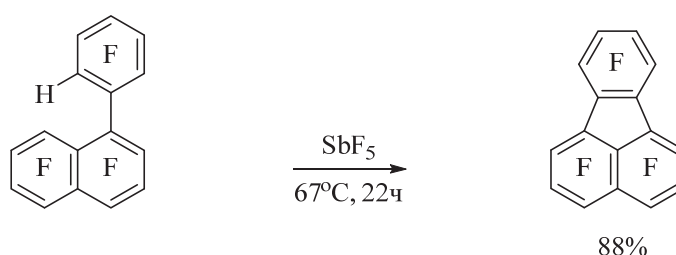
Аналогично протекает реакция этих же катион-радикалов нафталинов со всеми тетрафторбензолами [52]:



Анализ приведённых данных с учётом ориентации для случаев X=H,CH₃ и относительной стабильности полифторированных арениевых ионов, содержащих эти заместители, дал основание авторам полагать, что реакция протекает с промежуточным образованием частиц, приведенных на схеме [51]:



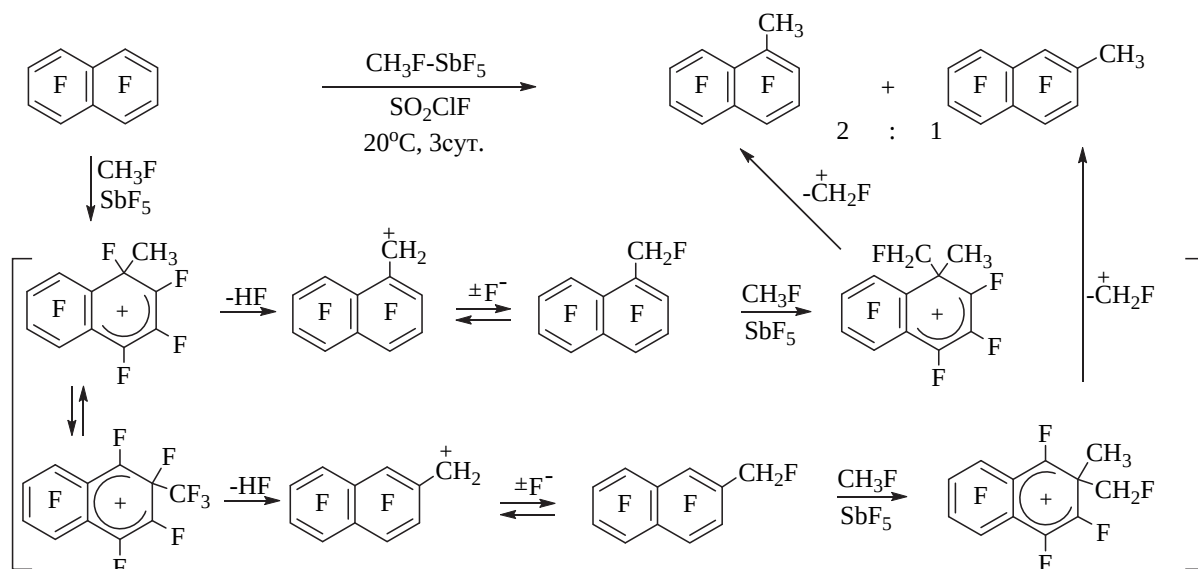
При выдерживании 1-(2-Н-тетрафторфенил)гептафторнафталина с пятифтористой сурьмой в более жёстких условиях с высоким выходом получается перфторфлуорантен [52].



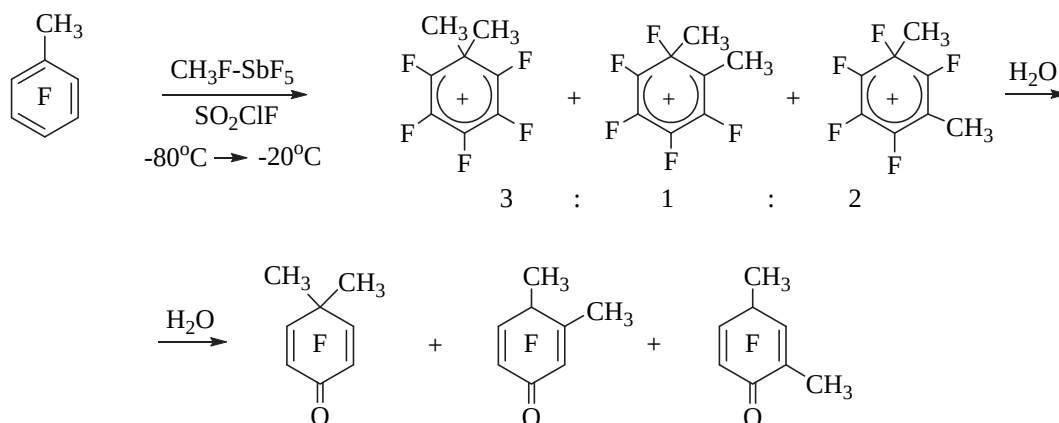
1.2. Реакции полифтораренов, не содержащих в кольце атомов водорода

Октафторнафталин реагирует с комплексом фтористого метила и пятифтористой сурьмы при комнатной температуре с образованием (после гидролиза) 1-метил- и 2-метилгептафторнафталинов с выходом 40-50%.

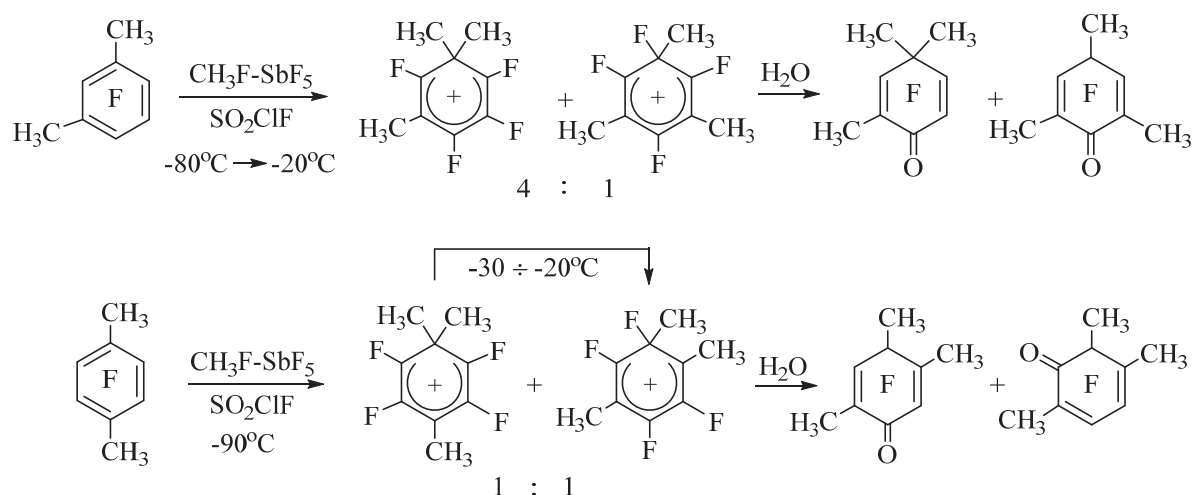
Предполагается, что реакция протекает по механизму викариозного электрофильного замещения атома фтора по схеме [53]:



Из пентафтортолуола и фтористого метила в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ при низкой температуре генерированы 1,1-, 1,2- и 1,3-диметилпентафторбензолониевые ионы, соотношение которых не менялось при повышении температуры до -20°C . При гидролизе этой смеси получены соответствующие диметилтетрафтор-2,5-циклогексадиен-1-оны [54]:

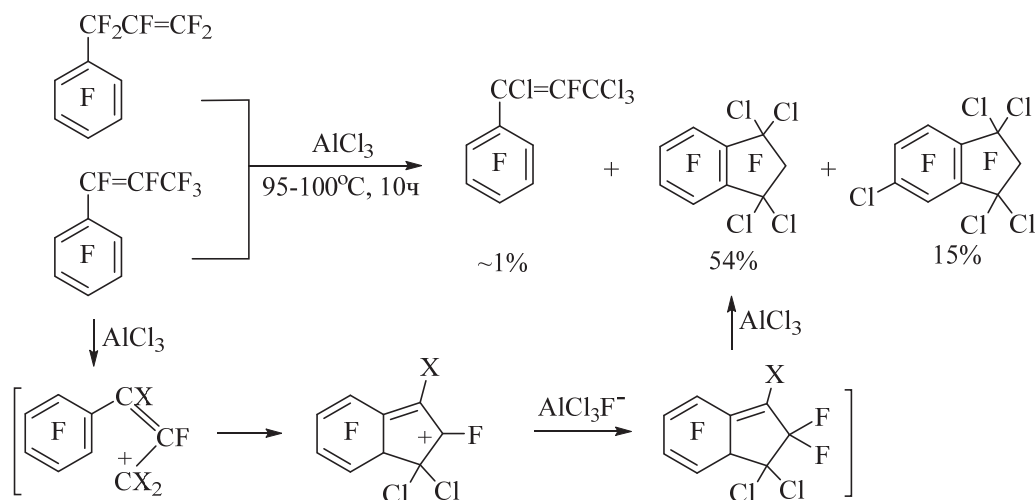


При метилировании тетрафтор-*мета*-ксилола в аналогичных условиях преимущественно генерируется 1,1,3-триметилтетрафторбензолониевый ион наряду с его 1,3,5-изомером. Соотношение ионов остаётся постоянным до -20°C , а гидролиз смеси приводит к 2,4,4-триметил- и 2,4,6-триметилтрифтор-2,5-циклогексадиен-1-онам [54]:



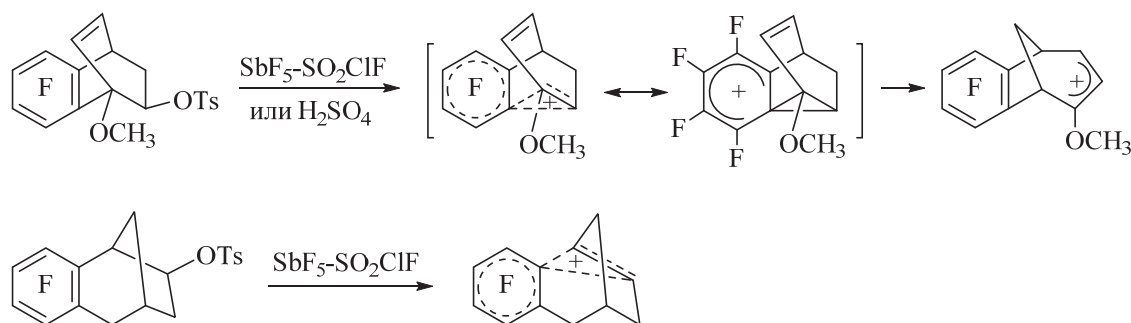
При метилировании тетрафтор-*пара*-ксилола при низкой температуре образуется раствор примерно равных количеств солей 1,1,4-триметил- и 1,2,5-триметилтетрафторбензолониевых ионов, а при повышении температуры до $-30 \div -20^\circ\text{C}$ первый ион изомеризуется во второй. В результате гидролиза реакционной смеси преимущественно получается 2,4,5-триметилтрифтор-2,5-циклогексадиен-1-он наряду с 2,5,6-триметилтрифтор-2,4-циклогексадиен-1-оном [54].

При взаимодействии перфторированных аллилбензола и β -метилстирола с хлористым алюминием происходит замыкание пропенильного фрагмента на фторированное ароматическое кольцо, процесс сопровождается обменом атомов фтора на хлор [43]:



Подобное замыкание алкенильного фрагмента на фторированное ароматическое кольцо в перфтор-1-(бут-2-ен-2-ил)-2-метилбензоле под действием SbF_5 рассмотрено в Главе 3 (стр. 68).

В заключение отметим, что в настоящем обзоре не рассматриваются проанализированные в монографиях [55, 56] многочисленные примеры катионоидных перегруппировок производных тетрафторбензобаррелена и подобных соединений, которые также можно отнести к реакциям полифтор-ароматических соединений с С-электрофилами, например:



Таким образом, из рассмотренных работ следует, что взаимодействие полифтораренов с С-электрофильными реагентами может протекать как межмолекулярно так и внутримолекулярно. При этом при наличии в ароматическом кольце субстрата атома водорода происходит замещение последнего, а в его отсутствие может осуществляться атака С-электрофилом ароматического кольца как по атому углерода, связанному с алкильной или перфторалкильной группой, так и по атому углерода, связанному с атомом фтора.

ГЛАВА 2

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ФЕНИЛ- И АЛКИЛФЕНИЛ- БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ

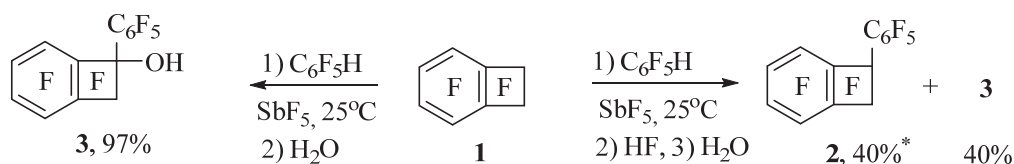
Редкие для фторуглеродов катионоидные перегруппировки, в основном, были найдены и изучены нами на примере превращений перфторбензоциклоалкенов (бензоциклобутен, индан, тетралин) и их перфторалкилпроизводных под действием пятифтористой сурьмы (Глава 3).

Полифторбензоциклоалкены с пентафторфенильной группой в алициклической части молекулы, необходимые для изучения катионоидных скелетных превращений, не были известны. В литературе описано алкилирование полифторбензолов полифторированными алкилбензолами в среде пятифтористой сурьмы, приводящее к образованию полифтордиарилалканов (Глава 1, стр. 22).

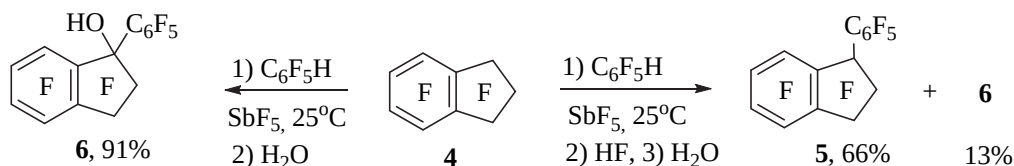
Представляло интерес вовлечь полифторированные бензоциклоалкены в реакцию с пентафторбензолом, как в плане изучения их реакционной способности, так и с целью синтеза производных, содержащих пентафторфенильные группы в алициклической части бензоциклоалкена.

2.1. Взаимодействие перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина с пентафторбензолом в присутствии SbF_5 [57]

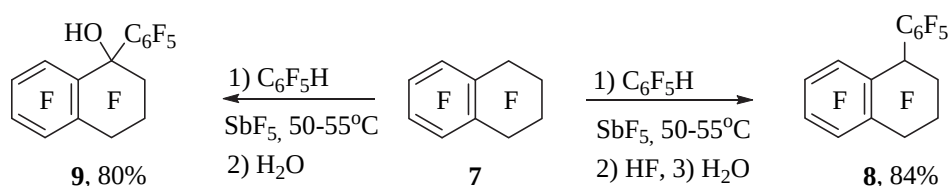
Показано, что перфторбензоциклобутен (**1**) реагирует с эквимольным количеством $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в избытке SbF_5 (3 моля на 1 моль субстрата), давая после обработки реакционной смеси безводным HF , а затем водой перфтор-1-фенилбензоциклобутен (**2**) наряду с перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-олом (**3**). Гидролиз реакционной смеси (без предварительной обработки HF) приводит к образованию продукта **3**. При использовании меньших количеств пятифтористой сурьмы (1.2 моль) реакция не проходит до конца даже при повышении температуры до 50°C .



Аналогично, при взаимодействии перфториндана (4) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 получается, в зависимости от обработки, перфтор-1-фенилиндан (5) наряду с перфтор-1-фенилиндан-1-олом (6) либо гидроксипроизводное 6.



Нагревание перфтортетралина (7) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии 5 молей SbF_5 при $50-55^\circ\text{C}$ приводит после обработки реакционной смеси безводным HF , затем водой к перфтор-1-фенилтетралину (8). При гидролизе реакционной смеси без предварительной обработки HF образуется перфтор-1-фенилтетралин-1-ол (9).

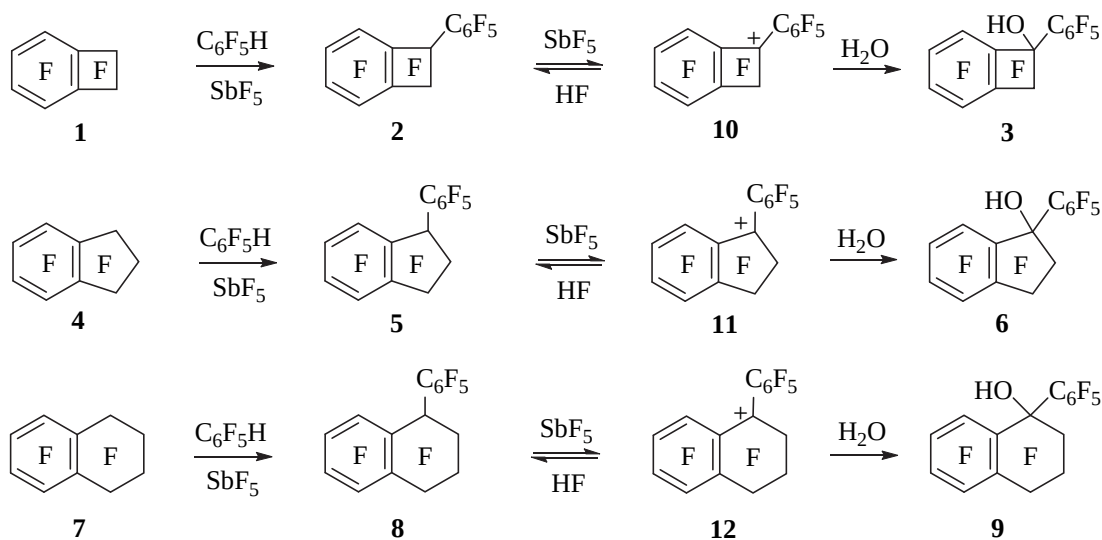


Следует отметить, что при проведении реакции тетралина 7 с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии 3 молей при 25°C (как в случае бензоциклобутена 1 и индана 4) остается значительное количество непрореагировавших исходных соединений.

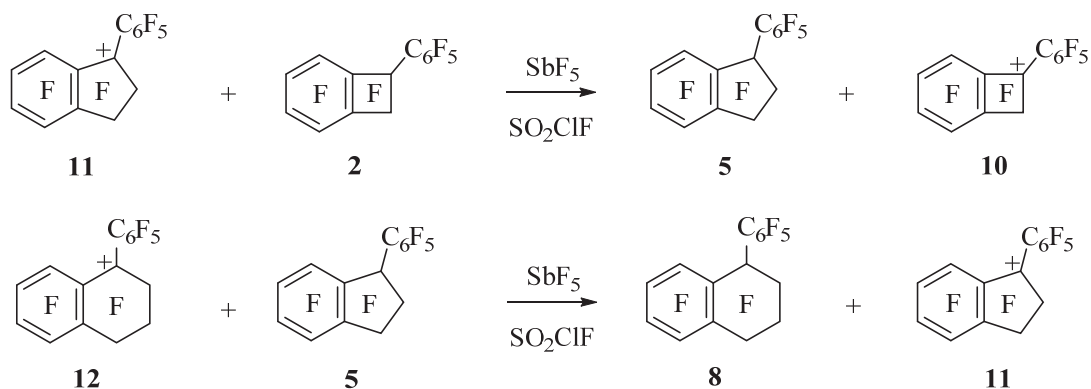
Методом конкурентных реакций установлено, что скорость взаимодействия бензоциклобутена 1 с пentaфторбензолом в среде SbF_5 выше таковой для индана 4. Таким образом, относительная реакционная способность бензоциклоалкенов в реакции с пentaфторбензолом зависит от размера алициклического фрагмента субстрата и понижается при переходе от бензоциклобутена 1 к индану 4 и тетралину 7, что согласуется с реакционной способностью этих соединений при их взаимодействии с фторолефинами [58, 59].

* Здесь и далее на схемах приведены выходы продуктов по данным ГЖХ и спектроскопии ЯМР¹⁹F

Перфтор-1-фенилбензоциклоалкены **2**, **5** и **8** в среде SbF_5 существуют в виде солей перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ильного (**10**) перфтор-1-фенилиндан-1-ильного (**11**) и перфтор-1-фенилтетралин-1-ильного (**12**) катионов соответственно. Действительно, при добавлении пентафторбензола к раствору бензоциклобутена **1**, индана **4** и тетралина **7** в избытке SbF_5 генерируются катионы **10**, **11** и **12** соответственно. Эти ионы генерируются также при растворении соединений **2**, **5** и **8** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.



Обнаружено, что относительная устойчивость фенилбензоциклоалкенильных катионов уменьшается в ряду **10**>**11**>**12**. Так, при прибавлении соединения **2** к раствору соли катиона **11** в $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ ион **11** превращается в предшественник **5**, а из соединения **2** генерируется ион **10**. Аналогичным образом показана большая относительная устойчивость катиона **11** по сравнению с ионом **12**.

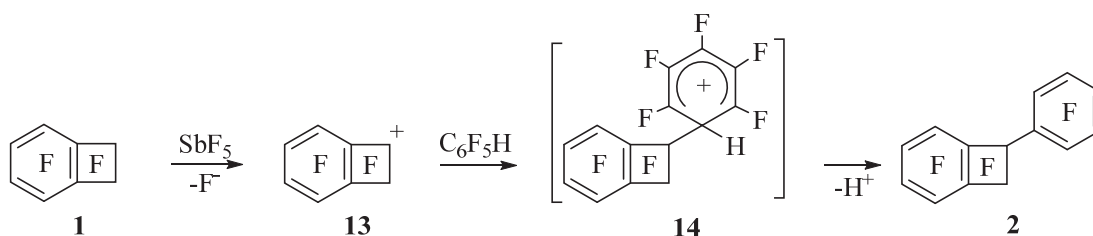


Полученные экспериментальные данные для раствора согласуются с MNDO-расчетами относительной устойчивости катионов **10-12** в газовой фазе. Оказалось, что рассчитанная относительная устойчивость фенилинданильного **11** и фенилтетралинильного **12** катионов ниже таковой фенилбензоциклобутенильного катиона **10** соответственно на 1.4 ккал/моль и 11.6 ккал/моль.*

С различной относительной устойчивостью катионов **10-12**, по-видимому, связано разное количество гидроксипроизводных **3, 6, 9**, образующихся при обработке безводным HF и затем водой реакционных смесей, полученных в результате взаимодействия соединений **1, 4, 7** с пентафторбензолом (стр. 35). Действительно, чем ниже стабильность катиона, тем сильнее равновесие под действием HF сдвинуто в сторону предшественника **2, 5, 8** и тем меньше образуется гидроксипроизводного при последующей обработке смеси водой.

Механизм взаимодействия полифторбензоциклоалкенов с C_6F_5H в среде SbF_5 можно представить на примере бензоциклобутена **1** следующим образом. Из соединения **1** под действием SbF_5 образуется перфторбензоциклобутен-1-ильный катион (**13**) [58, 60] (см. также стр. 68), который атакует молекулу пентафторбензола с образованием σ -комплекса **14**. Последний выбрасывает протон, давая фенилбензоциклобутен **2**.

Это соединение, как уже отмечалось, в среде пятифтористой сурьмы дает катион **10**, взаимодействие которого с HF приводит к предшественнику **2**, а с водой – к гидроксипроизводному **3**.

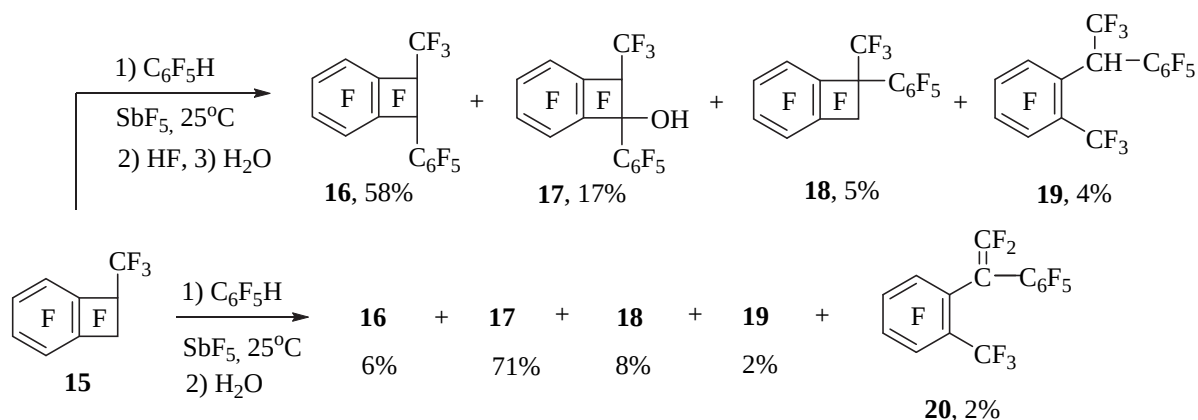


* Расчеты выполнены д.х.н. Л.Н. Щеголевой.

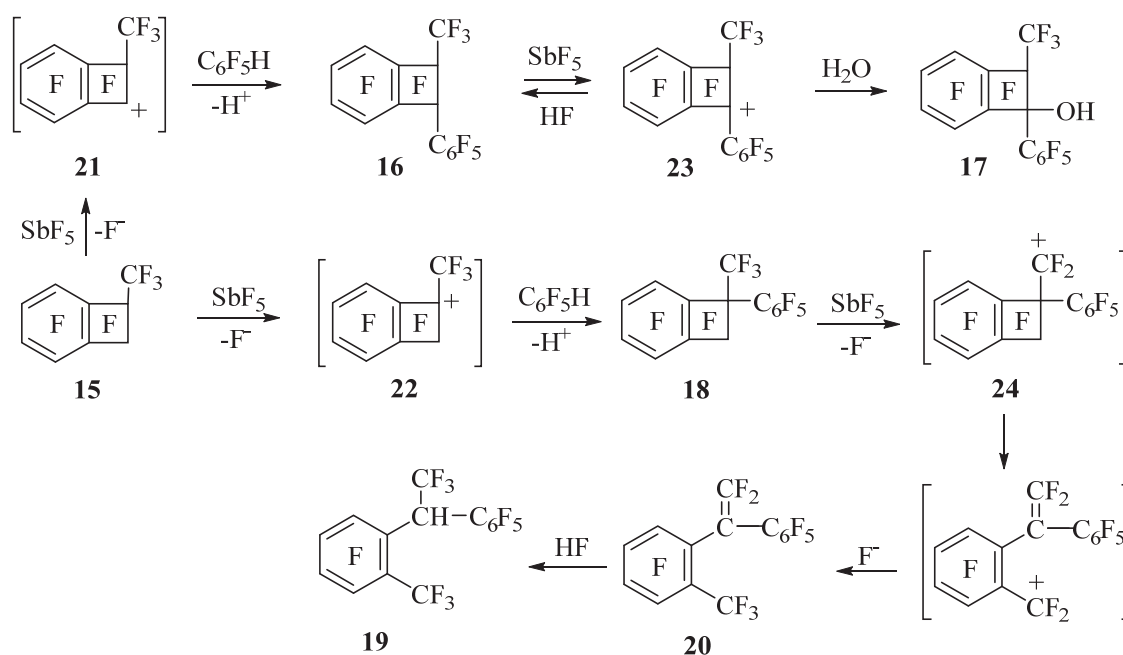
2.2. Пентафторфенилирование перфтор-1-алкилбензоциклоалкенов в реакции с пентафторбензолом в среде SbF_5 [61-64]

В перфтор-1-алкилбензоциклоалкенах бензильные положения неэквивалентны и в их реакциях с пентафторбензолом возможно образование двух региоизомеров.

Перфтор-1-метилбензоциклобутен (**15**) реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:3), давая после обработки реакционной смеси безводным HF и затем водой перфтор-1-метил-2-фенилбензоциклобутен (**16**) ($Z:E=22:78$) наряду с перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-олом (**17**) ($Z:E=43:57$), перфтор-1-метил-1-фенилбензоциклобутеном (**18**) и 1-(2-трифторметилтетрафторфенил)-1-пентафторфенил-2,2,2-трифторэтаном (**19**). При гидролизе реакционной смеси (без предварительной обработки безводным HF) получается, в основном, гидроксипроизводное **17** ($Z:E=43:57$) наряду с продуктами **16** ($Z:E=20:80$) и **18**, а также незначительными количествами дифенилэтана **19** и перфтор-1-(2-метилфенил)-1-фенилэтилена (**20**).



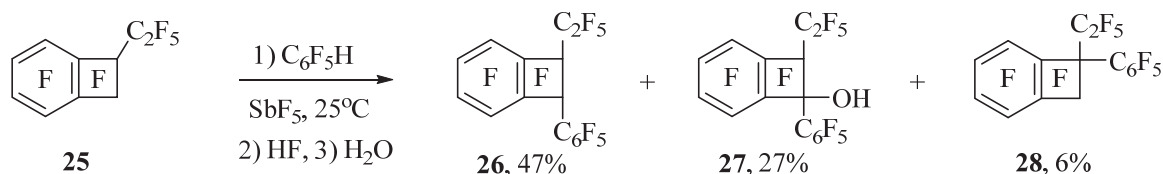
Образование соединений **16** и **18** происходит, по-видимому, в результате алкилирования пентафторбензола бензоциклобутенильными катионами **21** и **22**, которые получаются из соединения **15** под действием SbF_5 . Соединение **16** в среде SbF_5 даёт устойчивый перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (**23**), из которого при гашении реакционной смеси безводным HF , затем водой образуется перфторированный продукт **16**, а при гидролизе – спирт **17**. Катион **23** генерирован нами из индивидуального соединения **16** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.



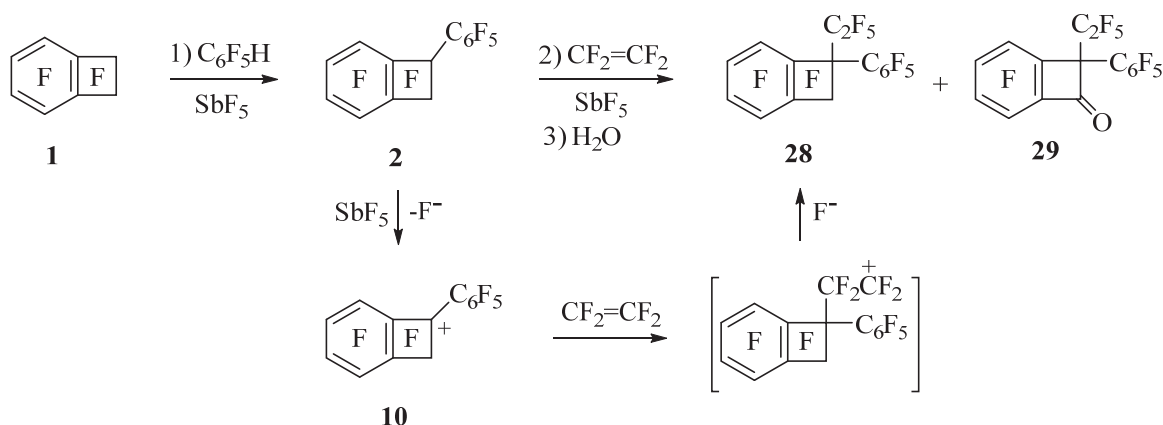
Продукт **20**, получается, по-видимому, в условиях реакции из соединения **18** в результате раскрытия четырехчленного цикла в промежуточном бензоциклобутенилметильном катионе **24** аналогично тому, как это происходит при взаимодействии перфтор-1,1-диалкилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой [65, 66]. Присоединение HF по двойной связи соединения **20** приводит к дифенилэтану **19**.

С учетом того, что соединения **19** и **20** – это продукты превращений 1,1-изомера **18** в условиях реакции, можно полагать, что в реакции соединения **15** с пентафторбензолом 1,2- и 1,1-метилфенилбензоциклобутены образуются в соотношении 90:10.

Перфтор-1-этилбензоциклобутен (**25**) реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии SbF_5 (1:1:3), давая после обработки реакционной смеси безводным HF , затем водой перфтор-2-фенил-1-этилбензоциклобутен (**26**) ($E:Z=70:30$) и перфтор-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ол (**27**) ($E:Z=42:58$) наряду с незначительным количеством перфтор-1-фенил-1-этилбензоциклобутена (**28**). Соотношение 1,2- и 1,1-изомеров в этой реакции равно 93:7.

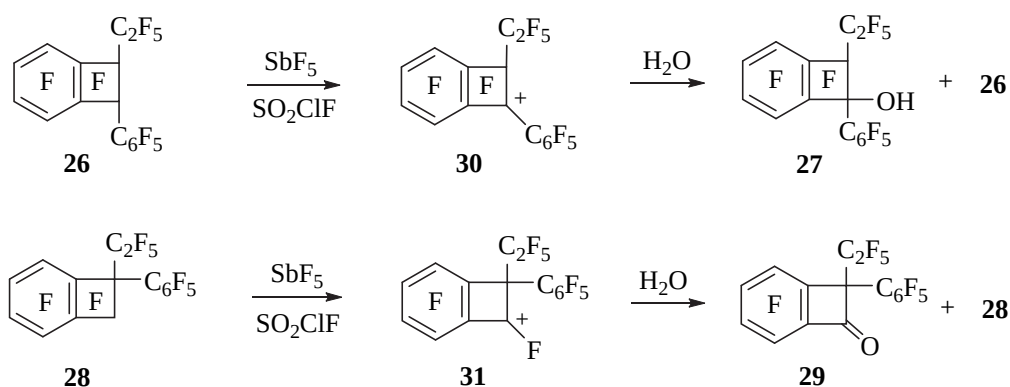


Соединение **28** образуется в отсутствие 1,2-изомера **26** при взаимодействии фенилбензоциклобутена **2** (полученного из бензоциклобутена **1** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (стр. 34)) с тетрафторэтиленом в присутствии SbF_5 . Реакционная смесь содержит также перфтор-2-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-он (**29**).

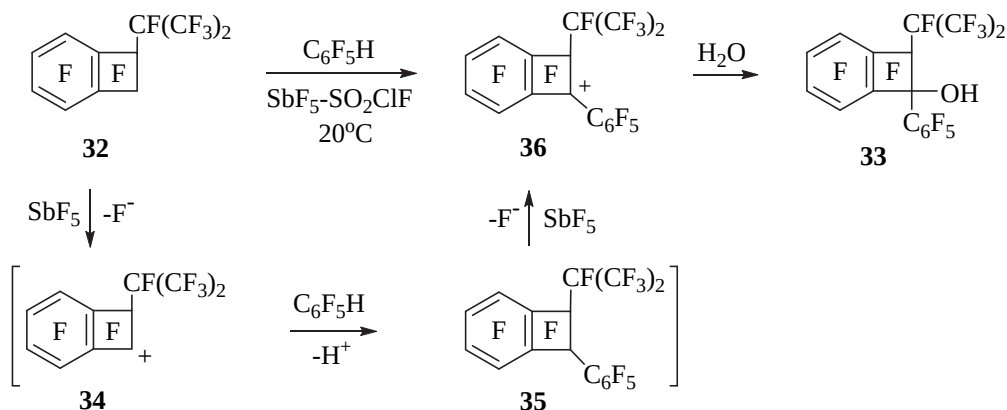


Можно полагать, что продукт **28** получается в этой реакции в результате алкилирования тетрафторэтилена фенилбензоциклобутенильным катионом **10**, образующимся из бензоциклобутена **2** под действием SbF_5 (стр. 36), подобно тому как это происходит при взаимодействии полифторбензоциклобутенов с фторолефинами в присутствии SbF_5 [58, 60].

Появление гидроксипроизводного **27** и кетона **29** в описанных реакциях обусловлено тем, что соединения **26** и **28** в среде SbF_5 существуют в виде солей перфтор-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильного (**30**) и перфтор-2-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильного (**31**) катионов соответственно. Катионы **30** и **31** генерированы при растворении индивидуальных соединений **26** и **28** в SbF_5 (10 молей на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF . Гидролиз соли катиона **30** приводит преимущественно к продукту **27**, а в случае катиона **31** получается смесь кетона **29** и предшественника **28** примерно в равном соотношении.

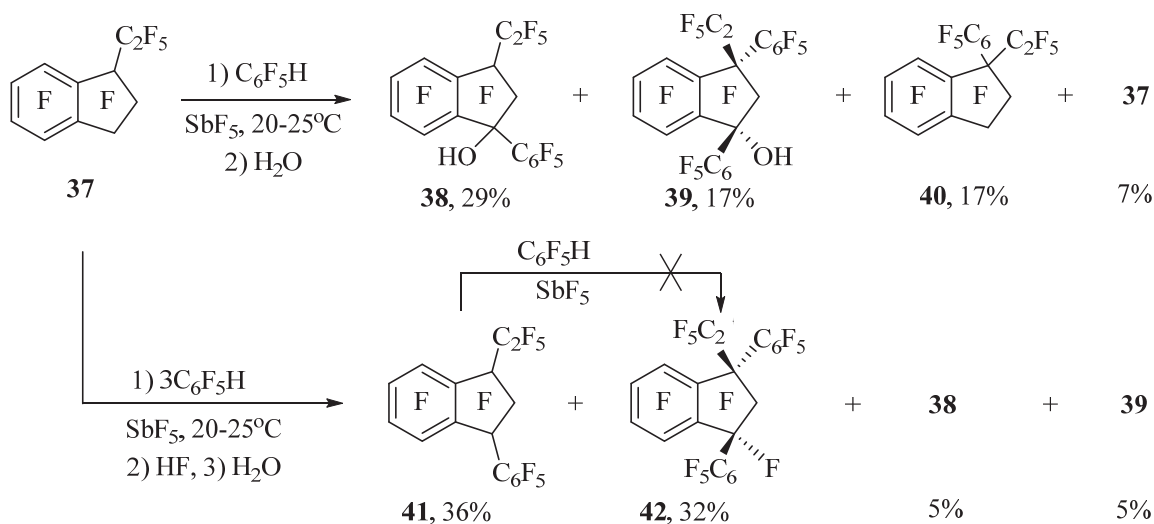


Взаимодействие перфтор-1-изопропилбензоциклобутена (**32**) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:21) с последующей обработкой реакционной смеси водой приводит к образованию перфтор-2-изопропил-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (**33**) (в форме одного геометрического изомера) в отсутствие перфтор-1-изопропил-1-фенилбензоциклобутена. Уменьшение количества 1,1-изомера при взаимодействии 1-алкилбензоциклобутенов **15**, **25** и **32** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ при увеличении объема перфторалкильной группы согласуется с литературными данными по ориентации в реакциях полифтор-1-алкилбензоциклобутенов с фторолефинами в присутствии SbF_5 [59, 60].



Реакция соединения **32** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ протекает, по-видимому, путем алкилирования пентафторбензола бензоциклобутенильным катионом **34**, при этом получается перфтор-1-изопропил-2-фенилбензоциклобутен (**35**), который в среде SbF_5 превращается в перфтор-2-изопропил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (**36**). Гидролиз последнего приводит к спирту **33**. Образование катиона **36** в условиях реакции бензоциклобутена **32** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ зафиксировано методом ЯМР ^{19}F .

Перфтор-1-этилиндан (**37**) реагирует с C_6F_5H в среде SbF_5 (1:1:3), давая после обработки водой перфтор-1-фенил-3-этилиндан-1-ол (**38**), *E*-перфтор-1,3-дифенил-3-этилиндан-1-ол (**39**) и перфтор-1-фенил-1-этилиндан (**40**). Кроме того, в смеси содержится непрореагировавший этилиндан **37**.



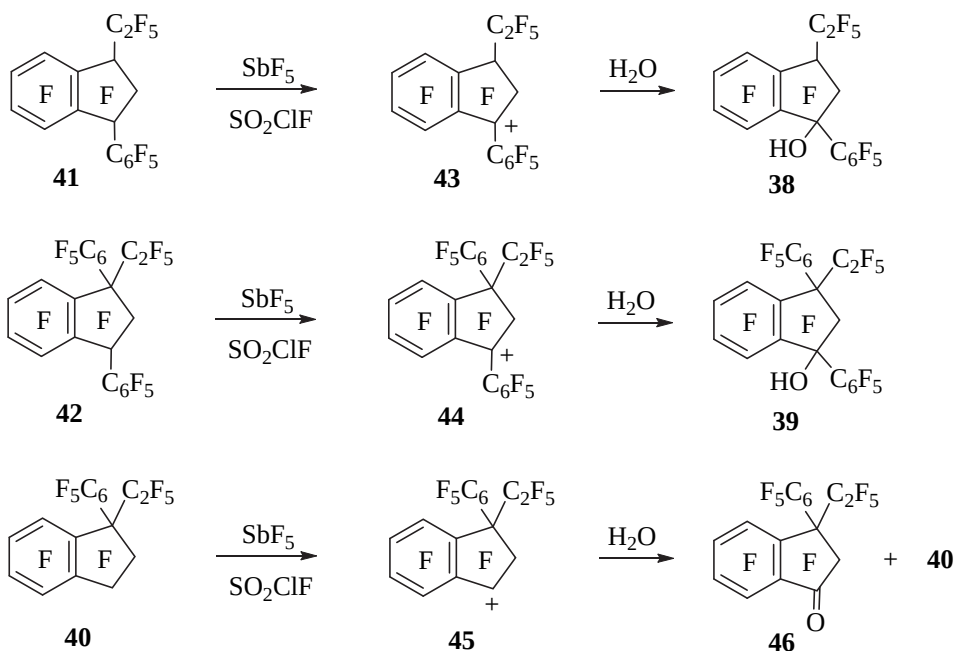
При взаимодействии соединения **37** с избытком пентафторбензола, после обработки реакционной смеси безводным HF и затем водой, образуется перфтор-1-фенил-3-этилиндан (**41**) и *E*-перфтор-1,3-дифенил-1-этилиндан (**42**) наряду с гидроксипроизводными **38** и **39**, а продукт **40** в смеси отсутствует. Соединения **39** и **42** образуются в виде одного, а **38** и **41** – в виде двух геометрических изомеров, причем во всех случаях в преобладающем изомере перфторэтильная и пентафторфенильная группы находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу.

Отдельным опытом показано, что индивидуальный изомер **41** в аналогичных условиях не реагирует с C_6F_5H . Следовательно, дифенил-производное **42** образуется из соединения **40**, а не из изомера **41**.

Соединения **41** и **42** в среде SbF_5 существуют в виде солей перфтор-1-фенил-3-этилиндан-1-ильного (**43**) и перфтор-1,3-дифенил-3-этилиндан-1-ильного (**44**) катионов соответственно, поэтому при гашении реакционной смеси безводным HF из солей ионов **43** и **44** образуются соединения **41** и **42**, а при гидролизе – спирты **38** и **39**.

Катионы **43** и **44**, а также перфтор-3-фенил-3-этилиндан-1-ильный катион (**45**) были генерированы из индивидуальных предшественников **41**, **42** и **40**.

соответственно в избытке SbF_5 (>10 молей на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF . Гидролиз солей катионов **43** и **44** приводит к соответствующим спиртам **38** и **39**, а в случае катиона **45** получается смесь перфтор-3-фенил-3-этилиндан-1-она (**46**) и соединения **40**.

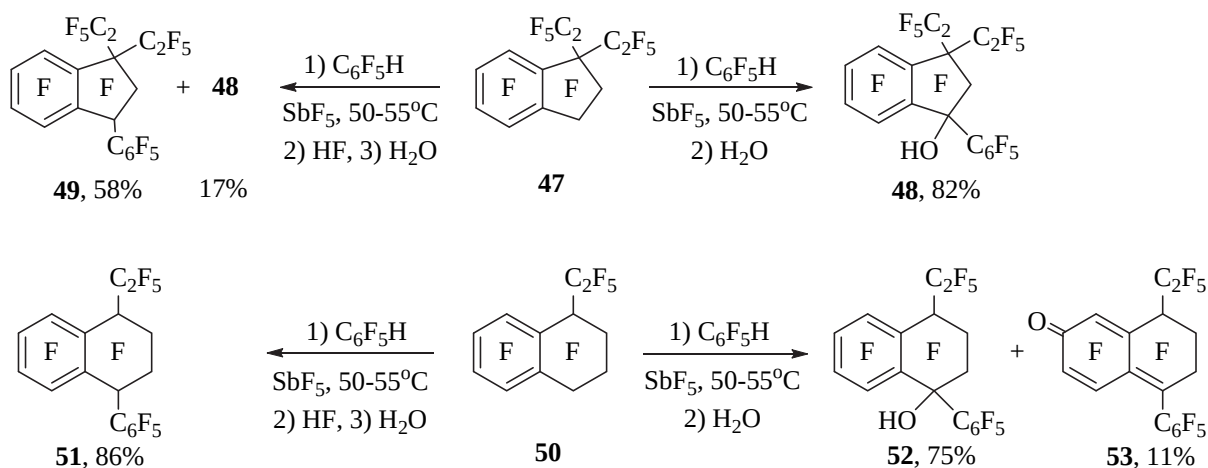


В ионах **43** и **44**, как и в фенилинданильном катионе **11** (см стр. 54), пentaфторфенильная группа, находящаяся у карбокатионного центра, по-видимому, имеет значительный угол поворота относительно плоскости, в которой расположены атомы тетрафторбензольного кольца, а также катионный центр и связанные с ним атомы. В результате этого стерическая доступность катионного центра в ионах **43** и **44** понижается по сравнению с таковой в ионах, генерируемых из соединений **37** и **40** и, как следствие, реакционная способность соединений **41** и **42** при их взаимодействии с пentaфторбензолом уменьшается по сравнению с **37** и **40**, поэтому реакция дальше не идет.

Диэтилиндан **47**, как и этилиндан **37**, реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии SbF_5 (1:1:5), однако его полное превращение происходит в более жестких условиях. При этом после гидролиза реакционной смеси образуется перфтор-1-фенил-3,3-диэтилиндан-1-ол (**48**), а после обработки смеси безводным HF и затем водой – перфтор-1-фенил-3,3-диэтилиндан (**49**) наряду со спиртом **48**.

Реакция перфтор-1-этилтетралина (**50**) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:5), в отличие от этилиндана **37**, протекает селективно. Так, из соединения **50** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$

в пятифтористой сурьме, после обработки реакционной смеси безводным HF и затем водой, получается перфтор-1-фенил-4-этилтетралин (**51**) (*Z:E*=91:9), а изомерный ему перфтор-1-фенил-1-этилтетралин не обнаружен. При гидролизе реакционной смеси (без предварительной обработки безводным HF) образуется перфтор-1-фенил-4-этилтетралин-1-ол (**52**) (*Z:E*=91:9) наряду с перфтор-7-фенил-10-этилбицикло[4.4.0]дека-1,4,6-триен-3-оном (**53**).



Следует отметить, что различия в ориентации, наблюдаемые при взаимодействии 1-этилбензоциклоалкенов **25**, **37** и **50** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, не противоречат данным по ориентации в катализируемых пятифтористой сурьмой реакциях этих соединений с $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ [58].

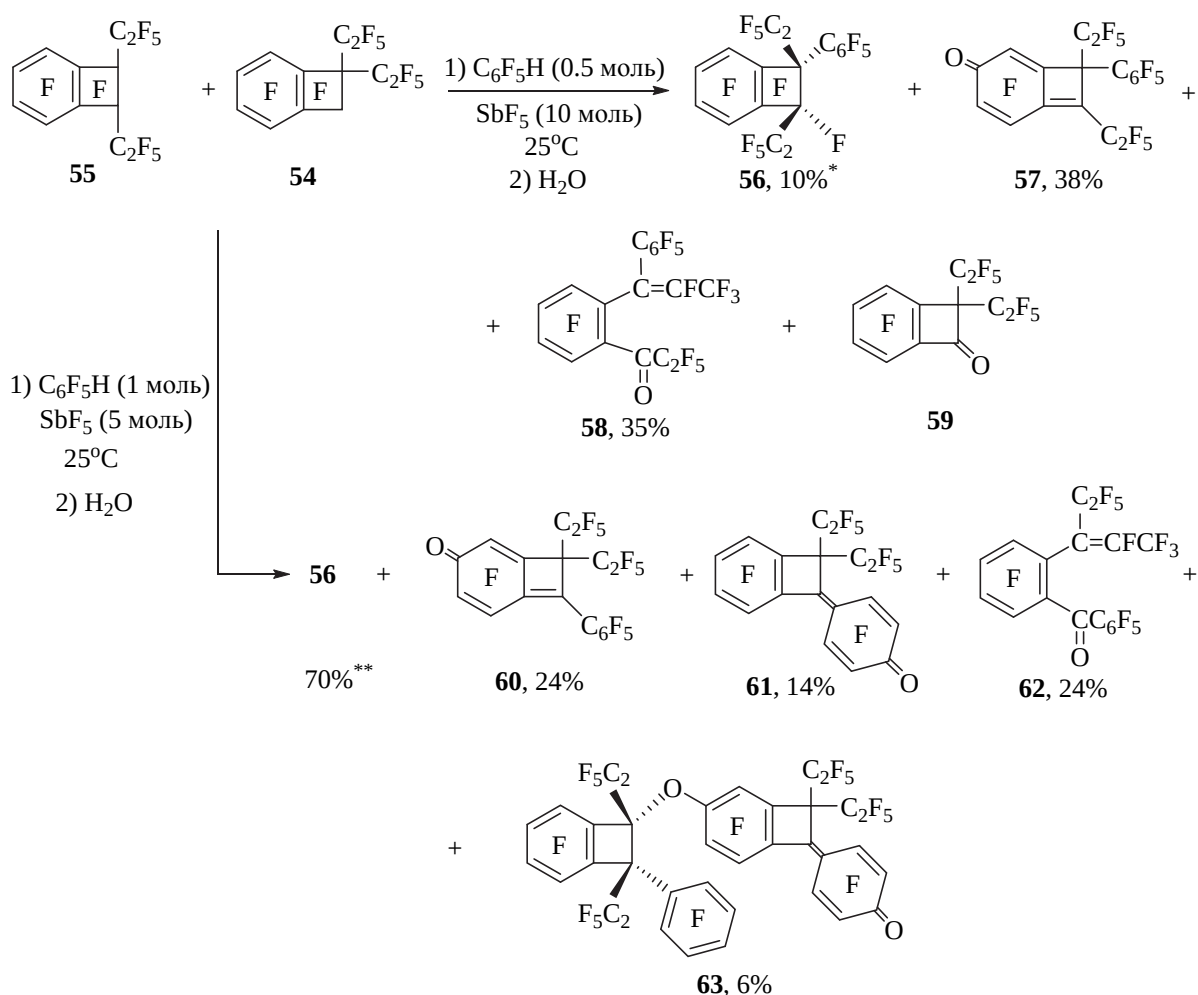
2.3. Реакции перфторированных 1,1- и 1,2-диалкилбензоциклобутенов с пентафторбензолом в среде SbF_5 [63, 64, 67]

Взаимодействие перфторированных 1,1-диэтилбензоциклобутена (**54**) и 1,2-диэтилбензоциклобутена (**55**) с пентафторбензолом изучали на смеси изомеров **54** и **55** в соотношении 45:55, полученной в катализируемой пятифтористой сурьмой реакции бензоциклобутена **1** с $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ [58].

При взаимодействии диэтилбензоциклобутенов **54** и **55** с недостатком $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (0.45:0.55:0.5:10) в реакцию с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ вступает только 1,2-изомер **55**, что приводит после обработки водой к смеси перфторированных *E*-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена (**56**), 8-фенил-7,8-диэтилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-она (**57**) и 1-(1-оксопропил)-2-(1-фенилпропен-1-ил)-

бензол (**58**) ($E:Z=83:17$). Из 1,1-изомера **54** образуется перфтор-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-он (**59**).

Реакция диэтилбензоциклобутенов **54** и **55** с эквимольным количеством C_6F_5H в пятифтористой сурьме (0.45:0.55:1:5) приводит к пentaфтор-фенилированию обоих соединений. При этом после обработки реакционной смеси водой из 1,2-изомера **55**, в основном, получается соединение **56** наряду с незначительным количеством кетонов **57** и **58**, а из 1,1-изомера **54** – перфторированные 7-фенил-8,8-диэтилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**60**), 2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-1,1-диэтилбензоциклобутен (**61**) и 2-(пент-2-ен-3-ил)бензофенон (**62**) ($E:Z=40:60$).



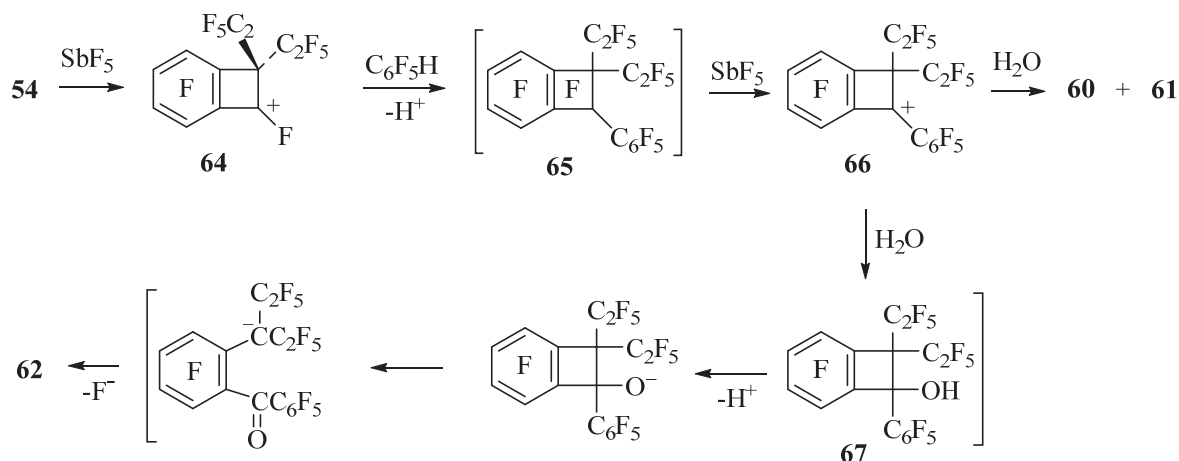
* Выходы приведены в расчете на изомер **55**.

** Выход соединения **56** приведен в расчете на изомер **55**, а соединений **60-63** – в расчете на изомер **54**.

Кроме того, реакционная смесь содержит небольшое количество перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-5-(2-фенил-*цис*-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-илокси)-1,1-диэтилбензоциклобутена (**63**).

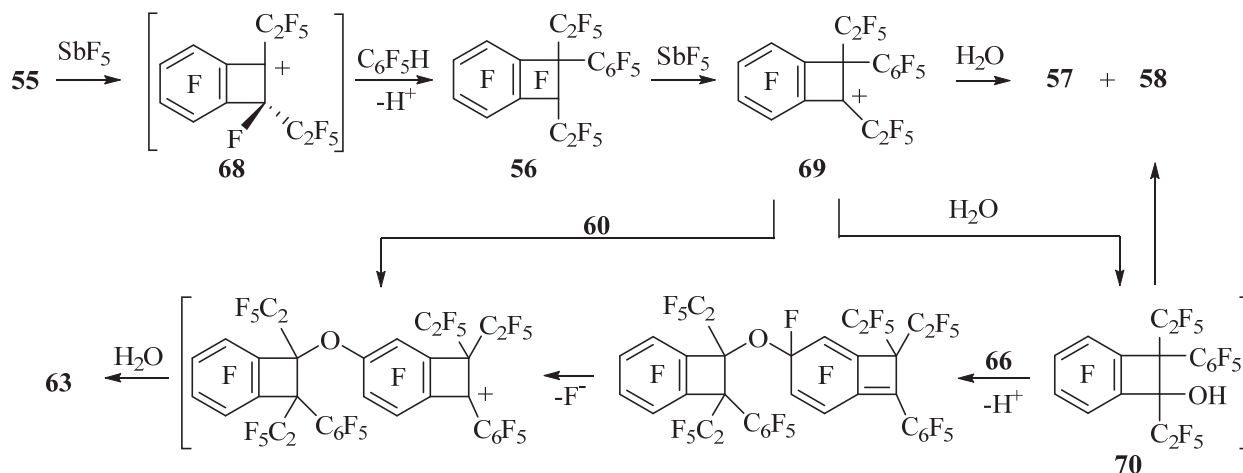
Следует отметить, что при выделении соединений (**58**) и (**62**) с помощью колоночной хроматографии или при их длительном хранении *E*-изомер частично или полностью превращается в *Z*-изомер.

Механизм описанных превращений можно представить следующим образом. 1,1-Диэтилбензоциклобутен **54** под действием SbF_5 даёт перфтор-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильный катион (**64**). При алкилировании этим катионом пентафторбензола, по-видимому, получается перфтор-2-фенил-1,1-диэтилбензоциклобутен (**65**), из которого в среде SbF_5 образуется перфтор-1-фенил-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильный катион (**66**). Гидролиз соли катиона **66** приводит к кетонам **60** и **61**, а также, по-видимому, к перфтор-1-фенил-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-олу (**67**), который претерпевает раскрытие четырехчленного цикла по типу галоформного распада с образованием бензофенона **62**.



Из 1,2-диэтилбензоциклобутена **55** под действием SbF_5 , по-видимому, получается перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильный катион (**68**), который алкилирует $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ с образованием соединения **56**. Последнее существует в среде SbF_5 в виде соли перфтор-2-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**69**). Гидролиз этой соли приводит к соединениям **57** и **58**, причем продукт **58** получается, по-видимому, через промежуточный перфтор-2-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-ол (**70**) таким же путем, как бензофенон **62**.

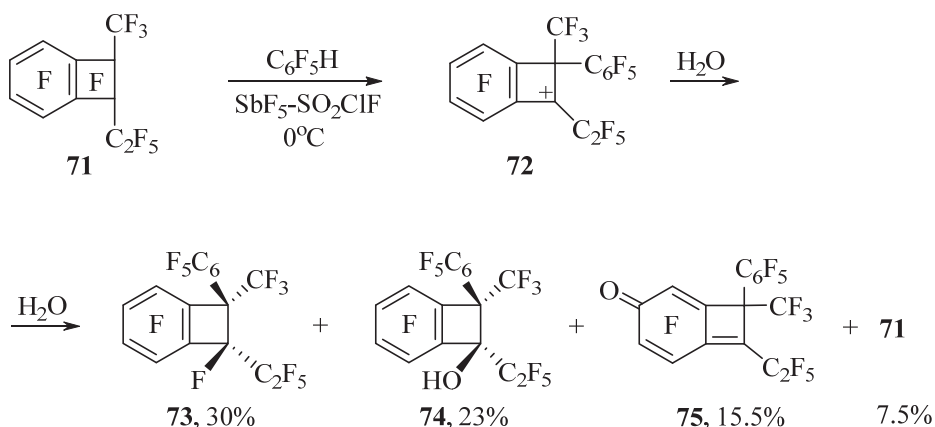
Можно предположить, что соединение **63** образуется в результате взаимодействия спирта **70** с катионом **66** или/и иона **69** с кетоном **60**. Это происходит, по-видимому, в процессе обработки реакционной массы водой, когда в смеси появляются продукты гидролиза и ещё присутствуют соли бензоциклобутенильных катионов.



Образование катионов **66** и **69** в реакции бензоциклобутенов **54** и **55** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 зафиксировано методом ЯМР ^{19}F . Катион **69** генерирован также из индивидуального предшественника **56** в избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF . Кроме того показано, что из 1,1-диэтилбензоциклобутена **54** в пятифтористой сурьме генерируется катион **64**, а из 1,2-изомера **55** соответствующий катион **68** не образуется в концентрации, достаточной для наблюдения методом ЯМР ^{19}F . Тем не менее, как уже отмечалось, 1,2-изомер **55** быстрее реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ по сравнению с 1,1-изомером **54**. Это обусловлено, по-видимому, стерическими препятствиями, возникающими при взаимодействии пентафторбензола с катионом **64**, в котором в соседнем с катионным центром положении находятся две объемные группы C_2F_5 . В отличие от этого, в катионе **68** возможен подход пентафторбензола к катионному центру со стороны, противоположной группе C_2F_5 , находящейся у соседнего атома углерода.

Пентафторфенилирование перфтор-1-метил-2-этилбензоциклобутена (**71**) происходит селективно по положению, в котором находится трифторметильная группа. Так, взаимодействие бензоциклобутена **71** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:10) с добавлением SO_2ClF приводит к образованию соли перфтор-2-метил-2-фенил-

1-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (72). При гидролизе этой соли образуется смесь, содержащая *E*-перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен (73), *E*-перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен-1-ол (74) и перфтор-8-метил-8-фенил-7-этилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (75).

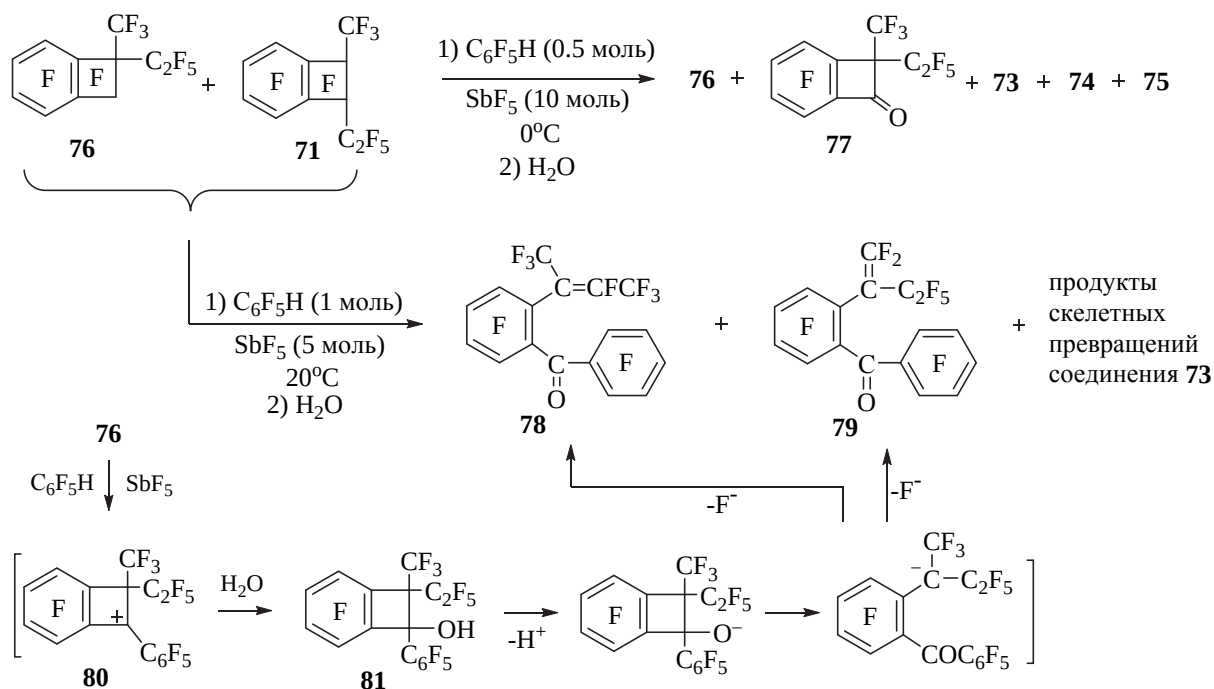


Перфтор-1-метил-1-этилбензоциклобутен (76) оказался менее реакционно-способным в реакции с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ по сравнению с 1,2-изомером 71 (как и в случае 1,1- и 1,2-диэтилбензоциклобутенов 54 и 55). Так, при взаимодействии бензоциклобутенов 71 и 76 с недостатком $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (0.5:0.5:0.5:10) при 0°C в реакцию вступает только 1,2-изомер 71, что приводит после обработки водой к смеси, содержащей исходный 1,1-изомер 76, перфтор-2-метил-2-этилбензоциклобутен-1-он (77), а также соединения 73-75 – продукты реакции бензоциклобутена 71 с пентафторбензолом.

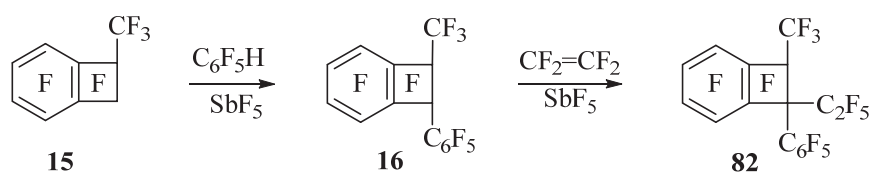
Взаимодействие бензоциклобутенов 71 и 76 с эквимольным количеством $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (0.5:0.5:1:5) при 20°C приводит к пентафторфенилированию обоих изомеров, и после обработки водой получается смесь, содержащая перфтор-2-(бут-2-ен-2-ил)бензофенон 78 (*E*:*Z*=45:55) и перфтор-2-(бут-1-ен-2-ил)бензофенон 79 наряду с продуктами скелетных превращений соединения 73 (см. стр. 131).

Можно полагать, что соединение 76 реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 с образованием соли перфтор-2-метил-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (80). При гидролизе этой соли вначале получается, по-видимому, перфтор-2-метил-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ол (81), в котором

происходит раскрытие четырехчленного цикла по типу галоформного распада с образованием бензофенонов **78** и **79**.

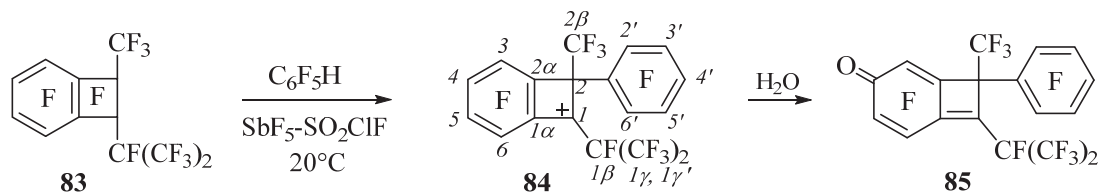


Как было показано выше, пентафторфенилирование бензоциклобутена **71** в среде SbF_5 происходит селективно и приводит к образованию соединения **73**. Изомерный перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутен (**82**) получен реакцией метилбензоциклобутена **15** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (стр. 38), а затем с тетрафторэтиленом в среде SbF_5 .

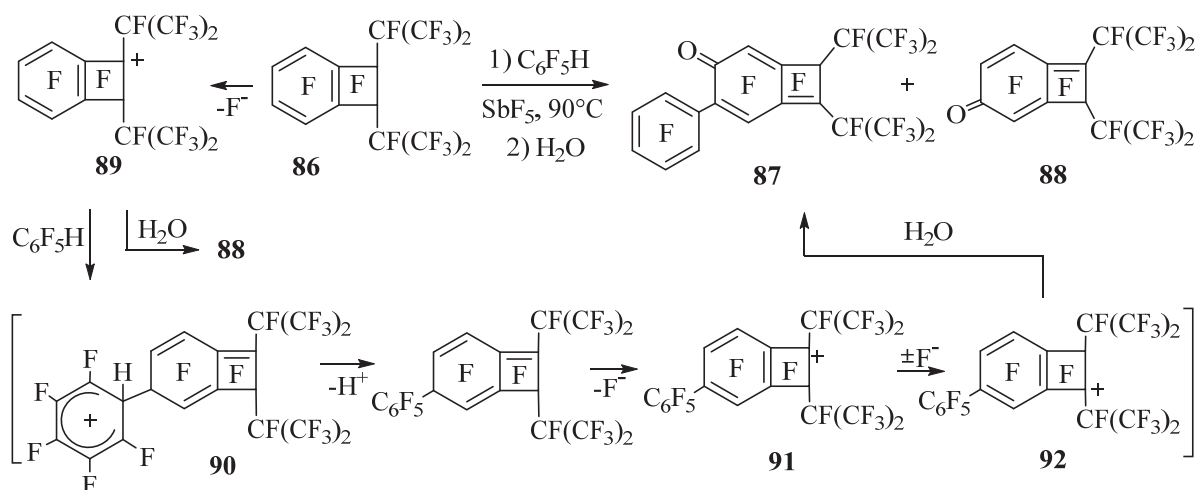


Взаимодействие перфтор-1-метил-2-изопропилбензоциклобутена (**83**) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:20) с добавлением SO_2ClF приводит к перфтор-2-метил-1-изопропил-2-фенилбензоциклобутен-1-ильному катиону (**84**), а после обработки реакционной смеси водой – к перфтор-8-метил-8-фенил-7-изопропил-бицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-ону (**85**). Таким образом, в отличие от аналогичного этилбензоциклобутенильного катиона **72** (из которого при гидролизе получают спирт **74** и кетон **75**), в катионе **84** с объемной перфторизопропильной группой у катионного центра гидролиз идет только по

атому углерода тетрафторбензольного кольца, находящемуся в *пара*-положении к катионному центру.



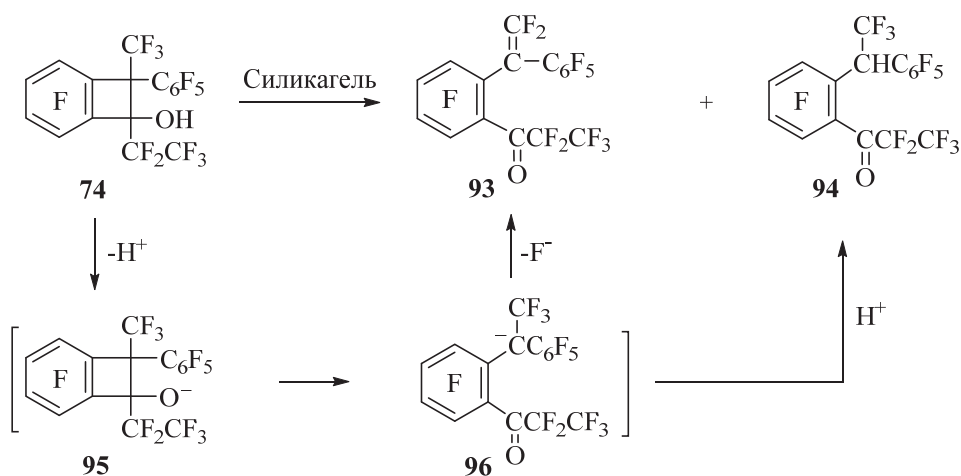
Перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутен (**86**) взаимодействует с C_6F_5H в среде SbF_5 (1:1:7) только при повышении температуры до $90^\circ C$, причем реакция идет не по алициклическому фрагменту, а по ароматическому кольцу. В результате после обработки водой получена смесь, содержащая перфтор-7,8-диизопропил-4-фенилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**87**) наряду с перфтор-7,8-диизопропилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-оном (**88**).



Можно полагать, что вначале из соединения **86** под действием SbF_5 образуется перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутен-1-ильный катион (**89**) (о генерировании этого катиона см. стр. 139), который взаимодействует с C_6F_5H . Выброс протона из σ -комплекса **90** с последующим отщеплением аниона фтора приводит к бензоциклобутенильному катиону **91**, который изомеризуется в катион **92** путем присоединения-отщепления аниона фтора. Гидролиз катиона **92** приводит к кетону **87**, а кетон **88**, по-видимому, получается при гидролизе катиона **89** (см. стр. 140).

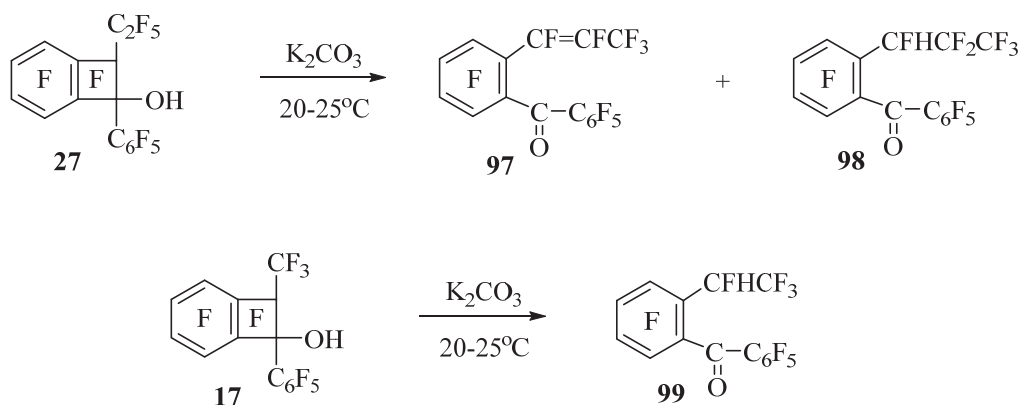
2.4. Некоторые превращения гидроксипроизводных полифторфенил-бензоциклоалкенов [57, 61, 63, 64]

В предыдущих разделах описаны реакции полифторбензоциклоалкенов с пентафторбензолом, в которых могут получаться гидроксипроизводные бензоциклоалкенов. Нами обнаружено, что гидроксibenзоциклобутены **17**, **27** и **74** при их выделении на силикагеле с $pH \geq 7$ претерпевают раскрытие четырехчленного цикла*. Так, из соединения **74** образуется смесь перфтор-1-[2-(1-фенилвинил)фенил]пропан-1-она (**93**) и 1-[2-(1-пентафторфенил-2,2,2-трифторэтил)тетрафторфенил]пентафторпропан-1-она (**94**). Можно полагать, что при депротонировании соединения **74** получается анион **95**, в котором происходит раскрытие четырехчленного цикла по типу галоформного распада, приводящее к аниону **96**. При протонировании последнего образуется соединение **94**, а в результате отщепления фторид-иона – соединение **93**.



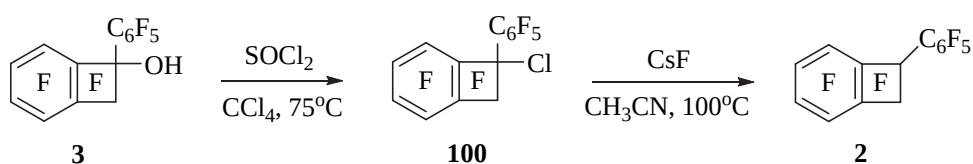
Гидроксипроизводное **27** в аналогичных условиях даёт смесь перфтор-2-(пропен-1-ил)бензофенона (**97**) и 2-(1,2,2,3,3,3-гексафторпропил)нонафторбензофенона (**98**). Эти же продукты образуются из соединения **27** при обработке его водным раствором K_2CO_3 . Аналогичным образом, спирт **17** при действии водного раствора K_2CO_3 или на колонке с силикагелем превращается в 2-(1,2,2,2-тетрафторэтил)нонафторбензофенон (**99**).

* В кислой среде эти соединения устойчивы и были выделены с помощью хроматографии на силикагеле с использованием элюента, насыщенного HCl .

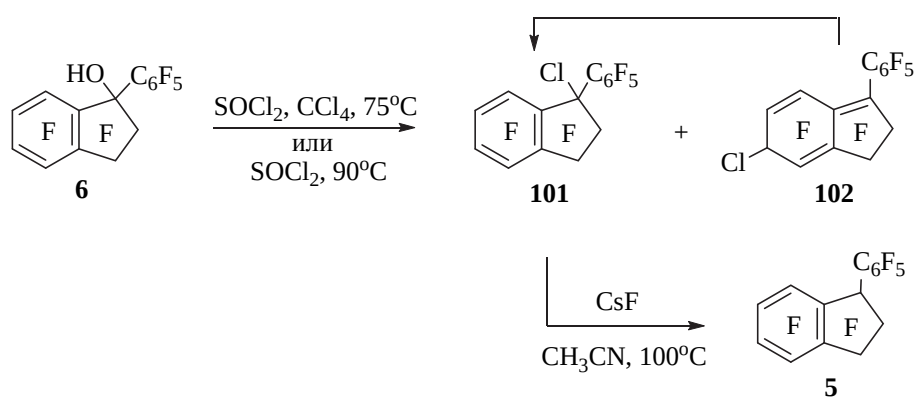


Под действием хлористого тионила в гидроксibenзоциклоалкенах **3**, **6** и **9** происходит замена гидроксигруппы на хлор. Легкость протекания реакции и направление процесса зависит от размера алицикла.

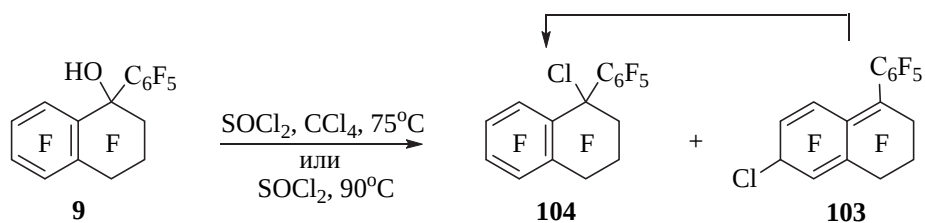
Так, бензоциклобутен **3** частично реагирует с хлористым тионилем с образованием 1-хлорперфтор-1-фенилбензоциклобутена (**100**) уже при комнатной температуре. Продукт **100** получается с высоким выходом при кипячении соединения **3** с избытком хлористого тионила в CCl_4 .



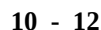
Индан **6** в аналогичных условиях дает смесь 1-хлорперфтор-1-фенилиндана (**101**) и 3-хлорперфтор-7-фенилбицикло[4,3,0]гепта-1,4,6-триена (**102**) с преобладанием последнего. При проведении реакции в более жестких условиях (90°C) в отсутствие растворителя получается, в основном, хлориндан **101** наряду с триеном **102**, который при увеличении выдержки изомеризуется в хлориндан **101**. Хлорпроизводные **100** и **101** при нагревании с фторидом цезия в ацетонитриле превращены в соответствующие перфторпроизводные **2** и **5**.



Из тетралина **9** в условиях реакции индана **6** с SOCl_2 в CCl_4 образуется лишь небольшое количество 3-хлорперфтор-7-фенилбицикло[4,4,0]окта-1,4,6-триена (**103**), и только при значительном увеличении выдержки получается смесь триена **103** и 1-хлорперфтор-1-фенилтетралина (**104**) наряду с исходным соединением **9**. При нагревании в запаянной ампуле при 100°C тетралина **9** с SOCl_2 в отсутствие растворителя также образуются соединения **103** и **104**. При этом с увеличением конверсии относительное содержание хлортетралина **104** возрастает, а триена **103** уменьшается. При длительном нагревании (100°C , 3 недели) образуется смесь, содержащая хлортетралин **104** в отсутствие триена **103**, а также неидентифицированные примеси.



Различие в направлении реакции гидроксипроизводных **3**, **6**, **9** с SOCl_2 в рамках общепринятого механизма замещения гидроксигруппы на атом хлора [68], по-видимому, может быть объяснено особенностями геометрического и электронного строения катионов **10-12**.



данными, полученными на основании анализа их спектров ЯМР ^{19}F (стр. 145, 146).

* Расчеты выполнены Л. Н. Щеголевой.

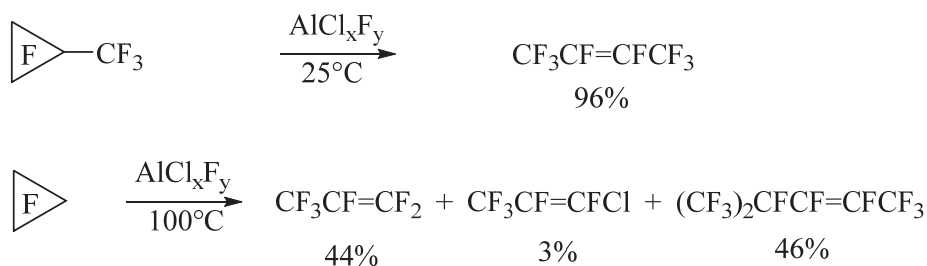
ГЛАВА 3

СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ И ИХ ГОМОЛОГОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ (обзор литературы)

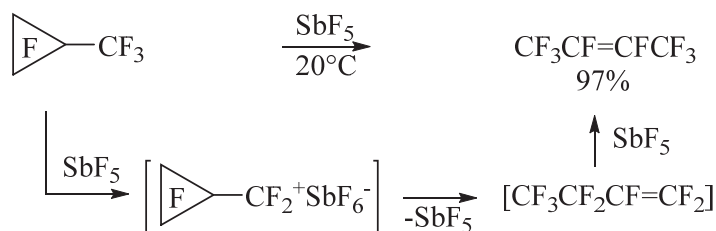
3.1. Раскрытие трехчленного цикла полифторциклопропанов под действием кислот Льюиса

В углеводородном ряду катионоидные скелетные перегруппировки широко распространены. В то же время подобные превращения перфторуглеродов достаточно редки. Такого рода перегруппировки перфторуглеродов, не содержащих ароматического кольца, исчерпываются примерами раскрытия трехчленного цикла полифторциклопропанов под действием кислот Льюиса.

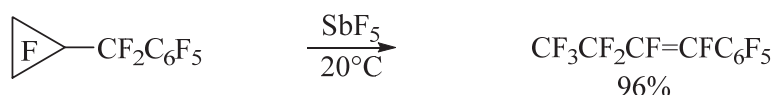
Так, при взаимодействии перфторметилциклопропана с хлорфторидами алюминия, которые являются более сильными кислотами Льюиса по сравнению с AlCl_3 [69], при комнатной температуре образуется перфторбут-2-ен. Раскрытие цикла в реакции перфторциклопропана с хлорфторидами алюминия происходит в более жестких условиях, при этом получается перфторпропен наряду с 1-хлорпентафторпропеном и перфтор-4-метилпент-2-еном, которые образуются из перфторпропена в условиях реакции [70].



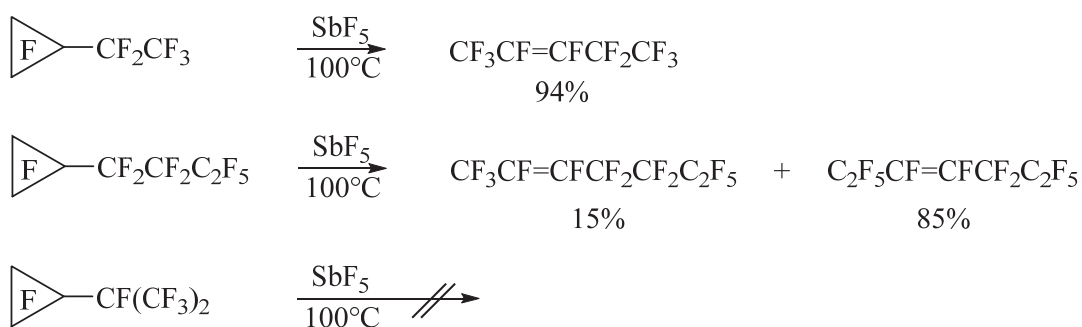
Изомеризация перфторметилциклопропана в перфторбут-2-ен под действием SbF_5 протекает при комнатной температуре. Раскрытие цикла, по-видимому, происходит в промежуточно генерируемом перфторциклопропил-метильном катионе по схеме [71]:



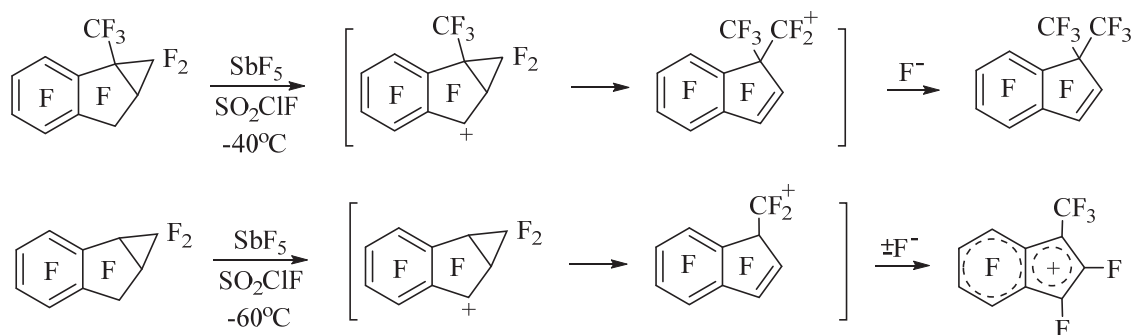
В аналогичных условиях протекает изомеризация перфторбензилциклопропана в перфтор-1-фенилбут-1-ен [71].



В отличие от этого, превращения перфторэтил- и перфтор-*n*-бутилциклопропанов в соответствующие олефины происходит при повышении температуры реакции до 100°C, что не противоречит предложенной схеме протекания процесса. Действительно, при удлинении перфторалкильной цепи в промежуточных циклопропильных катионах у катионного центра вместо атома фтора появляется электроноакцепторная перфторалкильная группа, дестабилизирующая этот катион [72]. Введение второй перфторалкильной группы должно еще больше затруднять протекание реакции. И в самом деле, перфторизопропилциклопропан, содержащий две трифторметильные группы у реакционного центра, при 100°C не реагирует со SbF₅ [71].



Наличие бензольного кольца в перфтортетрагидроциклопроп[а]инденах, как и в перфторбензилциклопропане, облегчает раскрытие трехчленного цикла под действием SbF₅ [73]:

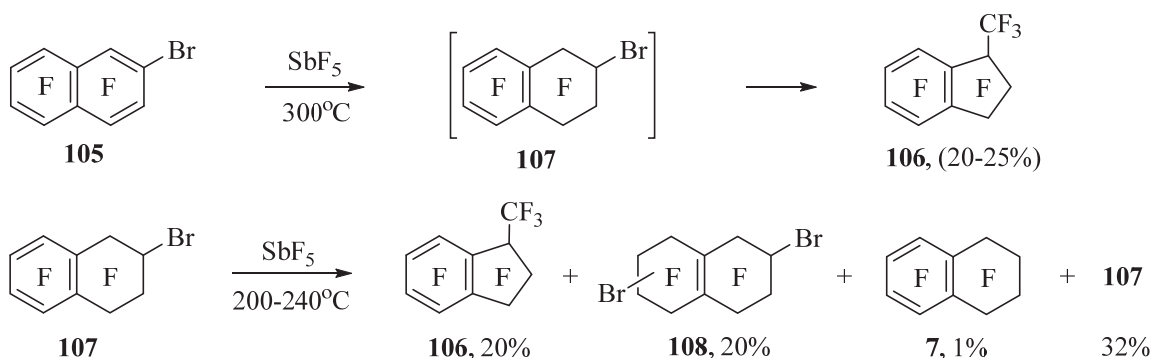


Катионоидные скелетные перегруппировки моноциклических перфторуглеродов с бóльшим размером кольца неизвестны. Однако разнообразные скелетные превращения, приводящие к сокращению, расширению или раскрытию цикла были обнаружены в реакциях полифторбензоциклоалкенов с пятифтористой сурьмой. Эти реакции, в основном, были найдены и изучены нами в более ранних работах.

3.2. Сокращение шестичленного алициклического кольца полифтортетралинов в пятичленное под действием SbF_5

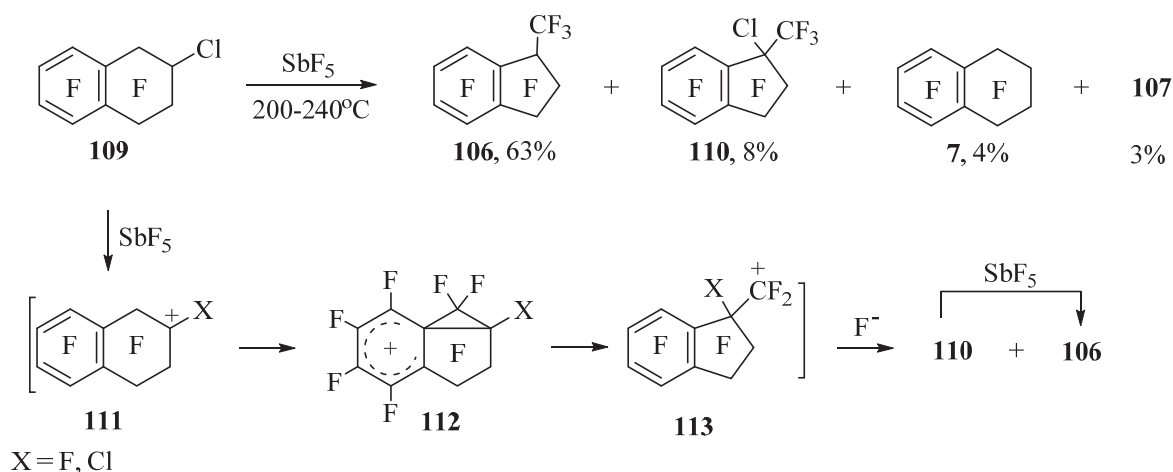
В ряду полифторбензоциклоалкенов до начала наших исследований было известно лишь несколько примеров катионоидных реакций, приводящих к изменению углеродного скелета субстрата. К ним относится сокращение шестичленного кольца в 2-галогенполифтортетралинах под действием SbF_5 , в результате которого образуются полифторированные 1-метилинданы.

Так, при нагревании 2-бромгептафторнафталина (**105**) со SbF_5 получается сложная смесь соединений, содержащая перфтор-1-метилиндан (**106**). Авторы полагают, что сужение цикла в этом случае происходит в промежуточно образующемся бромтетралине **107** [74, 75].



Данное предположение согласуется с тем фактом, что при взаимодействии тетралина **107** с пятифтористой сурьмой получается смесь метилиндана **106** и продуктов бромфторирования **108** наряду с небольшой примесью соединения **7**. Эти же соединения наряду с бромтетралином **107** образуются в аналогичных условиях из 1,2- и 2,3-дибромдекафтортетралинов [75].

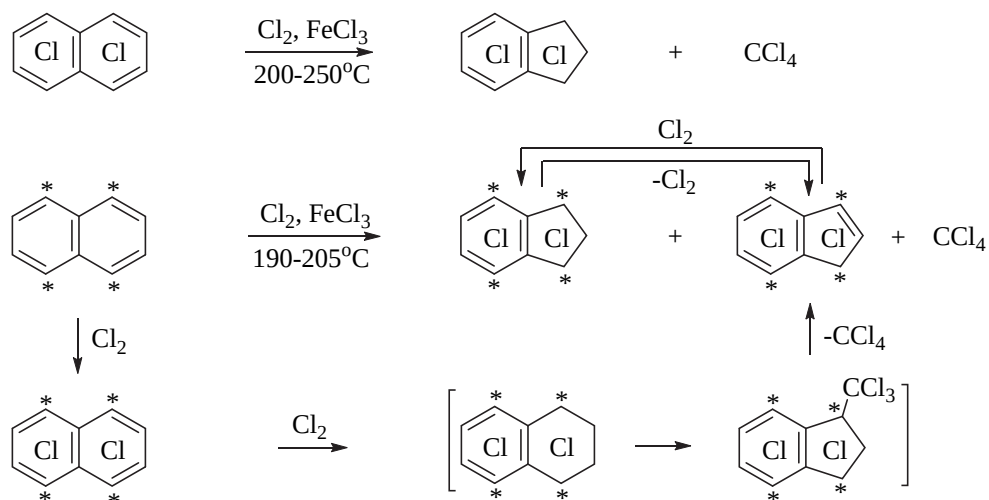
При переходе от бром- к хлор-полифтортетралинам выход продуктов сокращения цикла заметно возрастает. Так, при взаимодействии 2-хлорундекафтортетралина (**109**) со SbF_5 получается, в основном, индан **106** наряду с 1-трифторметил-1-хлороктафторинданом (**110**) и тетралином **7**. Аналогичная реакция 1,2-дихлордекафтортетралина, 2,3-дихлордекафтортетралина и 1,2,3,4-тетрахлороктафтортетралина со SbF_5 также приводит к инданам **106** и **110** наряду с продуктами частичного или полного обмена атомов хлора на фтор в алициклическом фрагменте исходных тетралинов [75].



Авторы полагают, что сокращение шестичленного цикла тетралина **109** происходит с участием тетралин-2-ильных катионов **111**, в которых катионный центр атакует ароматическое кольцо, а образующиеся аренииевые ионы **112**

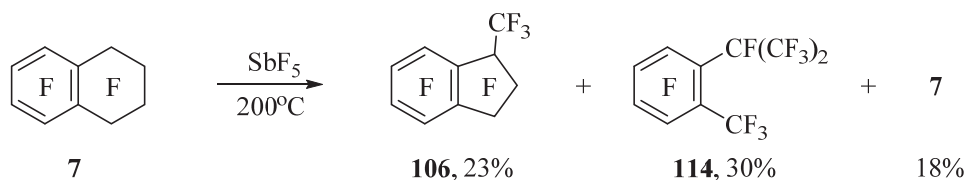
затем изомеризуются в инданилметильные катионы **113** и после присоединения аниона фтора дают инданы **106** и **110**. Основанием для схемы явилось присутствие в смеси хлориндана **110**. Отдельным опытом показано, что продукт **110** под действием пятифтористой сурьмы частично превращается в индан **106** [75].

Отметим, что в соответствии с приведенной схемой атом углерода, находящийся в положении 1 исходного тетралина **109**, должен из кольца переместиться в трифторметильную группу инданов **105** и **110**. Это не согласуется с данными по сокращению шестичленного цикла в полихлортетралинах. Известно, что деструктивное хлорирование октахлорнафталина в присутствии FeCl_3 приводит к образованию перхлориндана и четыреххлористого углерода [76]. При этом методом меченых атомов показано, что элиминируется атом углерода, находящийся во втором положении исходного соединения. Так, при хлорировании нафталина-(1- ^{14}C) метка полностью сохранялась в образующихся перхлорированных индане и индене, а CCl_4 ее не содержал вовсе [77].

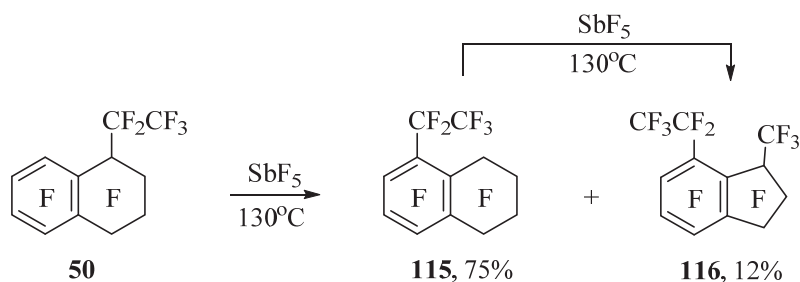


Кроме того следует отметить, что образование хлориндана **110** не может считаться надежным основанием для предложенного механизма сокращения шестичленного цикла в 2-галогенполифтортетралинах, поскольку в работе [78] было показано, что хлориндан **110** может получаться в условиях реакции из соединения **106**.

Перфтортетралин (**7**) под действием SbF_5 также претерпевает сокращение шестичленного кольца в пятичленное. Нагревание тетралина **7** со SbF_5 при 200°C приводит к смеси индана **106** и перфтор-1-изопропил-2-метилбензола (**114**), последний является продуктом превращения индана **106** в условиях реакции (стр. 65) [79].



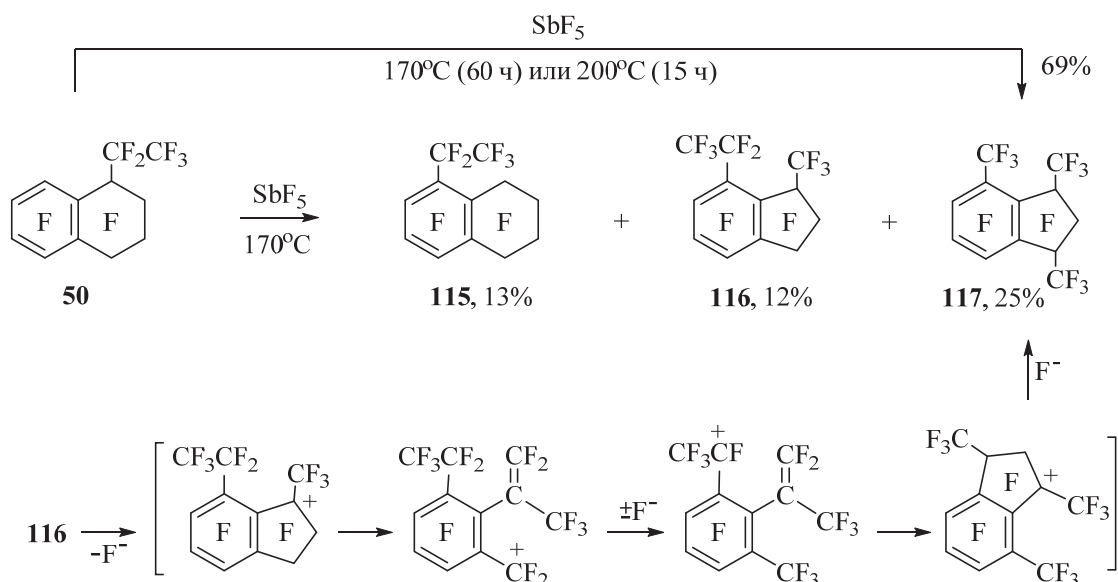
Этилтетралин **50** с пятифтористой сурьмой уже при 130°C даёт перфтор-5-этилтетралин (**115**) наряду с небольшим количеством перфтор-3-метил-4-этилиндана (**116**). При этом показано, что индан **116** образуется из этилтетралина **115** под действием SbF_5 [78].



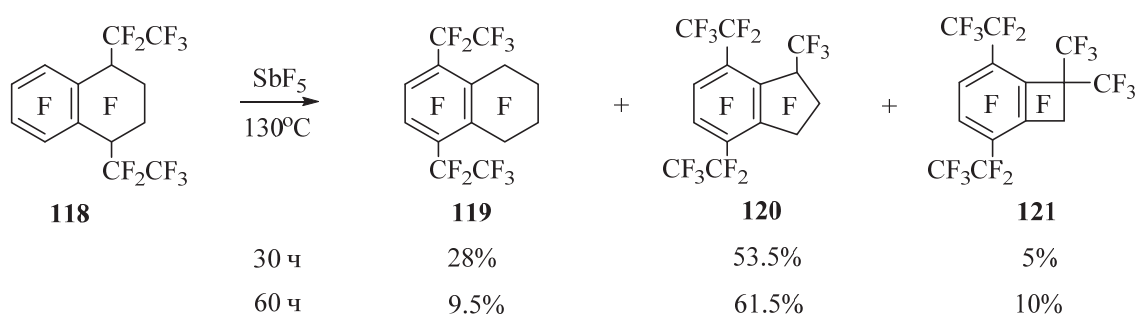
Таким образом, наличие электроноакцепторной перфторэтильной группы в ароматическом кольце соединения **115** оказывает активирующее влияние на его взаимодействие с пятифтористой сурьмой, в результате сокращение алициклического фрагмента в нём происходит в более мягких условиях по сравнению с тетралином **7**.

В реакции этилтетралина **50** с пятифтористой сурьмой при 170°C образуются соединения **115** и **116** наряду с перфтор-1,3,4-триметилинданом (**117**). Длительное нагревание тетралина **50** с пятифтористой сурьмой при 170°C или проведение реакции при 200°C приводит к триметилиндану **117** в отсутствие продуктов **115** и **116**.

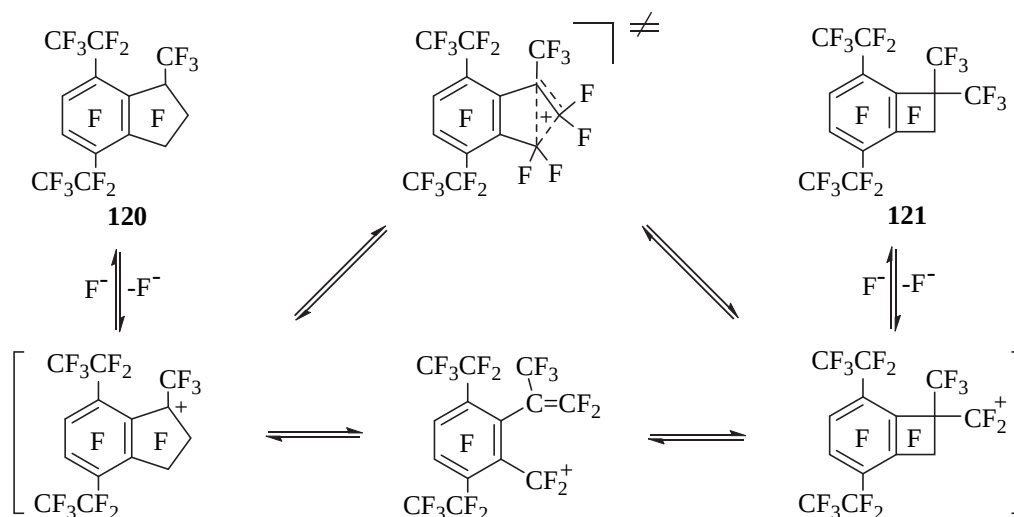
Индан **117** получается, по-видимому, из соединения **116** в условиях реакции по приведённой ниже схеме [78].



В перфтор-1,4-диэтилтетралине (**118**), подобно этилтетралину **50**, под действием пятифтористой сурьмы осуществляется перемещение кратных связей из одного кольца в другое. В результате образуется перфтор-5,8-диэтилтетралин (**119**), в котором происходит сокращение алициклического фрагмента. Так, при нагревании диэтилтетралина **118** с пятифтористой сурьмой при 130°C получается смесь тетралина **119**, перфтор-1-метил-4,7-диэтилиндана (**120**) и небольшого количества перфтор-1,1-диметил-3,6-диэтилбензоциклобутена (**121**). При увеличении времени проведения процесса выход тетралина **119** уменьшается, а соединений **120** и **121** возрастает [78].

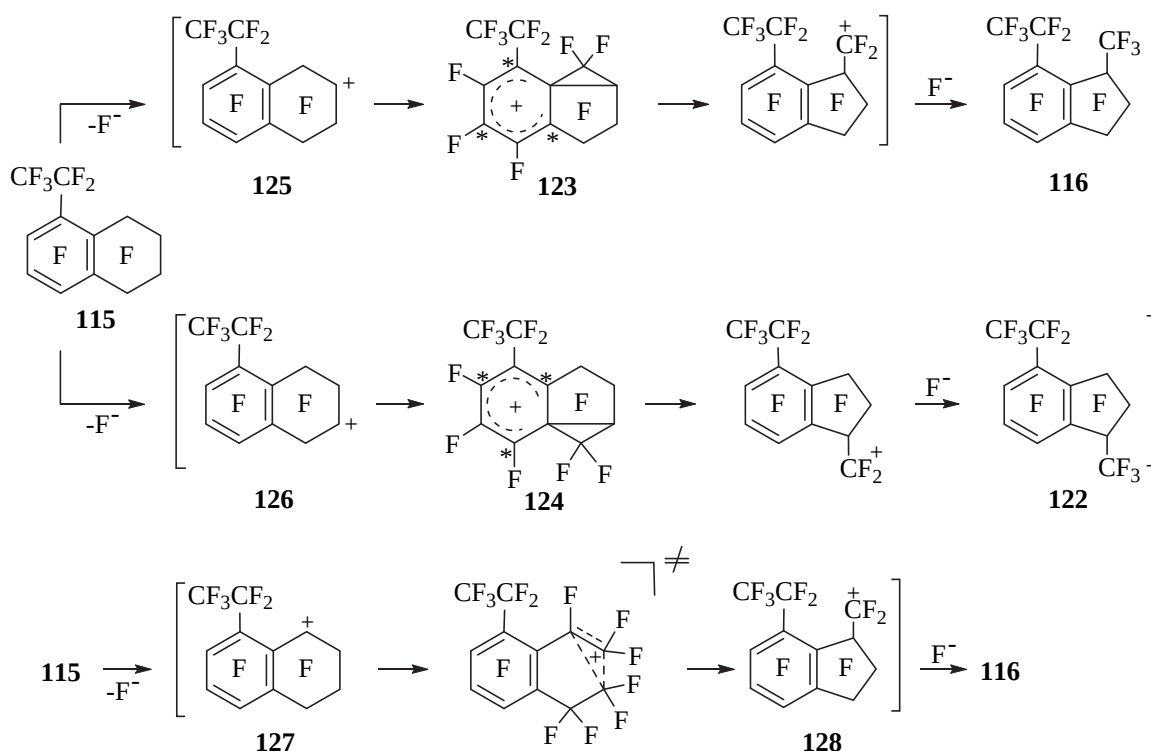


Бензоциклобутен **121** образуется, по-видимому, из индана **120**. Один из возможных путей сокращения пятичленного кольца в индане **120** до четырёхчленного представлен на схеме:



Предполагается, что изомеризация соединения **120** в **121** носит обратимый характер, поскольку другие перфтор-1,1-диалкилбензоциклобутены под действием пятифтористой сурьмы превращаются в полифторинданы [65, 66].

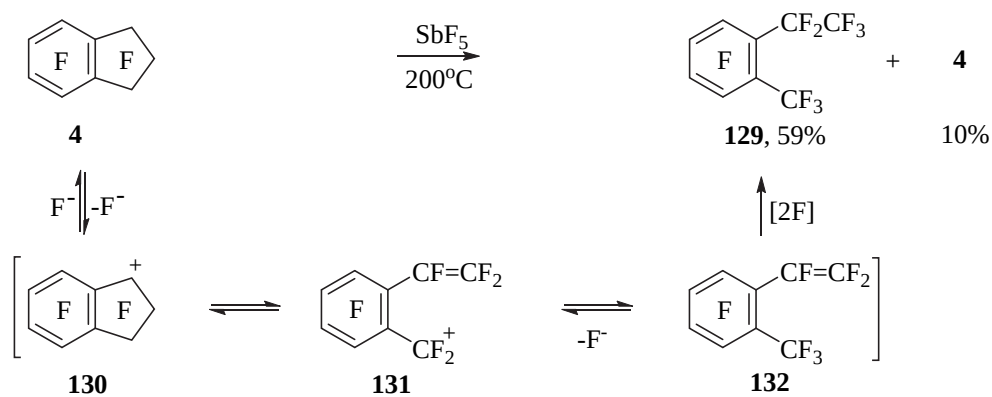
Механизм сокращения шестичленного алициклического фрагмента в тетралинах **7**, **115** и **119** обсуждается в работе [78] на примере 5-этилтетралина **115**, при этом протекание реакции по схеме, предложенной для 2-галогенполифтортетралинов [75] (стр. 58) с участием тетралин-2-ильных катионов представляется маловероятным. Действительно, известно, что перфторалкильные группы, находящиеся в ароматическом ядре субстрата, затрудняют его реакции с электрофильными агентами [1]. Поэтому наличие перфторэтильной группы в ароматическом кольце соединения **115** должно затруднять протекание процесса по сравнению с тетралином **7** (на самом деле – облегчает). Кроме того, в случае этилтетралина **115** следовало ожидать образования не продукта **116**, а изомерного ему перфтор-1-метил-4-этилиндана (**122**), поскольку аренииевый ион **123**, приводящий к соединению **116** должен быть менее устойчивым (группа C_2F_5 расположена в резонансном положении), чем катион **124**, а относительная стабильность изомерных этилтетралин-2-ильных катионов **125** и **126**, по-видимому, сравнима [78].



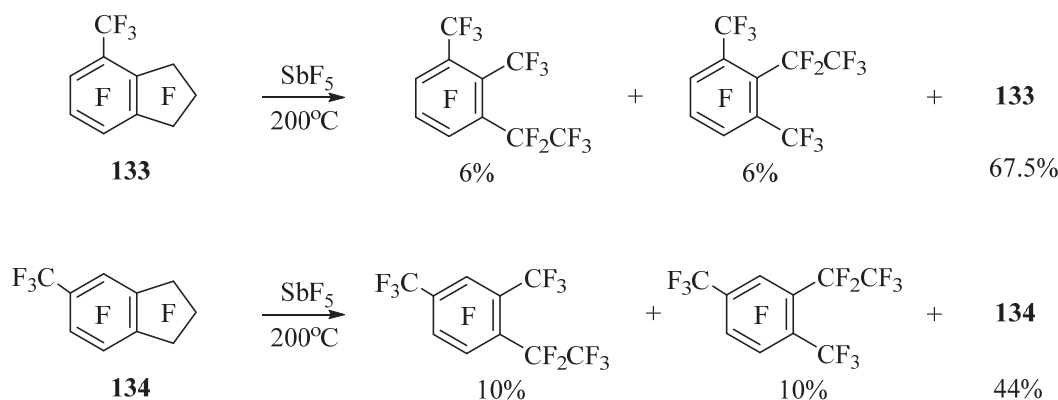
В связи с этим предложен другой механизм сокращения цикла. В соответствии с ним из тетралина **115** генерируется тетралин-1-ильный катион **127**, который изомеризуется в инданилметильный катион **128** путем 1,2-сдвига перфторалкильного фрагмента. В рамках этой схемы в работе [78] удовлетворительно объяснены все полученные данные по сокращению шестичленного алициклического кольца до пятичленного в тетралинах **7**, **115** и **119**, а также в 2-галогенполифтортетралинах.

3.3. Раскрытие пятичленного цикла и другие превращения в реакциях полифторинданов с пятифтористой сурьмой

Взаимодействие перфториндана (**4**) с пятифтористой сурьмой при 200°C приводит к образованию перфтор-1-метил-2-этилбензола (**129**), реакция идет и в более мягких условиях, однако уже при 150°C конверсия незначительна. Предполагается, что из соединения **4** под действием SbF_5 генерируется перфториндан-1-ильный катион (**130**), который в результате раскрытия цикла превращается в бензильный катион **131**. Присоединение к нему фторид-иона и фторирование образующегося при этом стирола **132** приводит к соединению **129** [79].

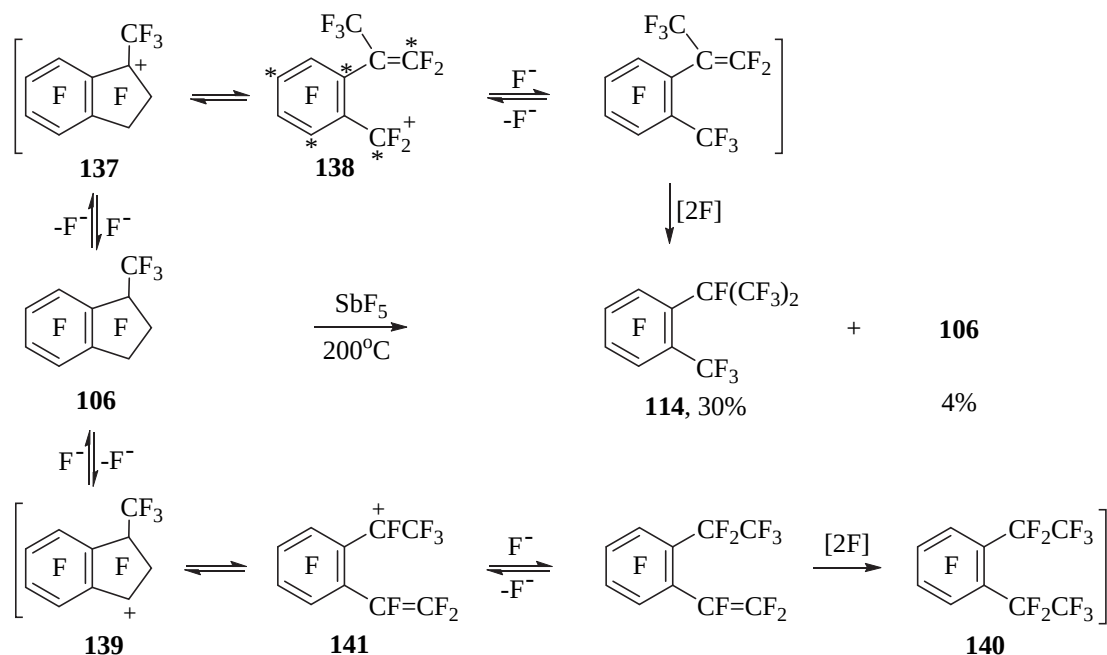


Наличие электроноакцепторной трифторметильной группы в ароматическом кольце перфтор-4-метилиндана (**133**) и перфтор-5-метилиндана (**134**) оказывает дезактивирующее действие на их взаимодействие с пятифтористой сурьмой. В результате раскрытие пятичленного цикла в этих соединениях происходит в меньшей степени по сравнению с инданом **4**, при этом в каждом случае образуется смесь изомерных триалкилбензолов примерно в равном соотношении [79].



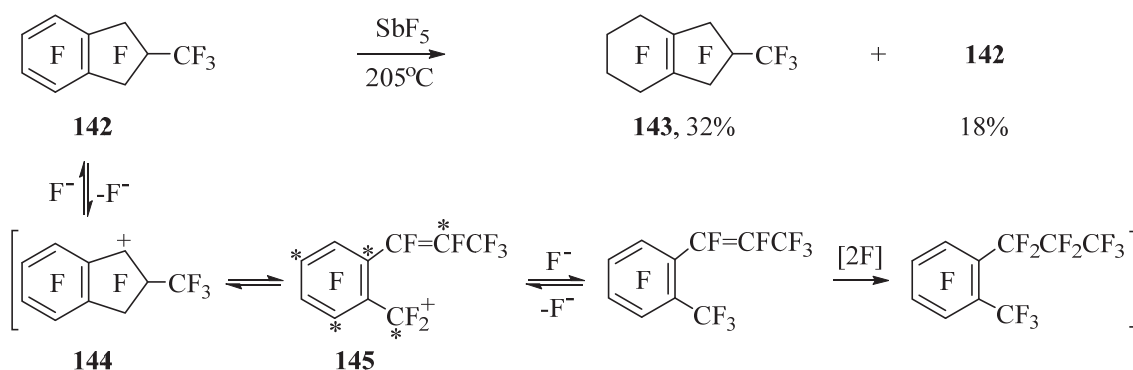
Присутствие CF_3 -группы в положении 1 пятичленного цикла 1-метиляндана **106** не оказывает существенного влияния на его реакционную способность по сравнению с соединением **4**. При нагревании индана **106** с пятифтористой сурьмой при 200°C получается соединение **114**. Раскрытие пятичленного цикла происходит, по-видимому, в промежуточном 1-метиляндан-1-ильном катионе **137**, который изомеризуется в бензильный катион **138**. Присоединение к нему аниона фтора с последующим фторированием дает продукт реакции **114**. Раскрытие пятичленного цикла индана **106** с участием 3-метиляндан-1-ильного катиона **139** должно было бы приводить к

1,2-диэтилбензолу **140**, однако это соединение в реакционной смеси не обнаружено [79].



Селективность раскрытия кольца в индане **106**, по-видимому, связана с большей относительной устойчивостью катиона **138**, содержащего трифтометильную группу в нерезонансном положении, по сравнению с катионом **141**, в котором у катионного центра находится группа CF₃, дестабилизирующая этот катион.

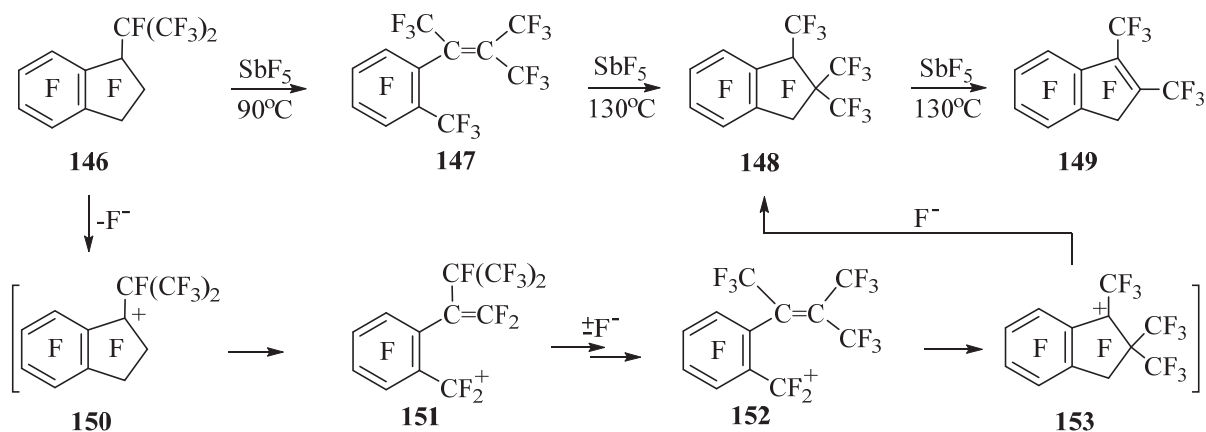
Таким образом, инданы **4**, **106**, **133**, **134** при нагревании с пятифтористой сурьмой превращаются в перфторалкилбензолы, являющиеся продуктами раскрытия пятичленного цикла исходных соединений. В отличие от этого перфтор-2-метилиндан (**142**) под действием пятифтористой сурьмы фторируется, давая перфтор-2-метил-4,5,6,7-тетрагидроиндан (**143**) [79].



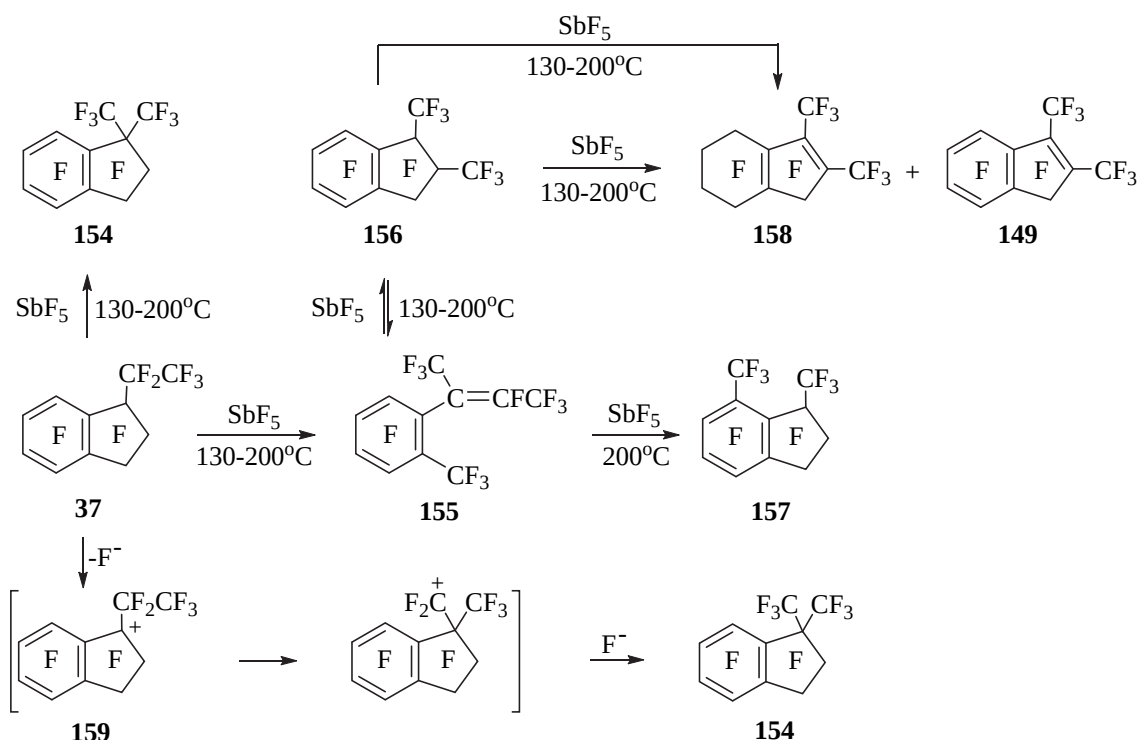
Отличие в поведении индана **142** в рамках схемы раскрытия пятичленного цикла в инданильном катионе **144** объясняется понижением относительной устойчивости бензильного катиона **145** (с группой CF_3 в резонансном положении), что, по-видимому, затрудняет раскрытие пятичленного цикла, в результате вероятность фторирования ароматического кольца увеличивается [79].

В реакциях этилиндана **37** и перфтор-1-изопропилиндана (**146**) с пятифтористой сурьмой удаётся зафиксировать образование промежуточных полифторстиролов. Так, изопропилиندان **146** под действием пятифтористой сурьмы при 90°C изомеризуется в перфтор-1-метил-2-(3-метилбут-2-ен-2-ил)бензол (**147**). Последний в более жёстких условиях циклизуется в перфтор-1,2,2-триметилиندان (**148**), который, очевидно, далее теряет CF_4 , давая перфтор-2,3-диметил-1*H*-инден (**149**). В отсутствие пятифтористой сурьмы соединения **146** и **147** при 130°C не изменяются [66].

Раскрытие пятичленного цикла в 1-изопропилиндане **146** (также как в 1-метилиндане **135**) происходит с участием индан-1-ильного катиона с перфторалкильной группой у катионного центра, а именно: перфтор-1-изопропилиندان-1-ильного катиона (**150**) (о генерировании этого катиона см. стр. 140). Последний изомеризуется с раскрытием алицикла в бензильный катион **151**, в котором происходит перемещение двойной связи внутрь цепи с образованием иона **152** (подобно изомеризации терминальных фторолефинов в интернальные [80, 81]). Циклизация катиона **152** в инданильный катион **153** с последующим присоединением аниона фтора приводит к индану **148** [66].

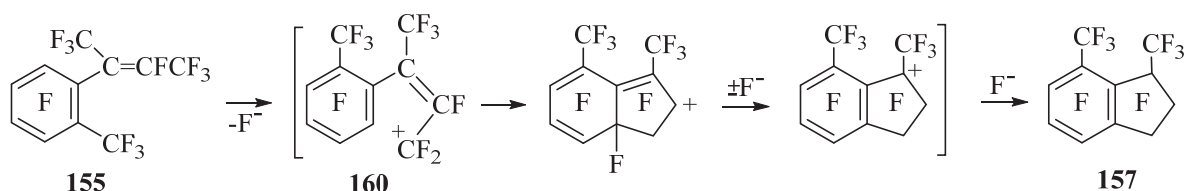


При взаимодействии этилиндана **37** с пятифтористой сурьмой образуется перфтор-1,1-диметилиндан (**154**) и перфтор-1-(бут-2-ен-2-ил)-2-метилбензол (**155**), который обратимо превращается в перфтор-1,2-диметилиндан (**156**) а также циклизуется в жёстких условиях в перфтор-1,7-диметилиндан (**157**). Индан **156** под действием пятифтористой сурьмы фторируется до перфтор-2,3-диметил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-индена (**158**), а также диспропорционирует на инден **149** и диен **158** [82]. Отметим, что в работах [44, 83] описано подобное диспропорционирование в среде SbF_5 полифторированных циклогексадиенов на ароматические соединения и циклогексены.



Изомеризация этилиндана **37** в стирол **155** и 1,2-диметилиндан **156** может быть представлена схемой аналогичной предложенной для скелетных превращений других полифторинданов. Образование 1,1-диметилиндана **154** из этилиндана **37**, по-видимому, происходит в результате 1,2-сдвига CF_3 -группы в промежуточном перфтор-1-этилиндан-1-ильном катионе (**159**) [82].

Диметилиндан **157** образуется из стирола **155** в результате замыкания пропенильного фрагмента на ароматическое кольцо. Этот процесс происходит, по-видимому, с участием катиона **160**, который претерпевает внутримолекулярную циклизацию и дальнейшие превращения по схеме [82]:

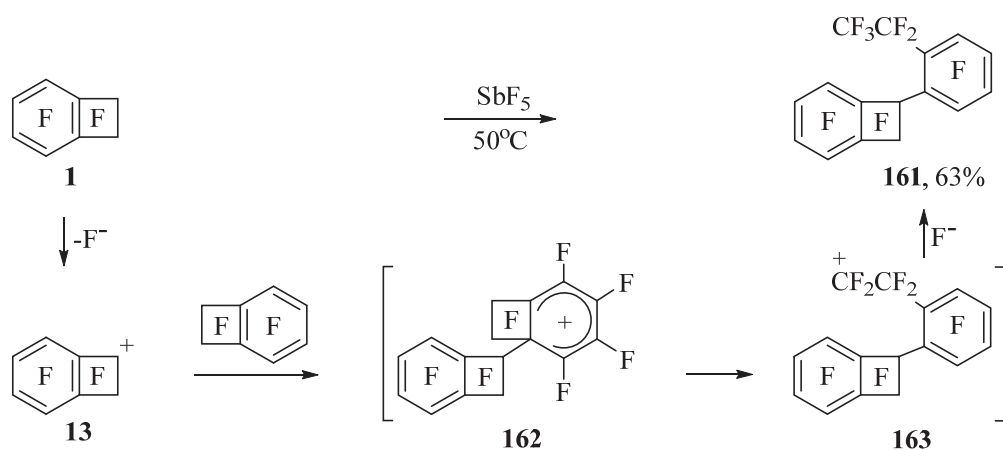


Следует отметить, что подобное замыкание пропенильного фрагмента с образованием пергалоидинданов происходит при взаимодействии перхлорпроп-1-ен-1-илбензола [84] и перфторпроп-1-ен-1-илбензола [43] (стр. 25) с хлористым алюминием.

3.4. Скелетные превращения перфторбензоциклобутена и перфтор-1-алкилбензоциклобутенов под действием SbF_5

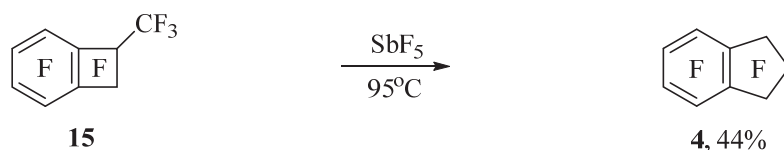
Поведение перфторбензоциклобутена (**1**) и его перфторалкилпроизводных, содержащих алкильную группу в четырёхчленном цикле, под действием пятифтористой сурьмы различно.

Бензоциклобутен **1** в среде SbF_5 при 50°C димеризуется, давая перфтор-1-(2-этилфенил)бензоциклобутен (**161**) [79]. Реакция, по-видимому, протекает путем атаки молекулы субстрата генерируемым из него под действием SbF_5 катионом **13** [58, 60] с последующим раскрытием четырехчленного цикла в σ -комплексе **162** и присоединением к образующемуся катиону **163** фторид-иона.

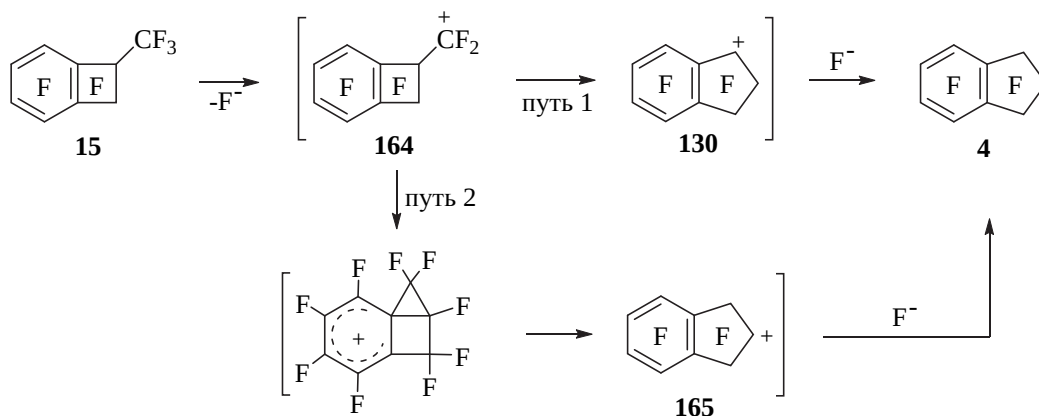


В отличие от соединения **1**, перфтор-1-алкилбензоциклобутены не димеризуются в среде SbF_5 ; в них происходит расширение четырёхчленного кольца до пятичленного с образованием полифторинданов. Так, из

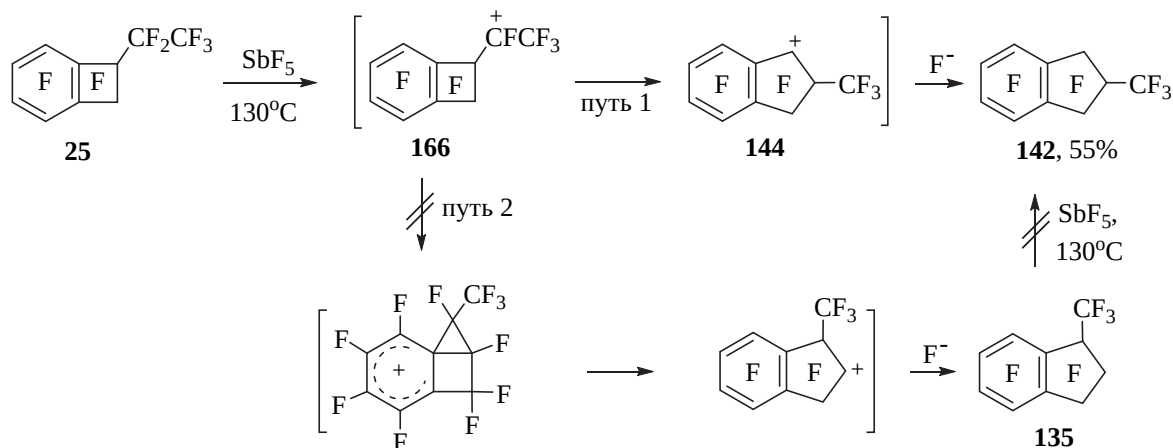
метилбензоциклобутена **15** под действием пятифтористой сурьмы при 95°C получается индан **4** [85].



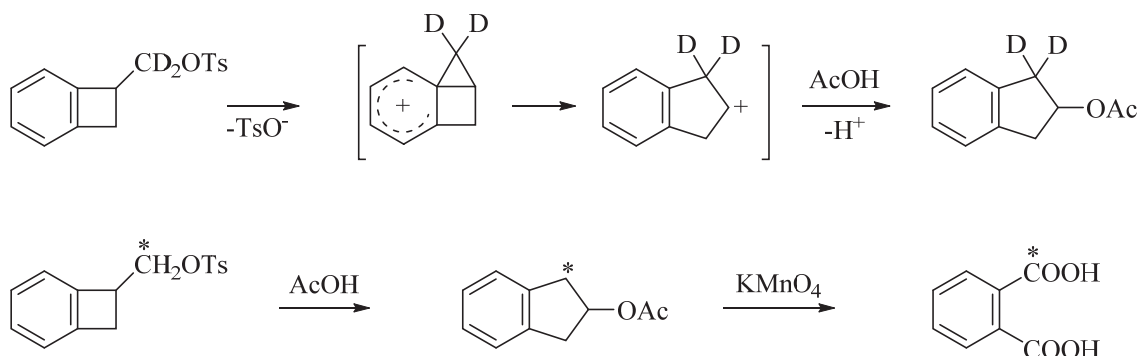
Расширение кольца в соединении **15** может быть представлено через промежуточный бензоциклобутенилметильный катион **164**. Превращение последнего в индан **4** формально может протекать по двум маршрутам: в результате миграции алкильной (путь 1) или арильной (путь 2) группы к катионному центру, причем в первом случае должен получаться индан-1-ильный катион **130**, а во втором – индан-2-ильный катион **165**. Присоединение аниона фтора к катионам **130** и **165** приводит к индану **4**. Выбор между путями 1 и 2 в данном случае сделать невозможно [85].



При нагревании этилбензоциклобутена **25** с пятифтористой сурьмой при 95°C реакция практически не идет, а при 130°C получается 2-метилиндан **142**. 1-Метилиндан **135** в смеси не обнаружен, причем отдельным опытом показано, что в условиях реакции он не изомеризуется в индан **142**. Это указывает на то, что первоначально образующийся бензоциклобутенилэтильный катион **166** превращается по пути 1 в 2-метилиндан-1-ильный катион **144** и далее в индан **142** [85].



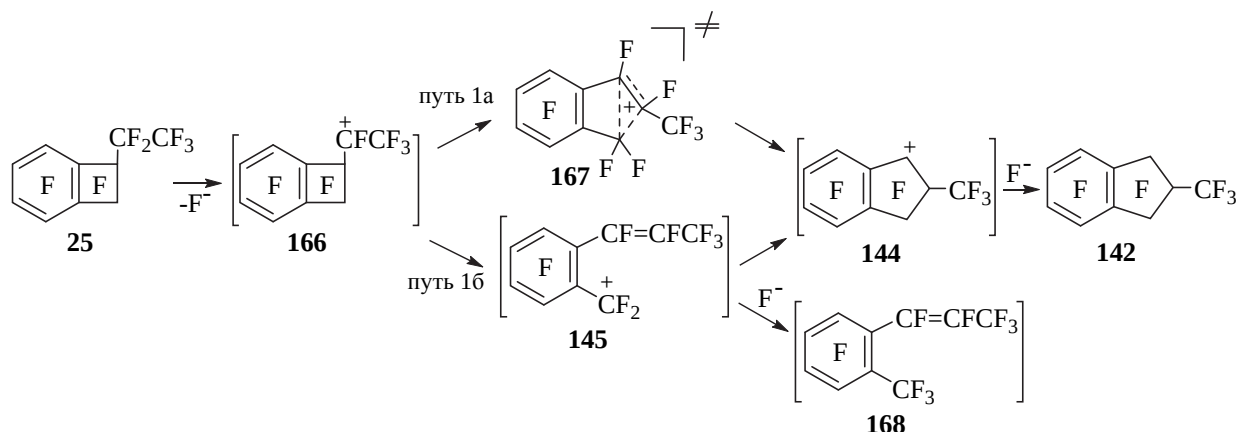
В отличие от этого в нефторированном ряду расширение четырехчленного цикла осуществляется по пути 2. Данный вывод сделан на основании результатов, полученных при изучении ацетоллиза тозилатов 1-(гидроксидидейтерометил)бензоциклобутена [86], а также 1-(гидроксидидейтерометил)-¹⁴C метил)бензоциклобутена [87].



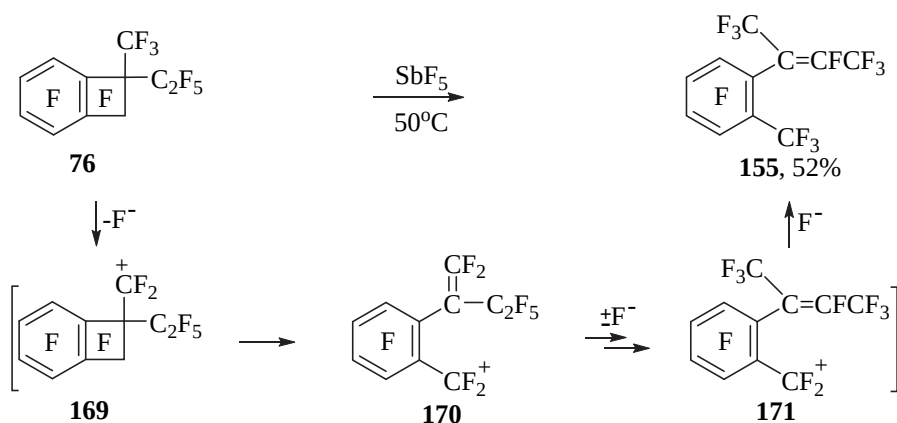
Различное направление катионоидного расширения четырехчленного цикла фторированных (путь 1) и нефторированных (путь 2) алкилбензоциклобутенов в рамках обсуждаемой схемы может быть объяснено, например тем, что при переходе от углеводородного соединения к его фторированному аналогу в значительной степени будет затруднена электрофильная атака ароматического кольца (путь 2) из-за дезактивации последнего за счет накопления в нем электроноакцепторных заместителей.

Расширение четырехчленного цикла в этилбензоциклобутене **25** по пути 1, по-видимому, может осуществляться либо согласованно через переходное состояние типа **167** (путь 1a), либо последовательно через раскрытие четырехчленного кольца в катионе **166** с образованием бензильного катиона **145**

(путь 16), который циклизуется затем в инданильный катион **144**. Последний присоединяет анион фтора, давая продукт реакции **142** [85].

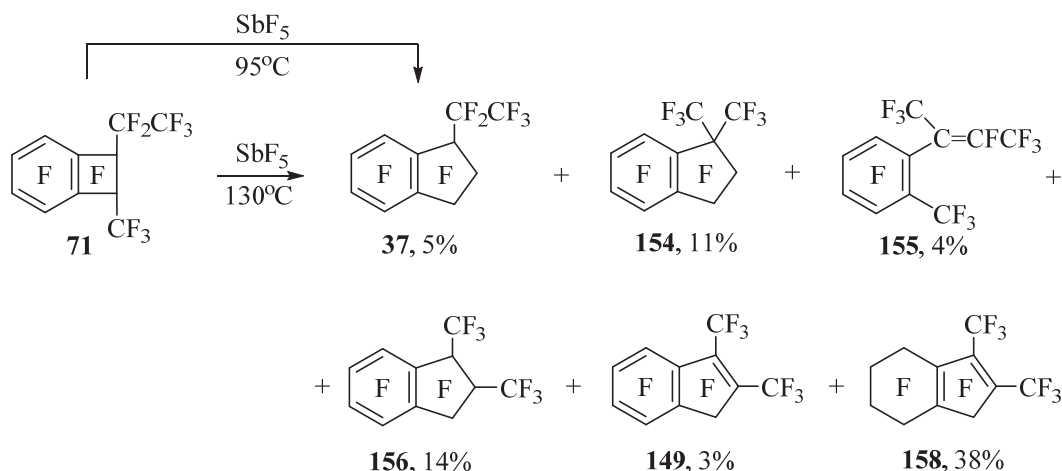


Присоединение аниона фтора к бензильному катиону **145** могло бы привести к стирулу **168**. Однако в реакциях перфтор-1-алкилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой не удастся зафиксировать образование полифторстиролов как продуктов раскрытия четырехчленного цикла. Полифторстиролы получают в аналогичных реакциях перфторированных 1,1-диалкилбензоциклобутенов. Так, например, 1-метил-1-этилбензоциклобутен **76** под действием SbF_5 при 50°C превращается в перфтор-1-(бут-2-ен-2-ил)-1-метилбензол (**155**) [65].

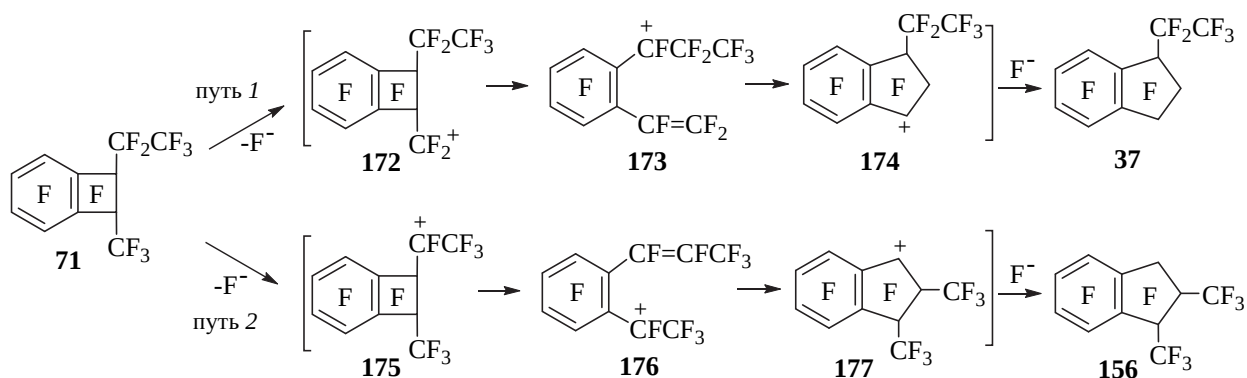


Раскрытие четырехчленного цикла происходит, по-видимому, в бензоциклобутенилметильном катионе **169** и приводит к бензильному катиону **170**, в котором происходит перемещение двойной связи внутрь цепи в результате нескольких последовательных присоединений-отщеплений аниона фтора, при этом образуется ион **171** и затем стирул **155** [65].

Скелетные превращения 1-метил-2-этилбензоциклобутена **71** протекают в более жёстких условиях по сравнению с 1,1-изомером **76**. При этом из соединения **71** в среде пятифтористой сурьмы при 95°C получается этилиндан **37**, а при 130°C – смесь продуктов **37**, **149**, **154-156** и **158** [65].



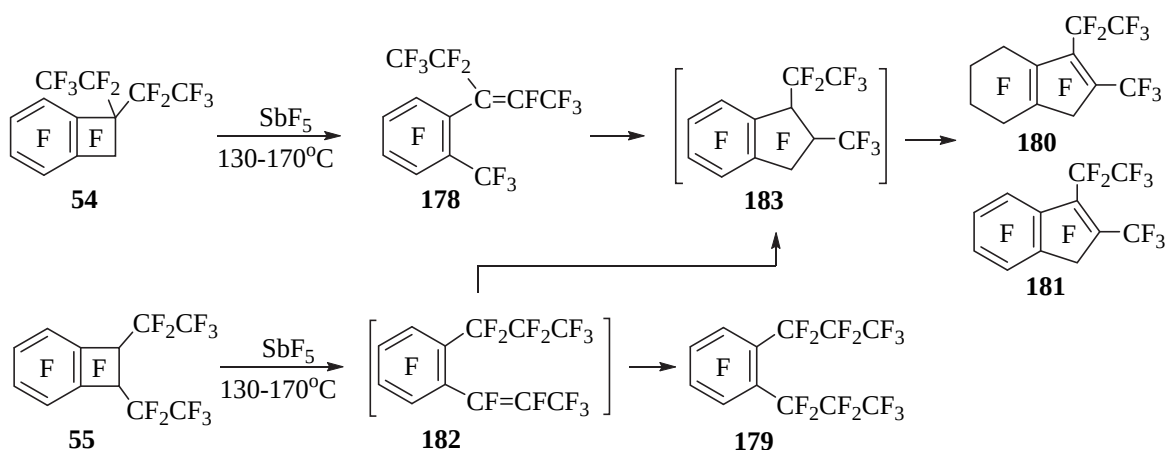
Предполагается, что изомеризация бензоциклобутена **71** в индан **37** происходит через раскрытие четырёхчленного цикла в промежуточном бензоциклобутенилметильном катионе **172** с образованием бензильного катиона **173**, циклизация которого приводит к инданильному катиону **174** и, после присоединения аниона фтора – к индану **37** (при этом не исключается возможность согласованного механизма расширения четырёхчленного цикла в пятичленный). Этилиндан **37** под действием пятифтористой сурьмы при 130°C превращается далее в смесь соединений **149**, **154-156** и **158** (стр. 67).



Анализ состава реакционной смеси позволяет предположить, что кроме пути **1** в реакции бензоциклобутена **71** со SbF_5 при 130°C реализуется также путь **2** с участием изомерного иону **172** бензоциклобутенилэтильного катиона **175**,

который превращается с раскрытием четырехчленного цикла в бензильный катион **176**. Циклизация этого иона приводит к инданильному катиону **177** и, после присоединения аниона фтора – к 1,2-диметилиндану **156** [65]. Из индана **156** под действием SbF_5 при 130°C образуются соединения **149**, **155** и **158** (стр. 67).

Перестройка углеродного скелета 1,1- и 1,2-диэтилбензоциклобутенов **54** и **55** под действием пятифтористой сурьмы происходит в более жёстких условиях, чем подобные превращения соединений **76** и **71**. При 130°C из смеси изомеров **54** и **55** получается перфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)бензол (**178**) наряду с небольшим количеством перфтор-1,2-дипропилбензола (**179**) и перфтор-2-метил-3-этил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-индена (**180**). Кроме того, остаётся основная часть непрореагировавшего изомера **55**. При 170°C из смеси соединений **54** и **55** в среде пятифтористой сурьмы наряду с продуктами **179** и **180** образуется перфтор-2-метил-3-этил-1*H*-инден (**181**). Отдельным опытом показано, что из индивидуального изомера **55** под действием пятифтористой сурьмы при 170°C получают соединения **179-181**, а из стирола **178** – продукты **180** и **181** в отсутствие дипропилбензола **179** [65].

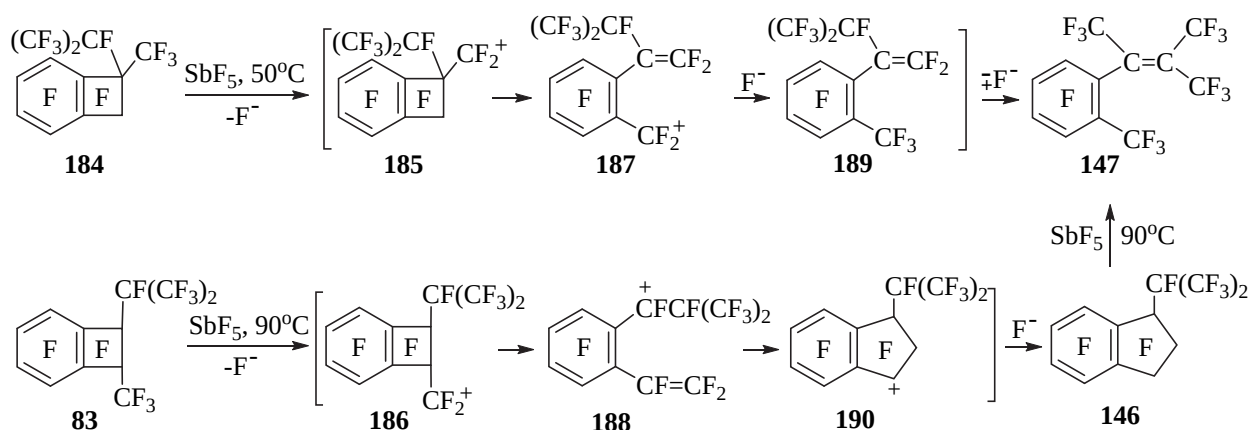


Превращения диэтилбензоциклобутенов **54** и **55** в присутствии пятифтористой сурьмы могут быть представлены схемой, аналогичной таковой для соединений **76** и **71**. Из 1,2-изомера **55**, по-видимому, промежуточно образуется стирол **182**, который фторируется, давая дипропилбензол **179**. Внутримолекулярная циклизация стиролов **178** и **182** должна приводить к

перфтор-1-этил-2-метилиндану (**183**), а из него получают соединения **180** и **181** в результате фторирования и диспропорционирования [65].

При взаимодействии перфтор-1-метил-1-изопропилбензоциклобутена (**184**) и 1-метил-2-изопропилбензоциклобутена **83** со SbF_5 1,1-изомер **184** претерпевает изменения углеродного скелета в более мягких условиях, чем 1,2-изомер **83**, как это имело место и в случае других диалкилбензоциклобутенов. Так, нагревание смеси соединений **184** и **83** с пятифтористой сурьмой при 50°C приводит к образованию стирола **147** – продукта изомеризации соединения **184**, а не **83**, что подтверждено отдельным опытом с индивидуальным бензоциклобутеном **83**. Последний в этих условиях не изменяется, а при 90°C в присутствии пятифтористой сурьмы изомеризуется в изопропилидан **146** [66]. Это соединение затем превращается в стирол **147** (стр. 66).

Раскрытие четырехчленного цикла бензоциклобутенов **184** и **83** происходит с участием бензоциклобутенилметильных катионов **185** и **186**, которые изомеризуются в соответствующие бензильные ионы **187** и **188**. Катион **187** присоединяет анион фтора, в образующемся стироле **189** двойная связь перемещается внутрь цепи путем отщепления-присоединения аниона фтора, что приводит к изомерному стирулу **147**. В свою очередь, бензильный катион **188** циклизуется в инданильный **190**, и после присоединения к нему аниона фтора получается изопропилидан **146** [66].



Более мягкие условия изомеризации 1,1-изомера **184** по сравнению с 1,2-изомером **83** (так же как и в случае других диалкилбензоциклобутенов) могут быть объяснены большей относительной устойчивостью катиона **187** по

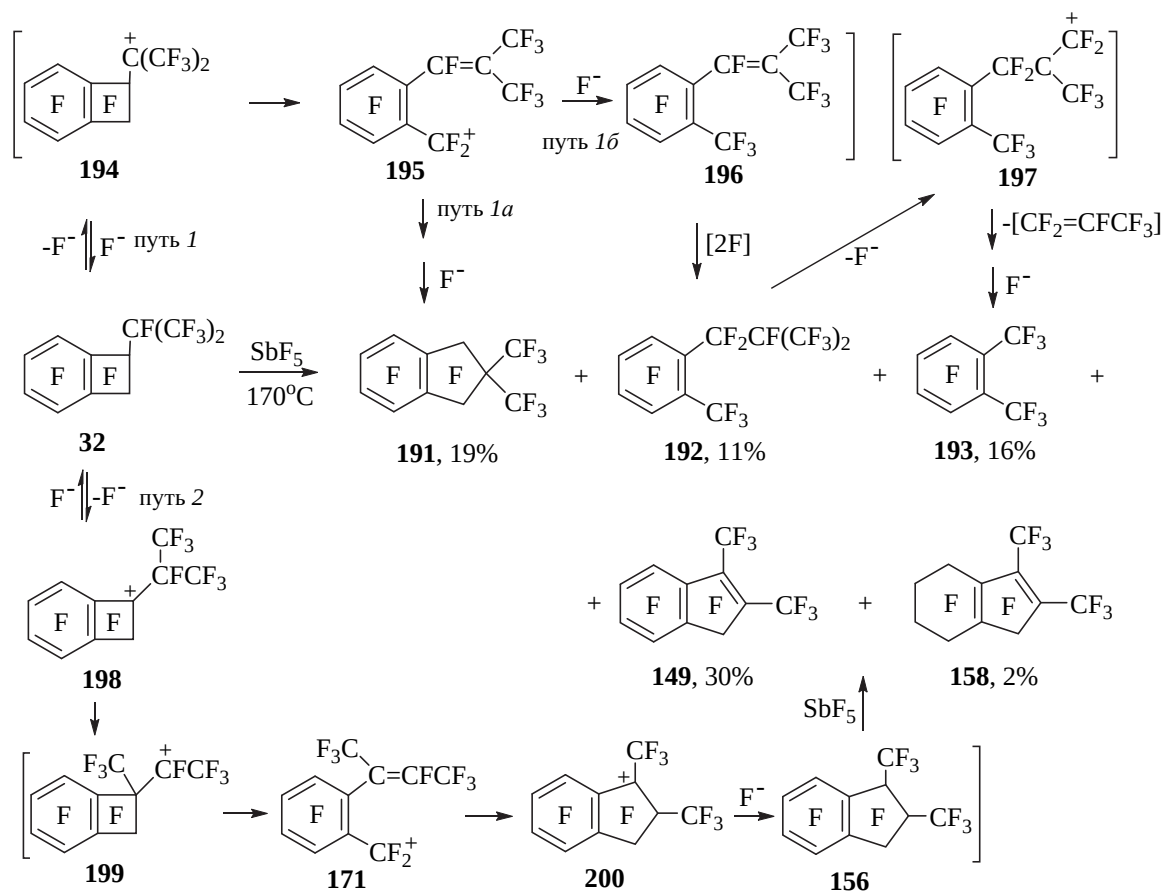
сравнению с катионом **188**, в котором у зарядового центра находится электроноакцепторная перфторизопротильная группа, дестабилизирующая этот катион [66].

Скелетные превращения в изопропилбензоциклобутене **32** под действием пятифтористой сурьмы происходят в более жёстких условиях, чем в метилбензоциклобутене **15** (95°C) и этилбензоциклобутене **25** (130°C). Так, из реакции с пятифтористой сурьмой при 130°C соединение **32**, в основном, возвращается в неизменном виде, а нагревание его с пятифтористой сурьмой при 170°C приводит к образованию смеси, содержащей перфтор-2,2-диметил-индан (**191**), перфтор-1-изобутил-2-метилбензол (**192**), перфтор-*o*-ксилол (**193**), а также инден **149** и небольшое количество диена **158**. Отдельным опытом показано, что соединение **192** в условиях реакции превращается в ксилол **193**, а индан **191** не изменяется [66].

Индан **191** и диалкилбензол **192** являются продуктами расширения и раскрытия четырехчленного цикла исходного бензоциклобутена **32** и образуются по пути 1, как и в случае других алкилбензоциклобутенов, с участием бензоциклобутенилалкильного катиона **194**, который изомеризуется с раскрытием алицикла в бензильный катион **195**. Циклизация этого катиона (путь 1а) приводит после присоединения аниона фтора к индану **191**, а присоединение аниона фтора с последующим фторированием образующегося стирола **196** (путь 1б) – к диалкилбензолу **192**.

Ксилол **193** получается в условиях реакции из соединения **192** в результате элиминирования перфторпропилена из промежуточного катиона **197** [66]. Соединения **149** и **158** образуются из бензоциклобутена **32** по пути 2, который не реализуется в аналогичных реакциях других алкилбензоциклобутенов. В этом случае образующийся из бензоциклобутена **32** перфтор-1-изопропил-бензоциклобутен-1-ильный катион (**198**) (о генерировании этого катиона см. стр. 138) изомеризуется в бензоциклобутенилэтильный катион **199** в результате 1,2-сдвига группы CF₃ к катионному центру. В свою очередь, катион **199**, как и другие бензоциклобутенилалкильные катионы, превращается по стандартной схеме через раскрытие четырехчленного цикла в бензильный катион **171**, который циклизуется в инданильный **200** и после присоединения аниона фтора

дает индан **156**. Соединения **149** и **158**, очевидно, получаются из индана **156** в условиях реакции (стр. 67).



Обращает на себя внимание тот факт, что в реакции бензоциклобутена **32** со SbF_5 инден **149** образуется из промежуточного индана **156** в значительно больших количествах по сравнению с тетрагидроинденом **158**, тогда как в реакции индана **156** со SbF_5 ситуация обратная [82] (стр. 67). Такое различие в соотношении соединений **149** и **158**, по-видимому, связано с тем, что в реакции бензоциклобутена **32** со SbF_5 акцепторами атомов фтора могут служить промежуточные соединения с двойной связью: стирол **196** и перфторпропилен [66].

Таким образом, можно выделить следующие основные направления скелетных превращений полифторбензоциклоалкенов под действием SbF_5 :

– расширение четырехчленного цикла полифторалкилбензоциклоалкенов в пятичленный с образованием полифторинданов;

- раскрытие алициклического фрагмента в полифторированных бензоциклобутенах и инданах, приводящее к стиrolам или *орто*-диалкилбензолам;
- сокращение шестичленного цикла полифтортетралинов в пятичленный с образованием полифторинданов.

ГЛАВА 4

СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ФЕНИЛ- И АЛКИЛФЕНИЛБЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНОВ В СРЕДЕ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ

В Главе 3 были проанализированы данные по скелетным превращениям перфторированных бензоциклоалкенов (бензоциклобутена, индана, тетралина) и их гомологов в среде пятифтористой сурьмы, из которых следует, что поведение полифторбензоциклоалкенов в реакциях с пятифтористой сурьмой зависит от размера алициклического фрагмента молекулы, а также от наличия и расположения в нем перфторалкильных групп.

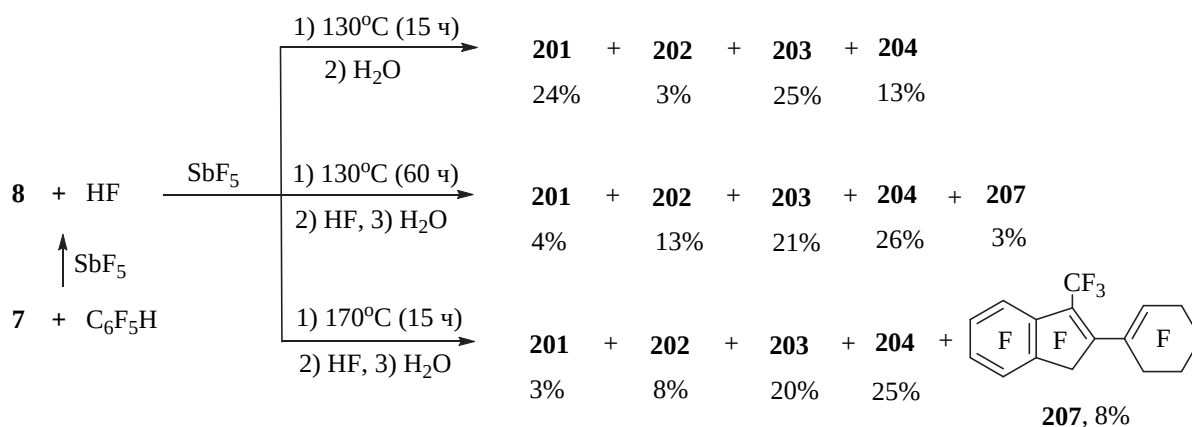
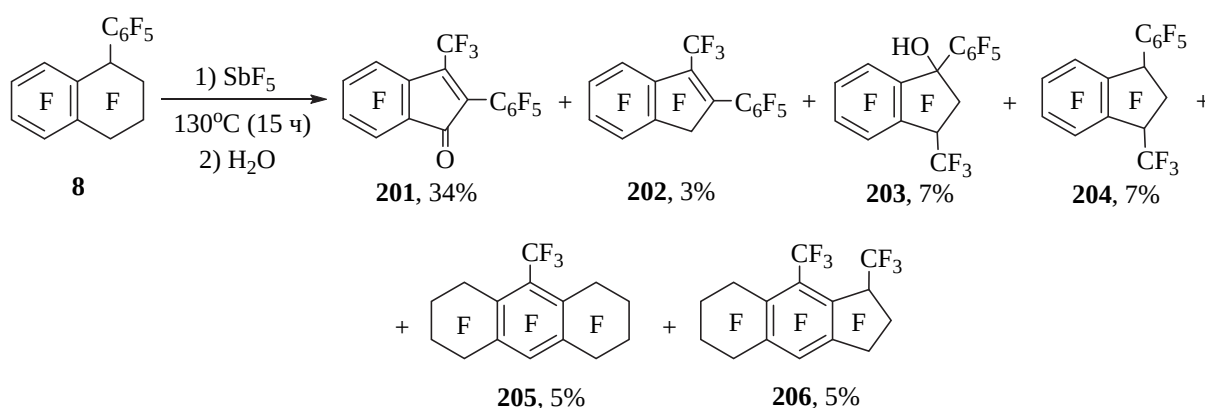
Представляло интерес изучить влияние пентафторфенильной группы, а также совместное влияние пентафторфенильной и перфторалкильных групп на направление скелетных превращений полифторбензоциклоалкенов. С этой целью в реакции с пятифтористой сурьмой были вовлечены перфторированные фенил- и фенилалкилбензоциклоалкены, полученные в результате пентафторфенилирования перфторбензоциклоалкенов и их гомологов (Глава 2).

4.1. Сокращение шестичленного алициклического кольца перфтор-1-фенилтетралина (**8**) в реакции с пятифтористой сурьмой [88]

Нагревание фенилтетралина **8** со SbF_5 при 130°C (15 ч) с последующей обработкой водой приводит к сложной смеси соединений, содержащей, в основном, перфтор-3-метил-2-фенилинден-1-он (**201**) наряду с небольшими количествами перфторированных 3-метил-2-фенилиндена (**202**), 3-метил-1-фенилинден-1-ола (**203**), 1-метил-3-фенилиндена (**204**), 9-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена (**205**) и 1,9-диметил-5,6,7,8-тетрагидро- β -нафтиндена (**206**). Нагревание при 130°C (15 ч) раствора фенилтетралина **8** и HF в пятифтористой сурьме (полученного в реакции соединения **7** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии SbF_5 (стр. 35)) с последующей обработкой водой приводит к смеси соединений

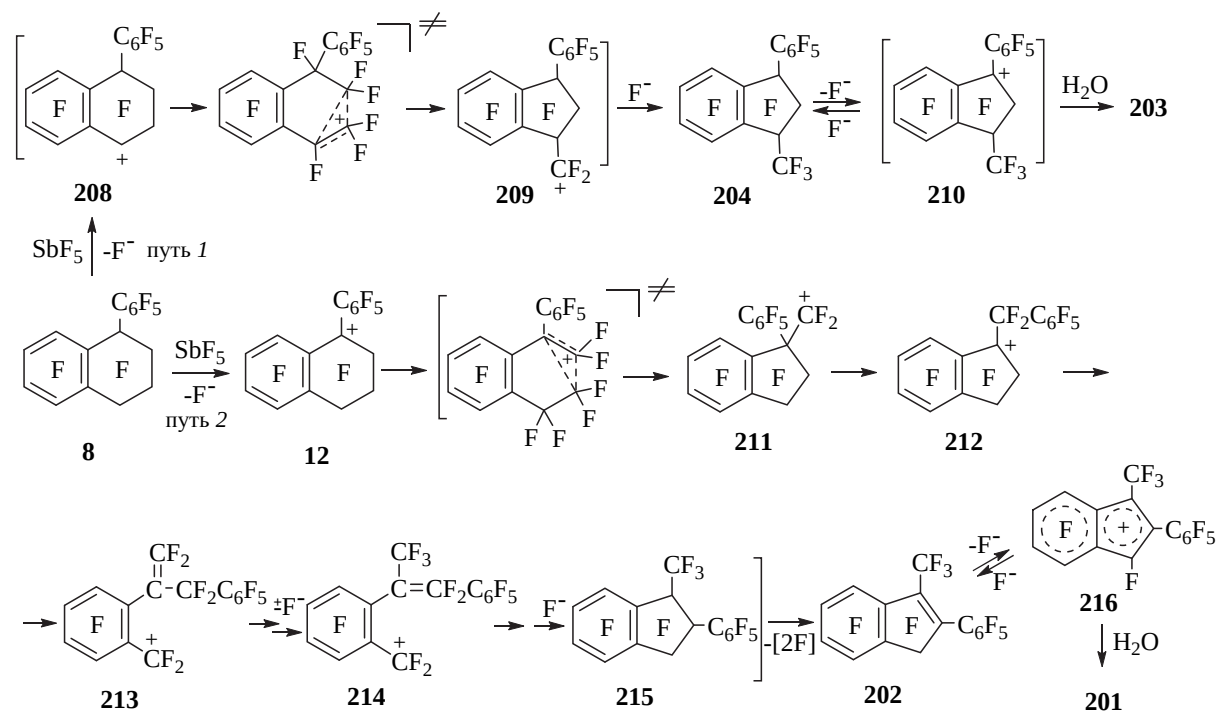
201-204 в отсутствие продуктов **205** и **206**. И в том, и в другом случае реакционная смесь содержала непрореагировавший фенилтетралин **8** и спирт **9**.

При длительном нагревании эквимольных количеств фенилтетралина **8** и HF в избытке пятифтористой сурьмы при 130°C (60 ч) получают (после обработки реакционной смеси безводным HF, затем водой) соединения **201-204** наряду с незначительным количеством перфтор-2-(циклогексен-1-ил)-3-метилендена (**207**). Повышение температуры реакции до 170-200°C приводит к образованию соединений **201-204**, **207**, причем выход соединения **207** возрастает, а соединений **201** и **202** падает по сравнению с реакцией при 130°C.



Изомеризация тетралина **8** в индан **204** происходит, по-видимому, аналогично подобным превращениям тетралинов **7** [79] и **50** [78] (стр. 62-63). Сначала из тетралина **8** образуется 4-фенилтетралин-1-ильный катион **208** (путь 1), который претерпевает сокращение шестичленного кольца в пятичленное путём 1,2-сдвига перфторалкильного фрагмента к катионному центру, что приводит к инданилметильному катиону **209**, затем, после присоединения фторид-аниона – к индану **204**. Это соединение, подобно

фенилиндам **5**, **41**, **42** (стр. 36, 43), в среде SbF_5 , по-видимому, даёт устойчивый перфтор-3-метил-1-фенилиндан-1-ильный катион (**210**), а из него при гидролизе получается спирт **203**.

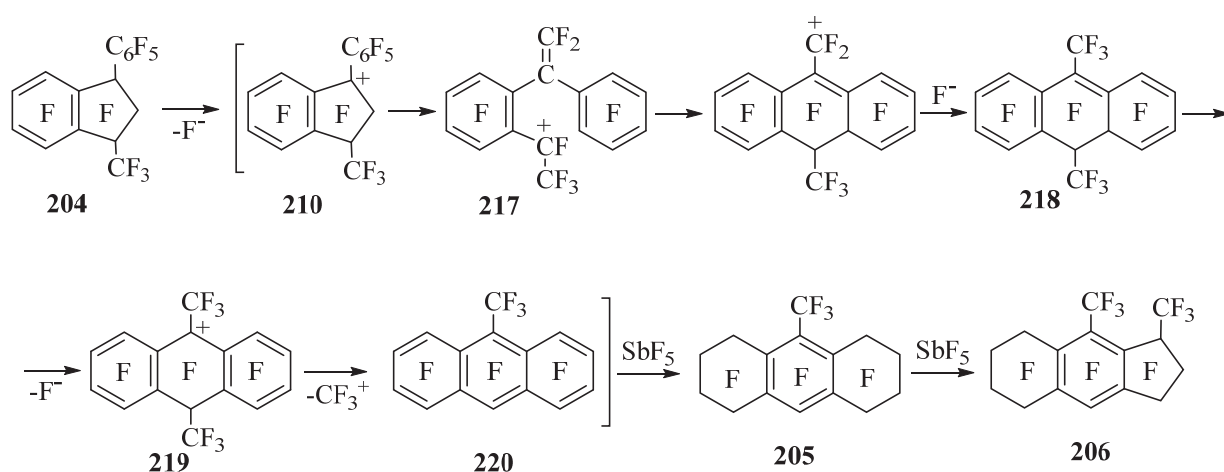


Можно предположить, что превращение тетралина **8** в производные индена **201** и **202** происходит по пути 2 с участием 1-фенилтетралин-1-ильного катиона **12** (генерирование этого катиона описано на стр. 36). Последний вначале изомеризуется путём 1,2-сдвига перфторалкильного фрагмента в инданил-метильный катион **211**, затем в инданильный катион **212** в результате миграции пentaфторфенильной группы к катионному центру. Катион **212** превращается с раскрытием пятичленного цикла в бензильный катион **213**, в котором затем происходит перемещение двойной связи внутрь цепи. Внутримолекулярная циклизация винилбензильного катиона **214** с последующим присоединением аниона фтора даёт индан **215**. Подобные пути перегруппировок перфтор-1-алкилиндан-1-ильных катионов рассматривались нами ранее для реакций перфтор-1-алкилинданов с пятифтористой сурьмой (стр. 66-67). Дефторирование индана **215** приводит к индену **202**, а соединение **207** образуется в результате частичного фторирования пentaфторфенильной группы в индене **202** под действием SbF_5 .

Следует отметить, что подобное дефторирование 1,2-замещенных инданов, приводящее к соответствующим инденам, рассматривалось нами ранее на примере превращения 1,2-диметилиндана **156** в инден **149** [66] (стр. 76).

Инден **202** в среде SbF_5 дает устойчивый перфтор-1-метил-2-фенилинденильный катион (**216**) (генерирование этого катиона описано на стр. 95), из которого при гидролизе образуется кетон **201**.

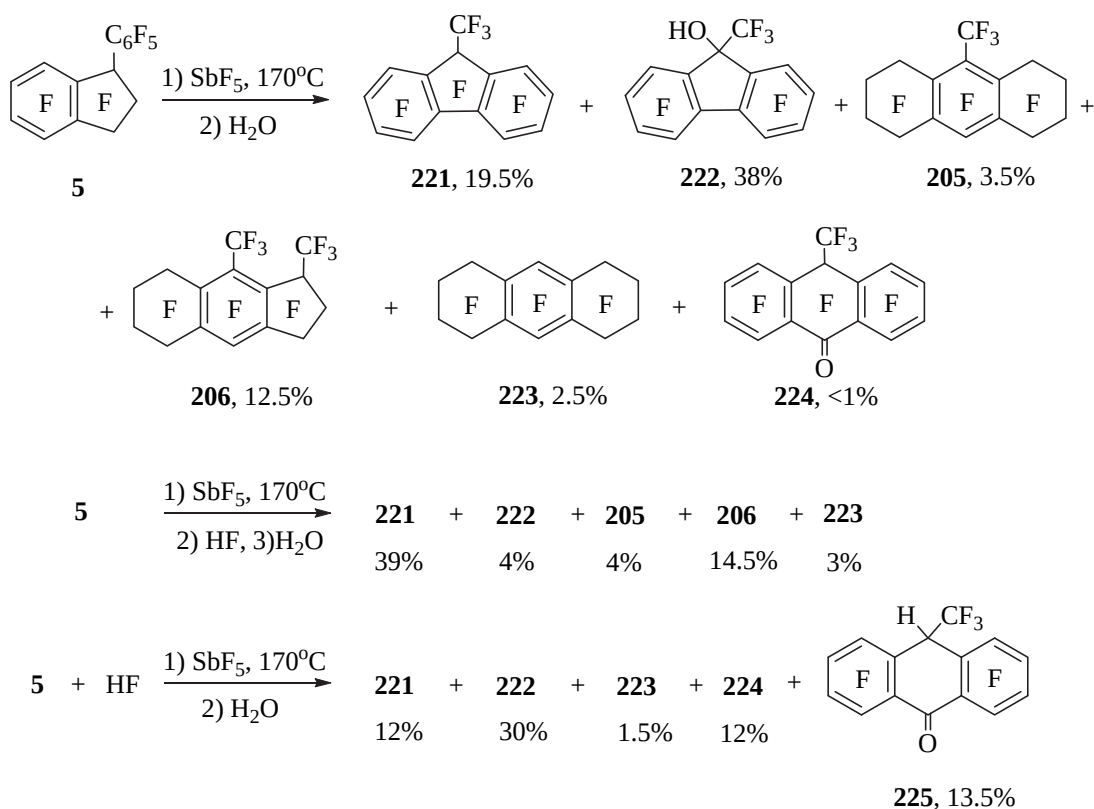
Соединения **205** и **206**, вероятно, получаются в условиях реакции из индана **204**. Можно предположить, что образующийся из индана **204** катион **210** претерпевает раскрытие пятичленного цикла, приводящее к катиону **217**. Внутримолекулярная атака бензильным атомом углерода по *орто*-положению пентафторфенильной группы приводит после присоединения аниона фтора к дигидроантрацену **218**, а он, в свою очередь, дает ион **219**, который в результате элиминирования трифторметильного катиона превращается в перфтор-9-метилантрацен (**220**). Последний под действием SbF_5 фторируется, при этом получается октагидроантрацен **205**, а в нем затем происходит сокращение шестичленного цикла в пятичленный с образованием нафтиндана **206**, подобно сокращению алицикла в полифтортетралинах (стр. 60-61). Фторирование полифтораренов под действием пятифтористой сурьмы в литературе известно [89-91].



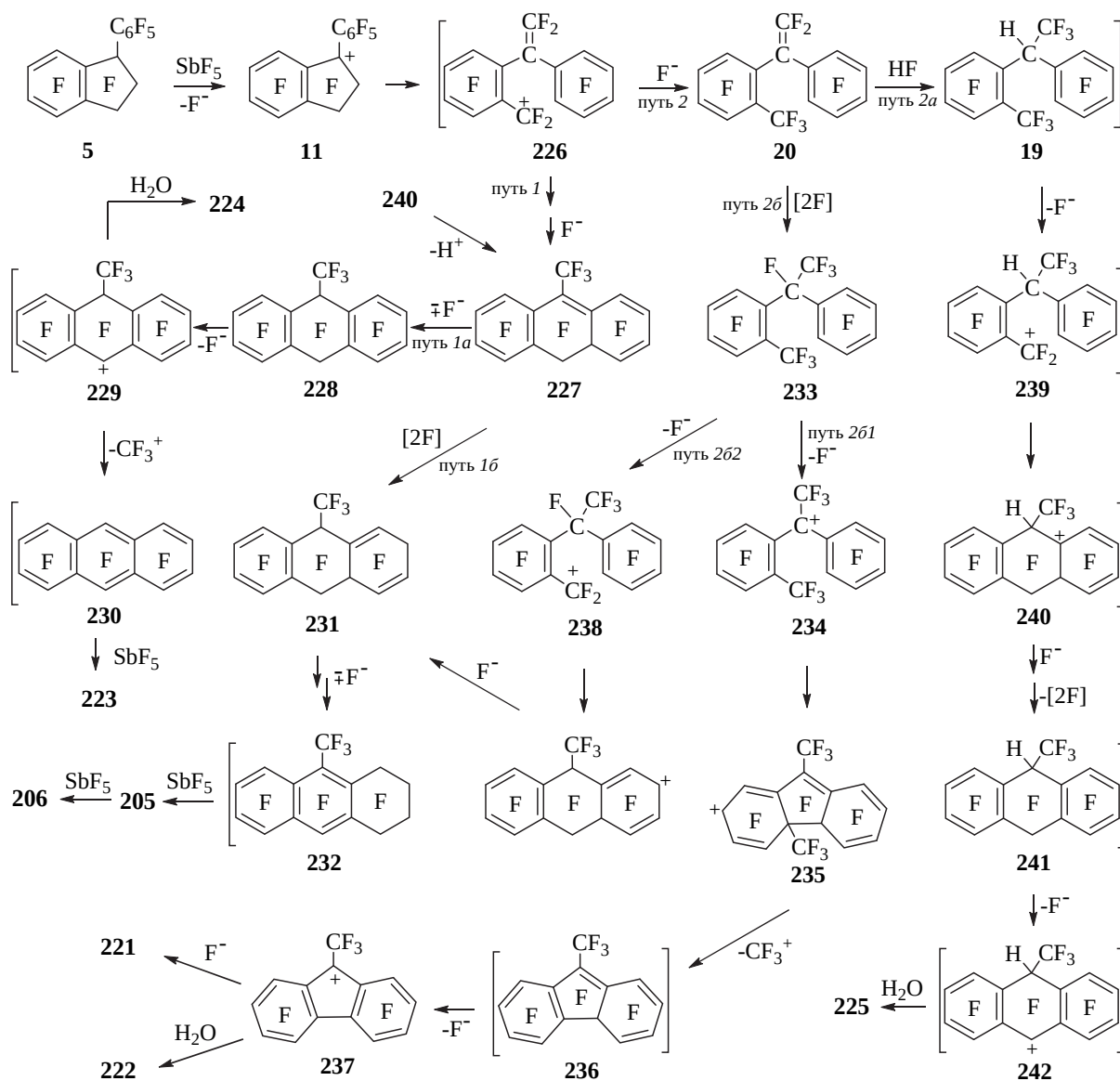
4.2. Перестройка углеродного скелета в перфтор-1-фенилиндане (5) под действием SbF₅ [92]

Показано, что под действием SbF₅ фенилиндан 5 претерпевает скелетные превращения, причем в этот процесс вовлекается не только алициклический фрагмент молекулы, но и пentaфторфенильная группа. Так, нагревание фенилиндана 5 со SbF₅ при 170°C с последующей обработкой водой приводит к смеси перфтор-9-метил-9*H*-флуорена (221) и перфтор-9-метилфлуорен-9-ола (222) наряду с соединениями 205, 206 и небольшими количествами перфторированных 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена (223) и 10-метилантрацен-9(10*H*)-она (224). При обработке реакционной смеси сначала безводным HF, затем водой получают соединения 205, 206, 221-223, причем количество флуорена 221 возрастает, а спирта 222 – уменьшается.

Нагревание при 170°C раствора фенилиндана 5 и HF в пятифтористой сурьме (полученного из индана 4 и C₆F₅H в SbF₅ (стр. 35)) с последующей обработкой водой приводит к образованию соединений 221-224 и 10-трифторметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октафторантрацен-9(10*H*)-она (225).



Возможные пути образования продуктов реакции фенилиндана **5** со SbF_5 представлены на схеме ниже. Индан **5** в среде SbF_5 даёт инданильный катион **11** (стр. 36), который изомеризуется с раскрытием пятичленного цикла в бензильный катион **226**. Внутримолекулярная атака бензильным атомом углерода по *орто*-положению пентафторфенильной группы с последующим присоединением аниона фтора приводит к дигидроантрацену **227** (путь 1). Последний превращается в изомер **228** путем отщепления-присоединения аниона фтора (путь 1а). Из дигидроантрацена **228** под действием SbF_5 образуется катион **229**, который при гидролизе даёт кетон **224**. Катион **229** может частично превращаться в перфторантрацен (**230**) в результате элиминирования CF_3^+ . Соединение **230** в условиях реакции фторируется до октагидроантрацена **223**. Фторирование дигидроантрацена **227** по пути 1б, по-видимому, последовательно приводит к продуктам **231**, **232** и, в конечном итоге, к октагидроантрацену **205**, а в нём под действием SbF_5 происходит сокращение шестичленного цикла в пятичленный с образованием нафтиндана **206**, подобно сокращению алицикла в тетралинах **7** [79] и **115** [78] (стр. 60).



Образование флуоренов 221, 222 и антраценона 225 может быть представлено по пути 2. Так, бензильный катион 226 присоединяет анион фтора, при этом получается соединение 20, которое фторируется (путь 2б) с образованием диарилэтана 233 и затем даёт диарилэтильный катион 234 (путь 261). Циклизация последнего с формированием флуоренового остова происходит, по-видимому, в результате атаки тетрафторбензольного кольца положительно заряженным *орто*-атомом углерода пentaфторфенильной группы и приводит сначала к катиону 235, а после элиминирования CF₃⁺ – к флуорену 236. Из этого соединения в среде SbF₅ образуется устойчивый перфтор-9-метилфлуоренильный катион (237). Присоединение к нему аниона фтора приводит к флуорену 221, а гидролиз – к флуорену 222. Катион 237

генерирован нами при растворении индивидуального соединения **221** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ (ЯМР ^{19}F).

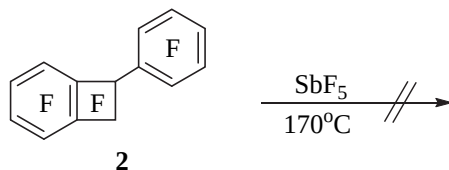
Отметим, что наряду с основным направлением превращения диарилэтана **233** во флуорены по пути *261* нельзя исключить возможность циклизации этого соединения по пути *262* с формированием скелета антрацена в результате внутримолекулярной атаки пентафторфенильной группы катионным центром бензильного катиона **238**.

Если в реакционной системе присутствует фтористый водород, то имеет место электрофильное присоединение его по двойной связи соединения **20** с образованием диарилалкана **19**, а из него, по-видимому, в условиях реакции и образуется антраценон **225**. Можно полагать, что циклизация происходит в бензильном катионе **239** (аналогично тому, как это представлено для катионов **226**, **238**) и приводит сначала к катиону **240**, а затем, после присоединения аниона фтора с последующим дефторированием – к дигидроантрацену **241**. Последний в среде SbF_5 даёт антраценониевый катион **242**, а после гидролиза – кетон **225**.

Следует отметить, что катион **240**, вероятно, может стабилизироваться также путём выброса протона, при этом получается соединение **227**, которое превращается далее по пути *1a*.

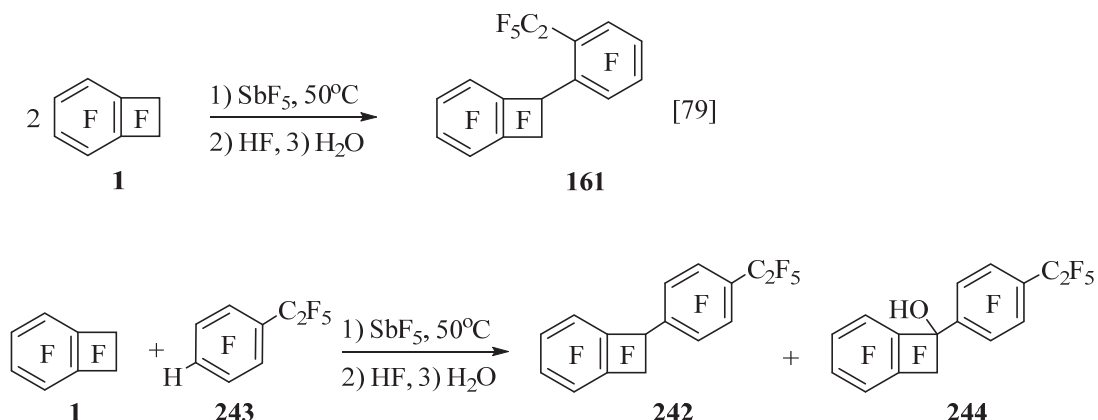
4.3. Катионоидные перегруппировки в реакциях перфтор-1-арилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой [93]

В отличие от фенилтетралина **8** и фенилиндана **5**, перфтор-1-фенилбензоциклобутен (**2**) под действием SbF_5 (170°C) не претерпевает скелетных превращений.

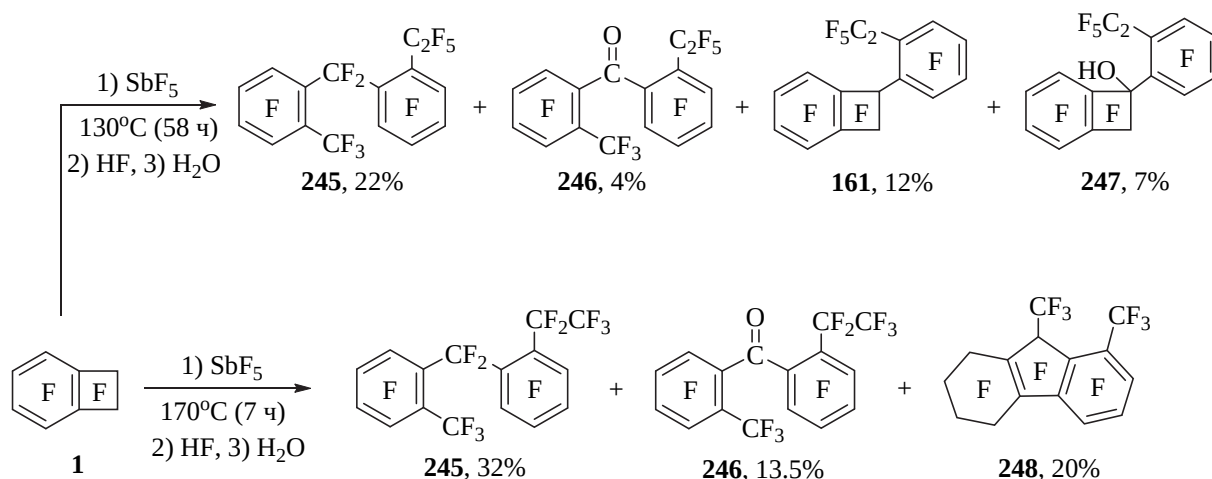


Однако при введении перфторэтильной группы в *орто*- или *пара*-положение пентафторбензольного кольца становится возможным раскрытие четырехчленного цикла субстрата. Речь идет о перфторированных 1-(2-этилфенил)бензоциклобутене (**161**) и 1-(4-этилфенил)бензоциклобутене (**242**).

Соединение (**161**), как было показано нами ранее, образуется в результате димеризации бензоциклобутена **1** в среде SbF_5 при 50°C [79] (стр. 68), а изомер **242** получается наряду с перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутен-1-олом (**244**) при взаимодействии бензоциклобутена **1** с 1,2,4,5-тетрафтор-3-(пентафторэтил)бензолом (**243**) в среде SbF_5 при 50°C с последующей обработкой реакционной смеси безводным HF , затем водой.

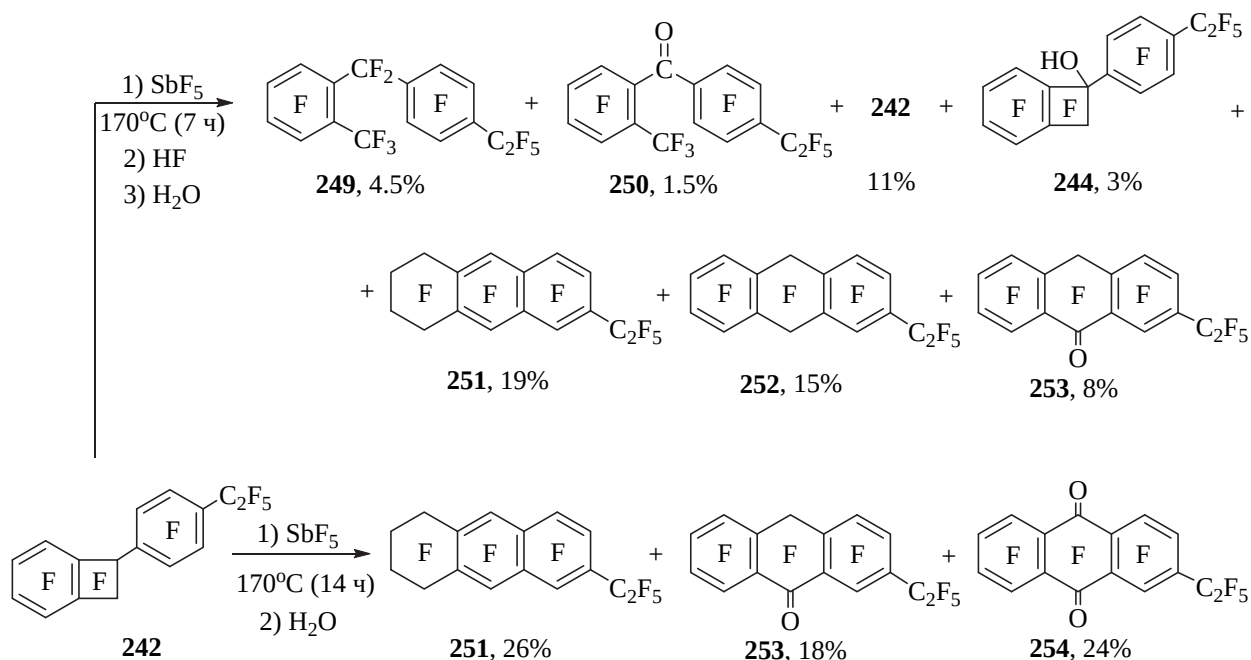


Длительное нагревание бензоциклобутена **1** с пятифтористой сурьмой при 130°C приводит (после обработки безводным HF, затем водой) к перфтор-2-метил-2'-этилдифенилметану (**245**) наряду с перфтор-2-метил-2'-этилбензофеноном (**246**). Смесь содержит также бензоциклобутен **161** и перфтор-1-(2-этилфенил)бензоциклобутен-1-ол (**247**). Очевидно, что соединения **245** и **246** – это продукты раскрытия четырехчленного цикла бензоциклобутена **161**. При повышении температуры реакции до 170°C (7 ч) после аналогичной обработки получают соединения **245** и **246** в отсутствие **161**, а также перфтор-8,9-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-9H-флуорен (**248**). При увеличении времени проведения реакции выход флуорена **248** увеличивается, а соединений **245** и **246** – падает.



В отличие от бензоциклобутена **161**, его изомер **242** не изменяет углеродный скелет под действием SbF_5 при 130°C, а при 170°C (7 ч), после обработки безводным HF, затем водой, даёт смесь перфтор-2-метил-4'-этилдифенилметана (**249**) и перфтор-2-метил-4'-этилбензофенона (**250**) – продуктов раскрытия четырехчленного цикла субстрата, наряду с перфтор-6-этил-1,2,3,4-тетрагидроантраценом (**251**), перфтор-2-этил-9,10-дигидроантраценом (**252**) и перфтор-2-этилантрацен-9(10H)-оном (**253**). Реакционная смесь содержит также исходный бензоциклобутен **242** и небольшое количество спирта **244**. Увеличение времени проведения процесса (14 ч) приводит (после обработки водой) к образованию продуктов **251**, **253** и перфтор-2-этил-9,10-антрахинона (**254**) в отсутствие исходного бензоциклобутена **242** и соединений

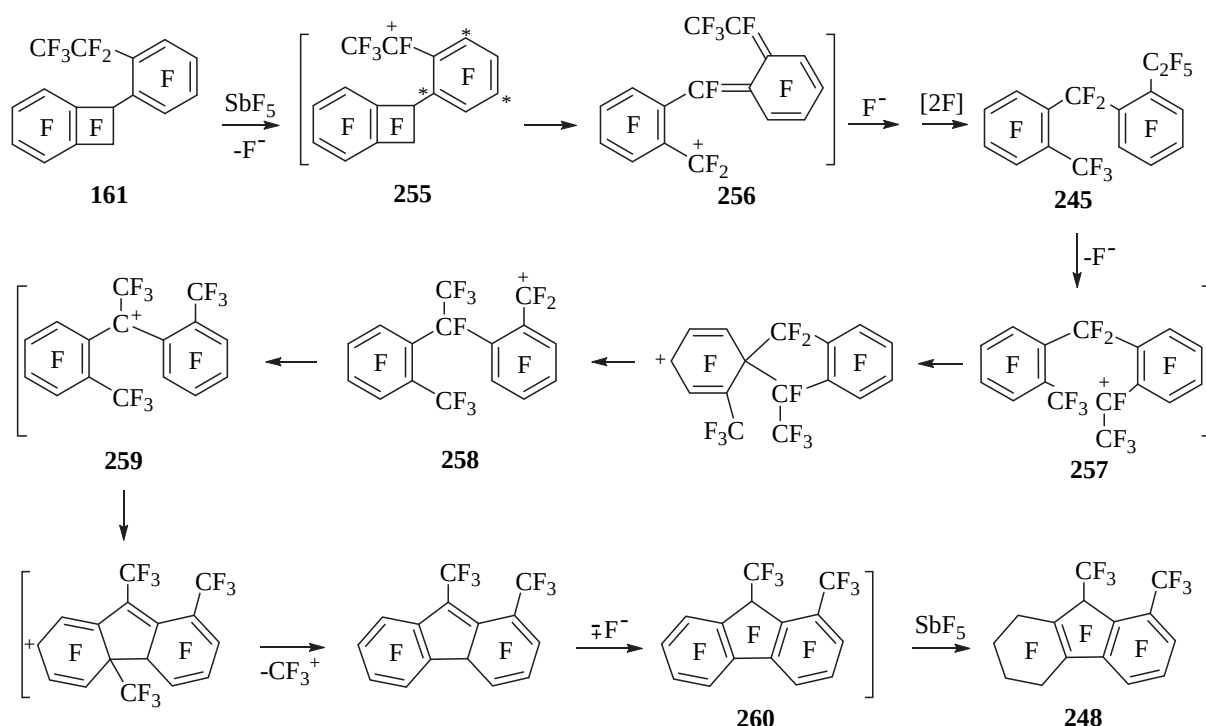
249, 250. При дальнейшем увеличении выдержки выход тетрагидроантрацена **251** возрастает, а соединений **252-254** – падает.



Возможный механизм раскрытия четырёхчленного цикла в этилфенил-бензоциклобутенах **161** и **242** обсудим на примере **161**. В этом соединении, в отличие от фенилбензоциклобутена **2**, возможно элиминирование аниона фтора из дифторметилового фрагмента перфторэтильной группы под действием SbF_5 , приводящее к катиону **255**. В этом катионе частичный положительный заряд попадает на атом углерода бензольного кольца (резонансные положения отмечены звёздочками), связанный с бензоциклобутенильным фрагментом, что делает его подобным бензоциклобутенилалкильным катионам, которые рассматривались нами в качестве промежуточных частиц при раскрытии четырёхчленного цикла в перфтор-1-алкилбензоциклобутенах (стр. 69-76). Катион **255** изомеризуется с раскрытием цикла в бензильный ион **256**. Присоединение к последнему аниона фтора с последующим фторированием приводит к диарилметану **245**.

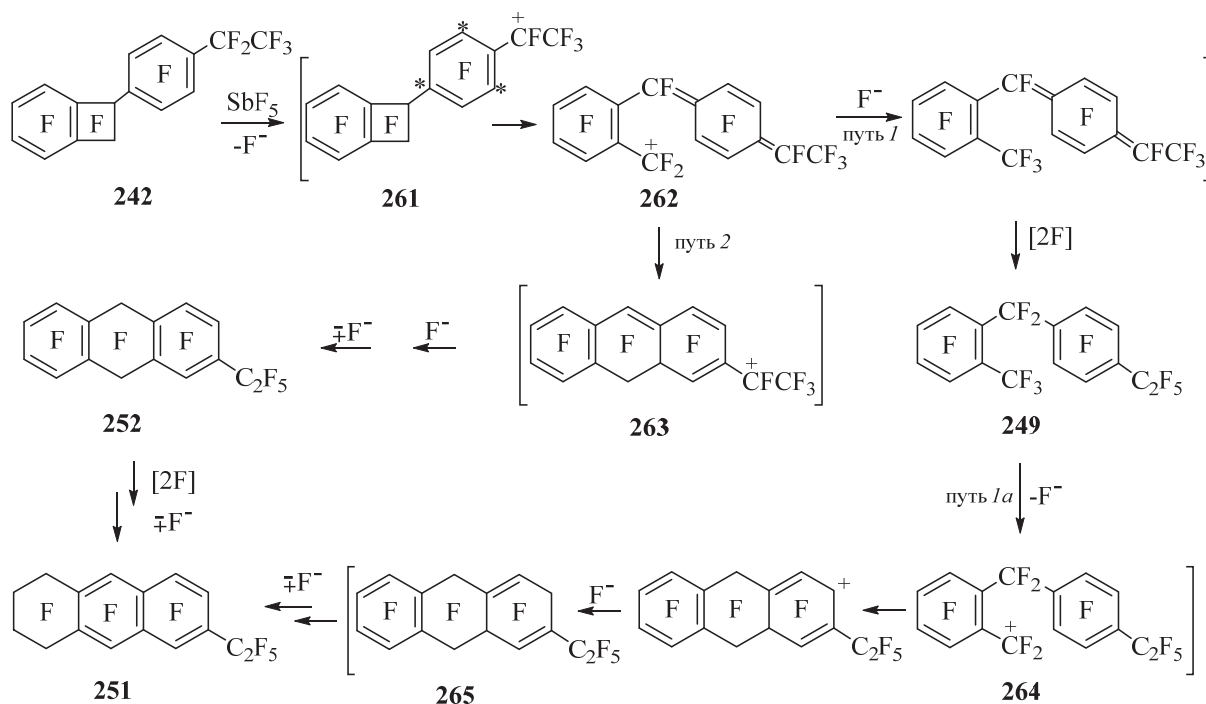
Флуорен **248**, по-видимому, является продуктом превращений диарилметана **245** в условиях реакции. Можно предположить, что вначале образуется бензильный катион **257**, который претерпевает внутримолекулярную перегруппировку, при этом получается бензильный катион **258**. Последний

изомеризуется путём присоединения-отщепления аниона фтора в диарилэтильный катион **259**. Циклизация иона **259**, сопровождаемая элиминированием CF_3^+ , приводит, в конечном итоге, к флуорену **260**. Этот процесс аналогичен образованию флуорена **221** из промежуточного диарилэтана **233** в реакции фенилиндана **5** со SbF_5 (путь 261 на схеме на стр. 84). Тетрагидрофлуорен **248** получается в результате частичного фторирования тетрафторбензольного фрагмента флуорена **260** под действием SbF_5 .



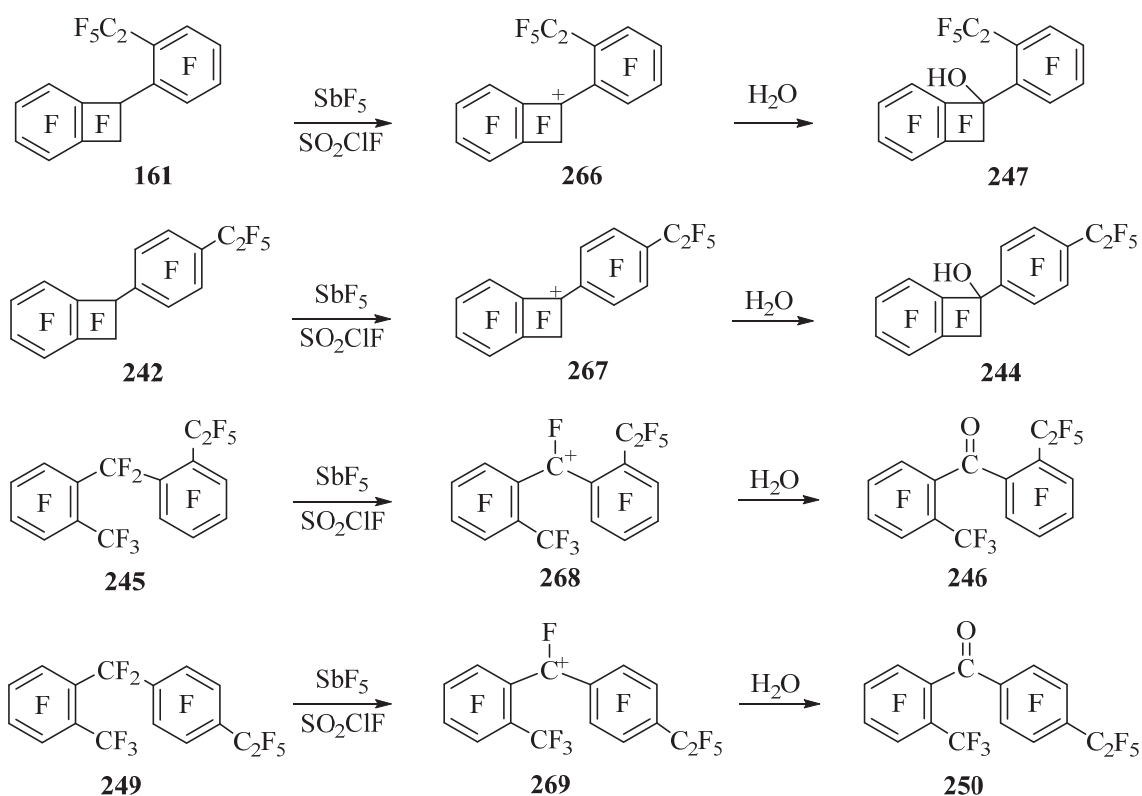
Скелетные превращения бензоциклобутена **242**, как и в случае изомера **161**, начинаются с раскрытия четырёхчленного цикла с участием ионов **261** и **262**. Присоединение к катиону **262** аниона фтора с последующим фторированием (путь 1) приводит к диарилметану **249**, а циклизация по пути 2 – сначала к катиону **263**, затем, после присоединения аниона фтора и изомеризации – к дигидроантрацену **252**. Последний превращается в тетрагидроантрацен **251** в результате частичного фторирования и «перемещения» двойных связей в центральное кольцо путём ряда последовательных отщеплений-присоединений аниона фтора.

Наряду с рассмотренным механизмом образования соединений **251** и **252** по пути 2 можно предположить, что диарилметан **249** в условиях реакции превращается в соединение **251** по пути 1а. Циклизация происходит, по-видимому, в промежуточном бензильном катионе **264** в результате атаки катионным центром тетрафторбензольного кольца и приводит, после присоединения аниона фтора, к тетрагидроантрацену **265**. Это соединение изомеризуется в продукт **251** путём ряда последовательных отщеплений-присоединений аниона фтора.



Следует отметить, что катионы **255** и **261**, с участием которых, как мы полагаем, происходит раскрытие четырёхчленного цикла арилбензоциклобутенов **161** и **242**, не являются наиболее стабильными катионами, образующимися из этих бензоциклобутенов в среде SbF_5 . Концентрация указанных катионов мала для наблюдения их методом ЯМР ^{19}F , но, по-видимому, достаточна для протекания реакции. То же самое можно сказать о бензильных катионах **257** и **264**, участвующих в скелетных превращениях диарилметанов **245** и **249**.

Нами показано, что при растворении арилбензоциклобутенов **161** и **242** в большом избытке SbF_5 (>10 молей SbF_5 на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF образуются устойчивые перфторированные 1-(2-этилфенил)бензоциклобутен-1-ильный (**266**) и 1-(4-этилфенил)бензоциклобутен-1-ильный (**267**) катионы, а из диарилметанов **245** и **249** в аналогичных условиях генерированы перфторированные 2-метил-2'-этилдифенилметильный (**268**) и 2-метил-4'-этилдифенилметильный (**269**) катионы. Гидролиз солей катионов **266** и **267** приводит к соответствующим спиртам **247** и **244**, а катионов **268** и **269** – к кетонам **246** и **250** соответственно.

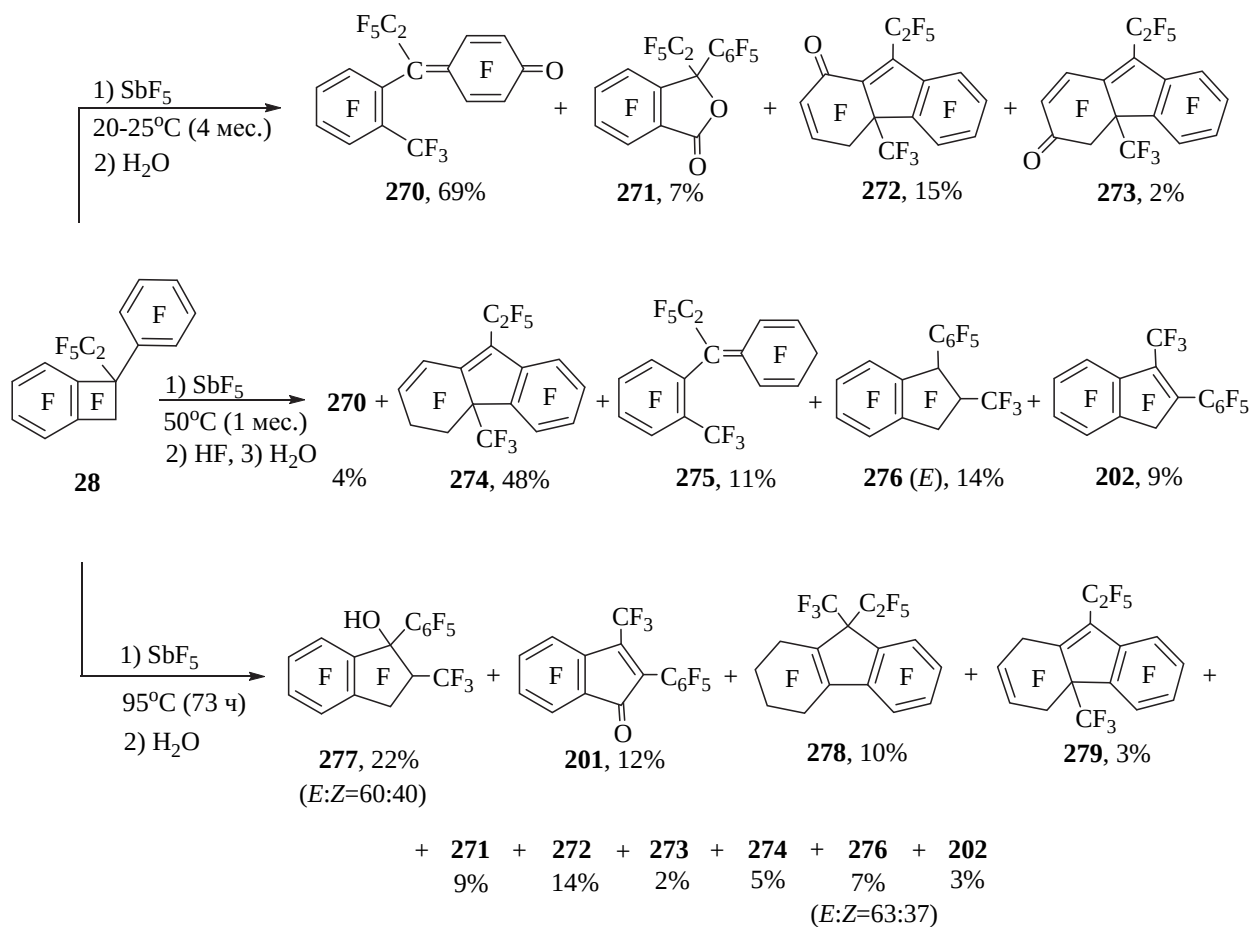


4.4. Образование производных флуорена и антрацена в реакциях перфторированных 1,1- и 1,2-алкилфенилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой [94, 95]

Длительное выдерживание бензоциклобутена **28** в избытке SbF_5 при 20-25°C приводит к раскрытию четырёхчленного цикла субстрата с образованием (после обработки реакционной массы водой) перфтор-4-[1-(2-метилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (**270**) в качестве основного продукта. Реакционная смесь содержит также перфтор-3-фенил-3-этилфталид (**271**), перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидрофлуорен-1-он (**272**) и небольшое количество перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидрофлуорен-3-она (**273**).

При повышении температуры реакции до 50°C, в основном, образуется перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидро-3*H*-флуорен (**274**) наряду с перфтор-1-[1-(циклогекса-2,5-диенилиден)пропил]-2-метилбензолом (**275**) и незначительным количеством соединения **270**. Кроме того, при этой температуре получают также продукты расширения четырёхчленного цикла в пятичленный – перфтор-2-метил-1-фенилиндан (**276**) и инден **202**. В этом случае реакционная смесь обрабатывалась сначала безводным фтористым водородом, затем водой.

Нагревание бензоциклобутена **28** в среде SbF_5 при 95°C с последующей обработкой реакционной массы водой приводит к увеличению относительного содержания продуктов расширения четырёхчленного цикла в пятичленный – соединений **201**, **202**, **276** и перфтор-3-метил-2-фенилинден-1-ола (**277**). В этой реакции образуется также фталид **271** и производные флуорена – соединения **272-274**, перфтор-9-метил-9-этил-1,2,3,4-тетрагидро-9*H*-флуорен (**278**) и перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидро-1*H*-флуорен (**279**).

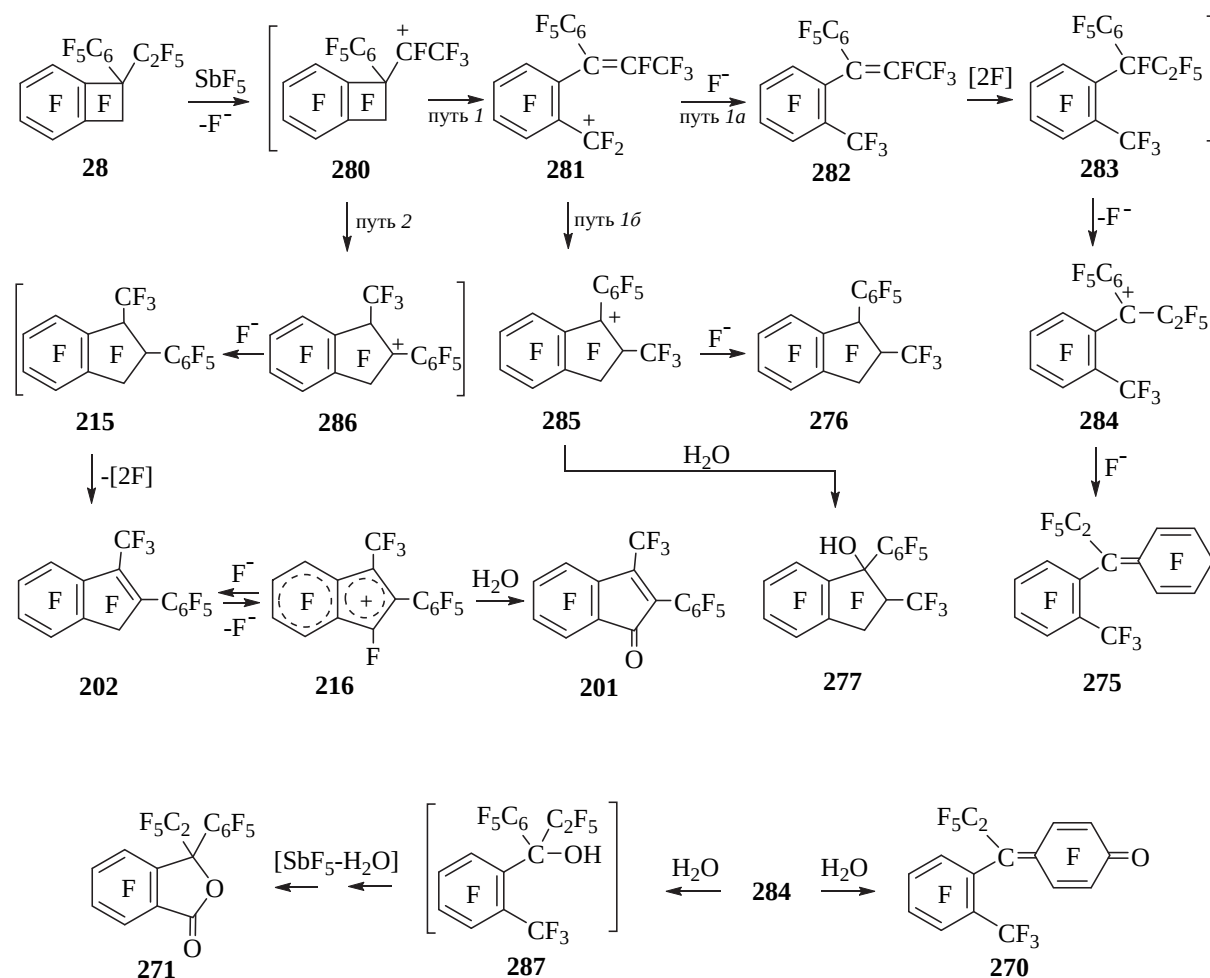


Раскрытие четырёхчленного цикла в бензоциклобутене **28** происходит, по-видимому, с участием бензоциклобутенилэтильного катиона **280**, который изомеризуется в бензильный ион **281** по пути 1. Присоединение к последнему аниона фтора и фторирование двойной связи (путь 1a) даёт последовательно стирол **282** и диарилалкан **283**, а затем из соединения **283** в среде SbF_5 генерируется перфтор-1-(2-метилфенил)-1-фенилпроп-1-ильный катион (**284**) (образование этого катиона в процессе реакции бензоциклобутена **28** со SbF_5 при 20-25°C зафиксировано методом ЯМР¹⁹F).

Катион **281** может также претерпевать внутримолекулярную циклизацию по пути 1б с образованием устойчивого перфтор-2-метил-1-фенилдан-1-ильного катиона (**285**). Присоединение аниона фтора к катионам **284** и **285** приводит к соединениям **275** и **276**, а гидролиз – к кетону **270** и спирту **277** соответственно. Можно предположить, что при гидролизе катиона **284** образуется не только кетон **270**, но и гидроксипроизводное **287**, которое

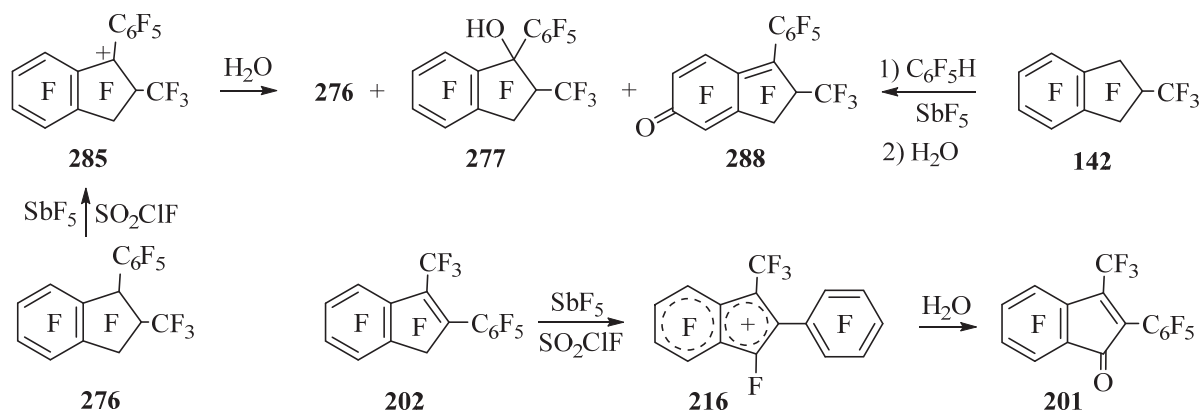
превращается во фталид **271** под действием частично гидролизованной пentaфтористой сурьмы и воды в процессе обработки реакционной смеси.

Рассмотренные пути раскрытия и расширения четырёхчленного цикла бензоциклобутена **28** аналогичны предложенным нами ранее для скелетных превращений перфтор-1-алкилбензоциклобутенов [65, 66, 85] (стр. 69-76), тогда как расширение четырёхчленного цикла в пятичленный с образованием производных индена **201** и **202**, очевидно, происходит по другому пути. Можно полагать, что в результате внутримолекулярной атаки катионным центром тетрафторбензольного кольца катиона **280** (путь 2) образуется 2-фенилinden-2-ильный катион **286**, а после присоединения аниона фтора – инден **215**. Последний затем дефторируется, при этом получается инден **202**, из которого в среде SbF_5 генерируется стабильный перфтор-1-метил-2-фенилindenильный катион (**216**). При гашении реакционной смеси безводным HF этот катион даёт снова инден **202**, а при обработке водой – кетон **201**.



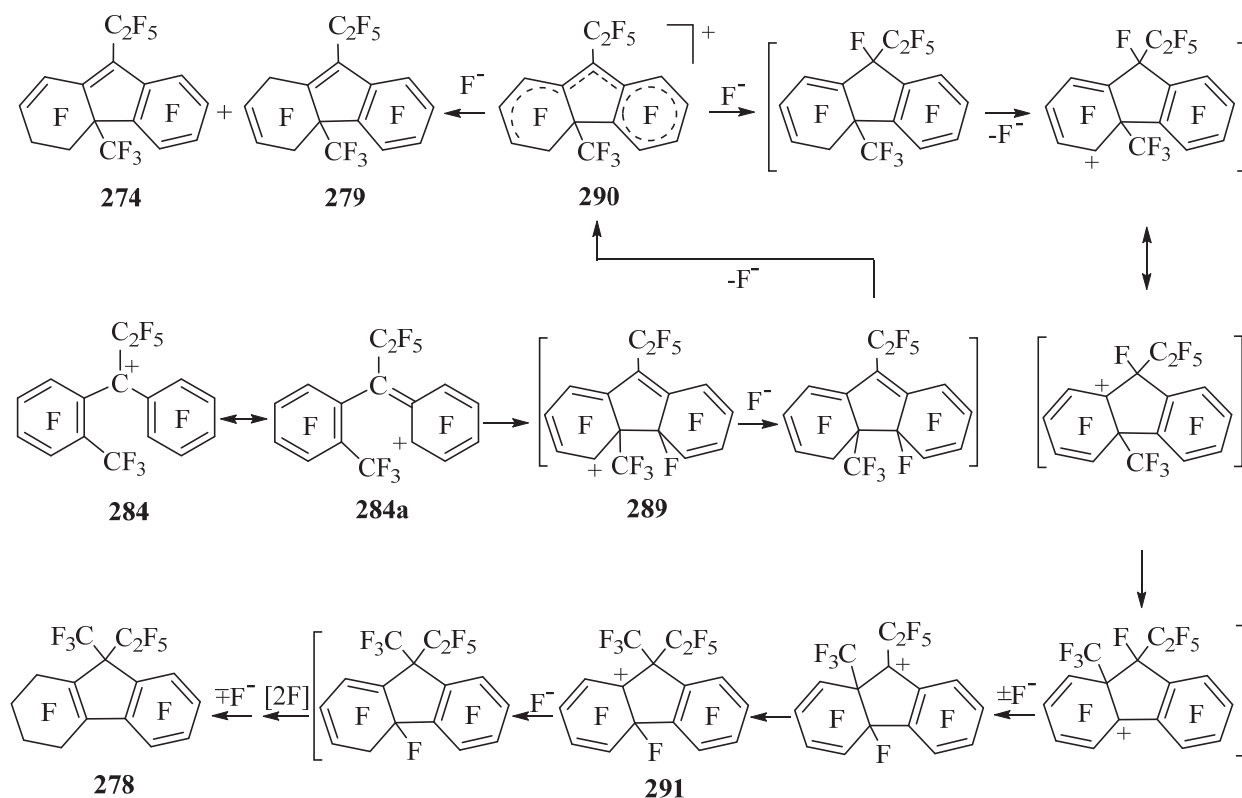
Отметим, что в процессе дефторирования индана **215** роль акцептора фтора может играть стирол **282** (аналогично тому, как мы предполагали ранее для реакции, в ходе которой из индана **156** образуется инден **149** (стр. 76). Кроме того, фторирование стирола **282** происходит также под действием SbF_5 как фторирующего агента (фторирование фторолефинов пятифтористой сурьмой [96]).

Катионы **285** и **216** генерированы из индивидуальных соединений **276** и **202** в большом избытке SbF_5 (40 молей на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF . Обработка водой раствора соли катиона **216** приводит к кетону **201**, а катиона **285** – к спирту **277** в качестве основного продукта наряду с перфтор-8-метил-7-фенилбицикло[4.3.0]нона-1,4,6-триен-3-оном (**288**) и предшественником **276**. Соединения **276**, **277** и **288** получены нами встречно взаимодействием индана **142** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии SbF_5 с последующей обработкой водой.

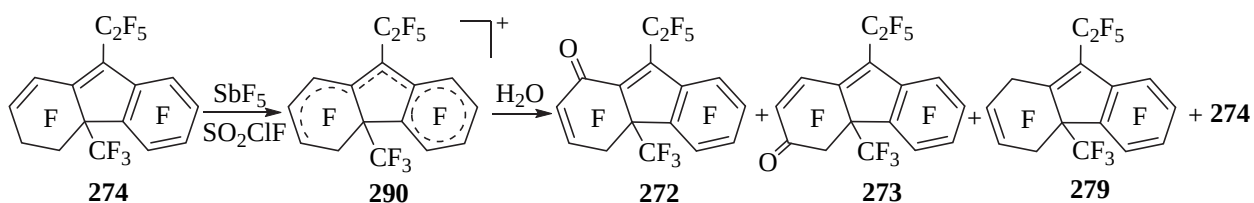


Производные флуорена в реакции бензоциклобутена **28** с пятифтористой сурьмой, по-видимому, являются продуктами скелетных превращений в среде SbF_5 диарилалкильного катиона **284**. Можно представить, что циклизация этого катиона происходит в результате атаки тетрафторбензольного кольца положительно заряженным *орто*-атомом углерода пентафторфенильной группы (резонансная структура **284a**), приводящей к флуоренильному катиону **289**. Подобный механизм циклизации диарилалкильных катионов с формированием флуоренового остова уже рассматривался нами для промежуточных катионов **234** (стр. 84) и **259** (стр. 89). Ион **289** изомеризуется путём присоединения-отщепления аниона фтора в перфтор-9-этил-4а-метил-4,4а-дигидро-3*H*-флуорен-3-ильный катион (**290**), который присоединяет анион фтора по положению 1 или

3 с образованием дигидрофлуоренов **274** и **279**. При повышении температуры реакции катион **290**, по-видимому, претерпевает дальнейшие превращения, приводящие в конечном итоге к флуорену **278**. Предполагаемая последовательность этих превращений представлена на схеме ниже и включает в себя несколько стадий присоединения-отщепления аниона фтора и 1,2-сдвига CF_3 -группы к катионному центру. В результате получается флуоренильный катион **291**, который присоединяет анион фтора, затем фторируется и изомеризуется с образованием тетрагидрофлуорена **278**. Возможность миграции CF_3 -группы к катионному центру рассматривалась нами ранее при обсуждении механизма изомеризации 1-этилиндана **37** в 1,1-диметилиндан **154** (стр. 67).



Катион **290** генерирован нами из индивидуального соединения **274** в большом избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF . Обработка водой раствора соли катиона **290** приводит к кетонам **272** и **273** (85:15) наряду с небольшим количеством предшественника **274** и его изомера **279** (60:40).



Примерно в том же соотношении образуются изомеры **272**, **273** и **274**, **279** в реакции бензоциклобутена **28** со SbF_5 (схема на стр. 93) с последующей обработкой водой. В то же время после обработки реакционной массы безводным HF смесь содержит соединение **274** в отсутствие изомера **279**.

Кроме того, при обработке реакционной смеси безводным HF или водой образуется только *E*-изомер индана **276** в первом случае и *E*-, *Z*-изомеры индана **276** – во втором.

Образование соединения **274** в отсутствие изомера **279** и соединения *E*-**276** в отсутствие *Z*-изомера при обработке реакционной массы безводным HF , по-видимому, является результатом термодинамического контроля реакции. Когда реакционная смесь обрабатывается водой, получают оба изомера в каждой паре, поскольку в этом случае не успевает установиться термодинамическое равновесие между ними.

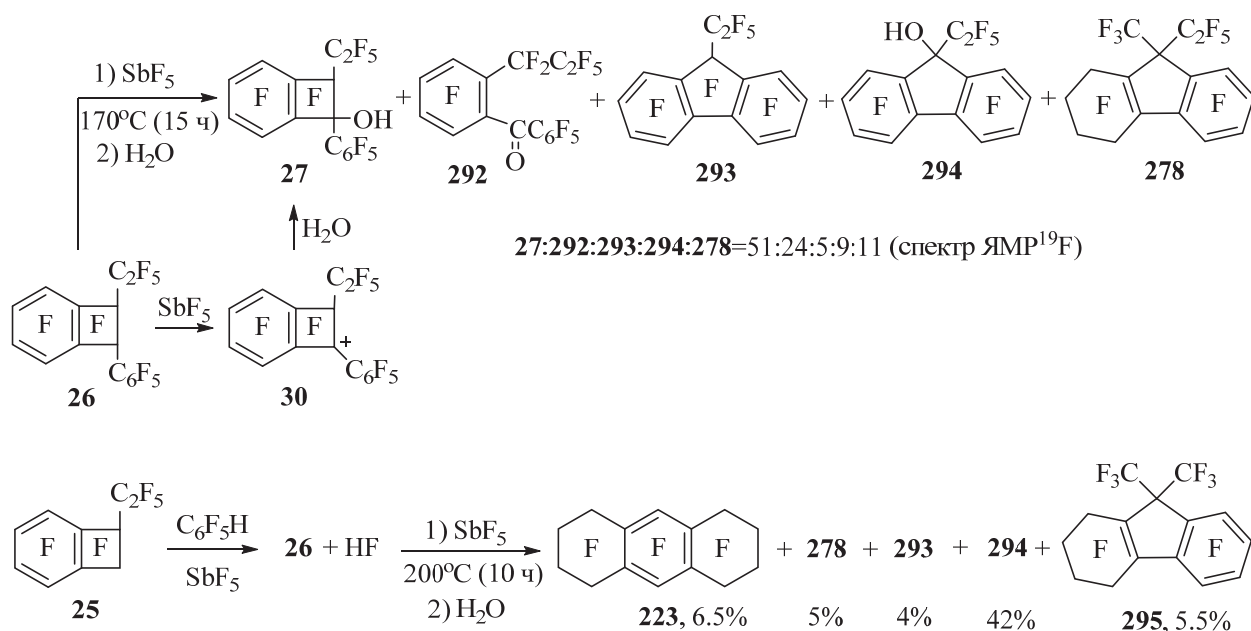
Преобладание кетона **272** над изомером **273** после гидролиза соли катиона **290**, по-видимому, является результатом кинетического контроля реакции, что согласуется с квантово-химическими расчетами* (MNDO) распределения положительного заряда на атомах углерода катиона **290** (+0.505 на атоме C^1 и +0.258 на атоме C^3).

Отметим, что квантово-химические расчеты* методом DFT (PBE/TZ2P) по программе PRIRODA [97] показали, что соединение **274** на 5.1 ккал/моль более устойчиво, чем изомер **279**, кетон **272** на 3.2 ккал/моль менее стабилен, чем изомер **273**, а *E*-изомер индана **276** стабильнее *Z*-изомера на 2.3 ккал/моль.

В отличие от 1,1-изомера **28**, который даёт продукты скелетных превращений под действием SbF_5 уже при комнатной температуре, 1,2-фенилэтилбензоциклобутен **26** реагирует с пятифтористой сурьмой только при 170°C. При этом после обработки реакционной массы водой примерно

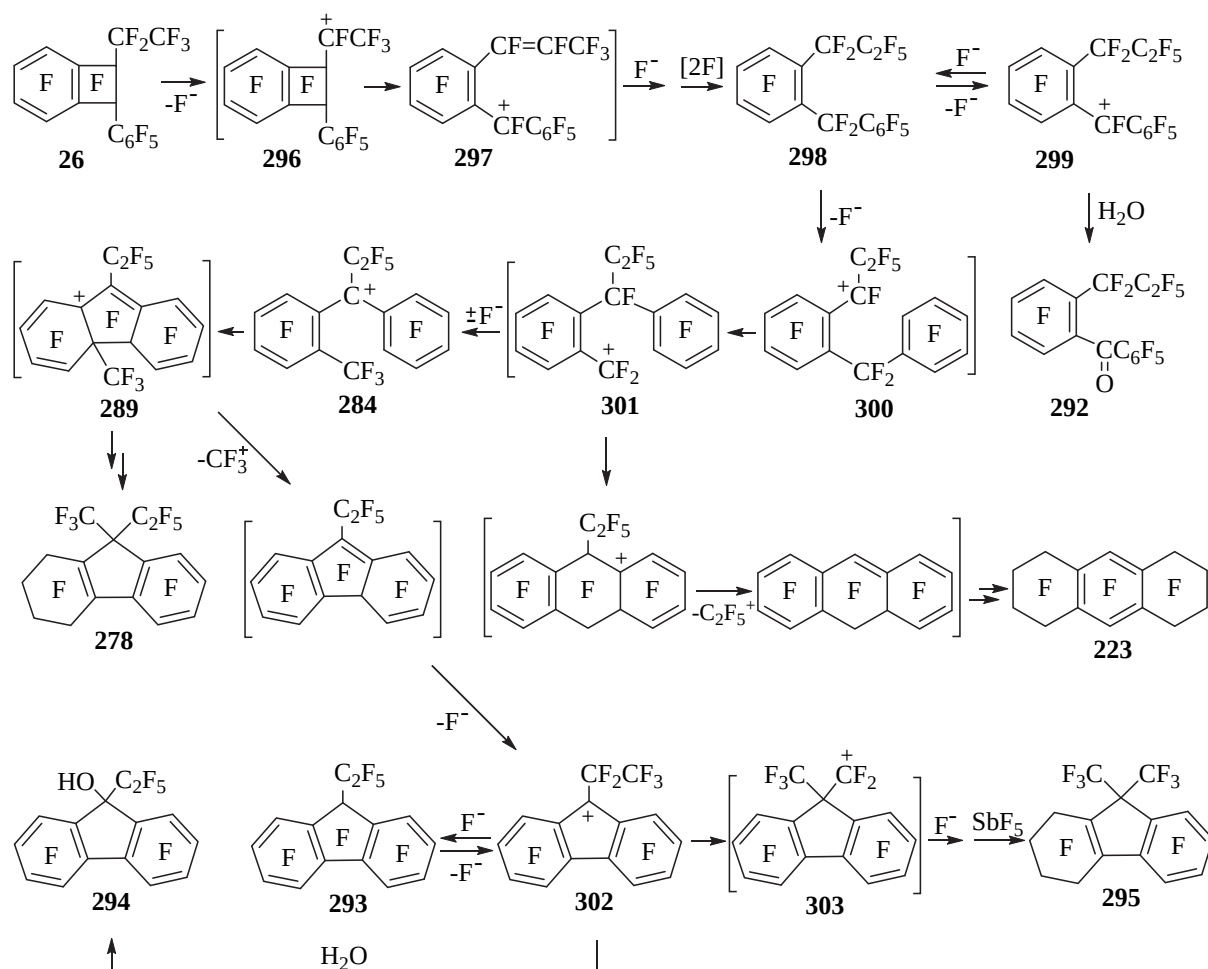
* Расчеты выполнены д.х.н. Ю.В.Гатиловым

половина исходного соединения возвращается в виде спирта **27** – продукта гидролиза фенилбензоциклобутенильного катиона **30**, который образуется из соединения **26** в среде SbF_5 (стр. 40-41). Кроме спирта **27** реакционная смесь содержит перфтор-2-пропилбензофенон (**292**) наряду с перфтор-9-этил-9H-флуореном (**293**), перфтор-9-этилфлуорен-9-олом (**294**) и тетрагидрофлуореном (**278**). Взаимодействие бензоциклобутена **26**, полученного в смеси с HF из этилбензоциклобутена **25** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (стр. 39-40), с пятифтористой сурьмой при 200°C приводит к полному превращению исходного соединения **26** с образованием флуоренола **294** в качестве основного продукта наряду с соединениями **223**, **278**, **293** и перфтор-9,9-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-9H-флуореном (**295**).



Возможные пути превращения бензоциклобутена **26** в соединения **223**, **278**, **292-295** представлены на схеме ниже. Раскрытие цикла в исходном бензоциклобутене происходит, по-видимому, с участием бензоциклобутенилэтильного катиона **296**, при этом получается диарилметильный катион **297**. Последний присоединяет анион фтора, затем фторируется, давая перфтор-2-пропилдифенилметан (**298**). Из соединения **298** в среде SbF_5 образуется перфтор-2-пропилдифенилметильный катион (**299**) (генерирование этого катиона будет описано на стр. 111), гидролиз которого приводит к соединению **292**. Производные флуорена получают, по-видимому, в результате циклизации

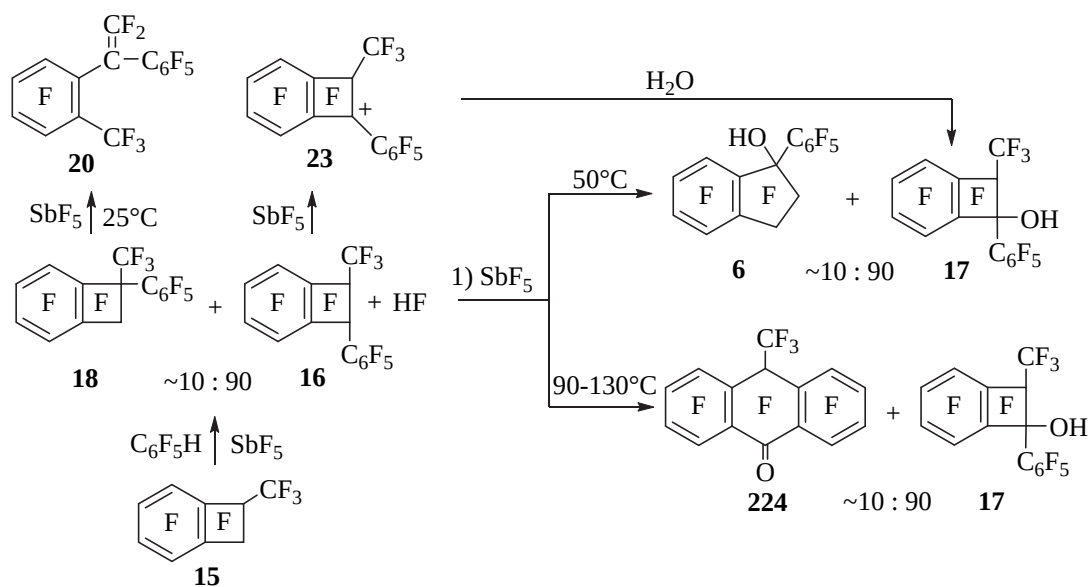
промежуточного диарилметана **298**. Так, из этого соединения под действием SbF_5 образуется бензильный катион **300**, который сначала изомеризуется в катион **301** в результате атаки пентафторфенильной группы катионным центром, а затем в диарилалкильный катион **284** путём присоединения-отщепления аниона фтора. Катион **284** был зафиксирован в реакции бензоциклобутена **28** со SbF_5 (стр. 93-94), и на стр. 94 обсуждалась схема превращения его в соединение **278**. Циклизация диарилалкильного катиона **284** во флуоренильный **289**, сопровождающаяся элиминированием CF_3^+ с последующим отщеплением аниона фтора, даёт перфтор-9-этилфлуоренильный катион (**302**). Присоединение аниона фтора к иону **302** приводит к этилфлуорену **293**, гидролиз – к флуоренолу **294**, а изомеризация путём 1,2-сдвига группы CF_3 – к катиону **303**. Последний присоединяет аниона фтора, затем частично фторируется, в результате получается тетрагидрофлуорен **295**.

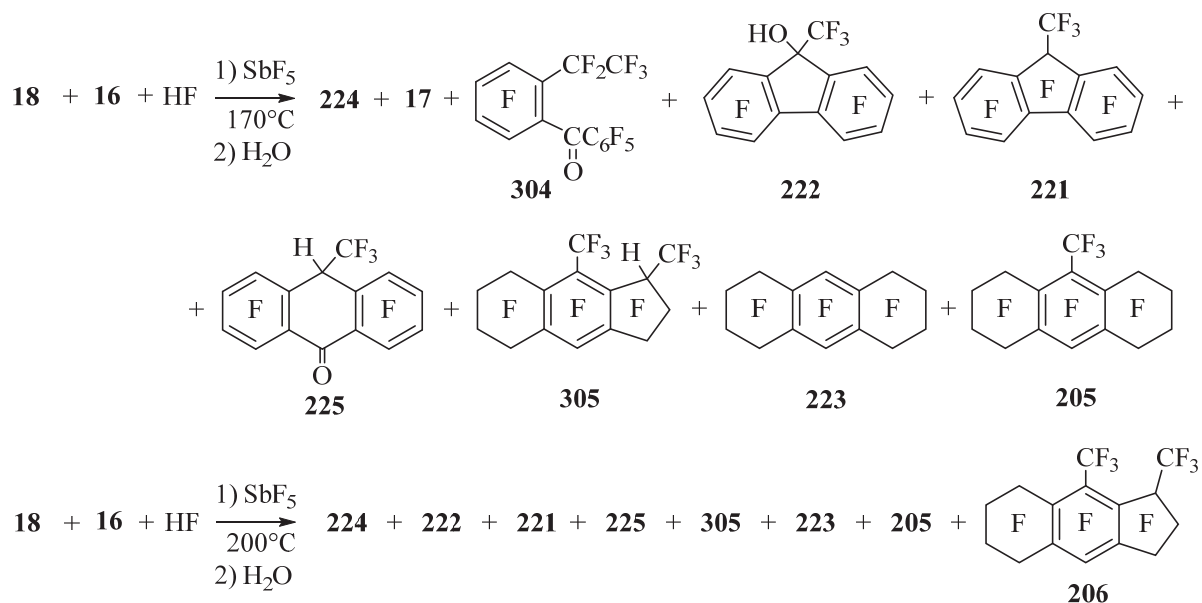


Катион **302** генерирован нами из индивидуального соединения **293** в избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF . При обработке водой раствора соли катиона **302** получена смесь, содержащая спирт **294** наряду с небольшим количеством предшественника **293**.

Циклизация катиона **301** с последующим элиминированием перфторэтильного катиона, перемещением и фторированием двойных связей приводит к соединению **223**.

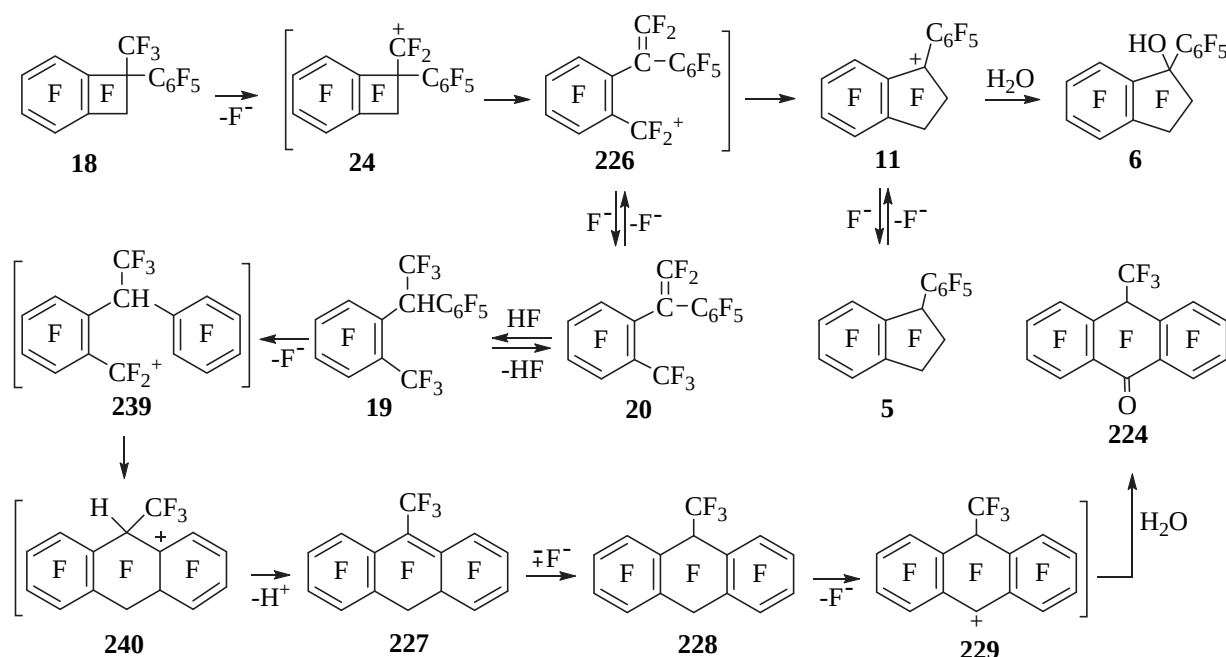
При изучении реакции 1-метилбензоциклобутена **15** с пentaфторбензолом в присутствии SbF_5 при 25°C , приводящей к смеси метилфенилбензоциклобутенов **16** и **18**, было обнаружено, что 1,1-изомер **18** уже в этих условиях частично изомеризуется в стирол **20** (стр. 38-39). При взаимодействии соединений **16** и **18** (полученных в смеси с HF из метилбензоциклобутена **15** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$) с пятифтористой сурьмой при 50°C с последующей обработкой реакционной массы водой из 1,1-изомера **18** образуется фенилнданол **6**, а при $90\text{--}130^\circ\text{C}$ – антраценон **224**. Изомер **16** в этих условиях не изменяет углеродный скелет, из него в среде SbF_5 образуется фенилбензоциклобутенильный катион **23** (стр. 39), а после гидролиза – спирт **17**.





При взаимодействии смеси соединений **16** и **18**, полученной как указано выше, с пятифтористой сурьмой при 170°C изомер **16** реагирует лишь частично, и после обработки реакционная смесь содержит соединение **17** в качестве основного продукта, а также небольшие количества антраценона **224**, флуоренола **222**, перфтор-2-этилбензофенона (**304**) и незначительные примеси флуорена **221**, октагидроантраценов **205**, **223** и 1-Н-перфтор-1,9-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-β-нафтиндана (**305**). Проведение реакции при 200°C приводит к полному превращению метилфенилбензоциклобутенов **16**, **18**, при этом получается смесь, содержащая флуоренол **222** в качестве основного продукта наряду с соединениями **205**, **206**, **221**, **223**, **225** и **305**.

Расширение четырехчленного цикла до пятичленного в 1,1-изомере **18** при 50°C может быть представлено аналогично тому, как это рассматривалось нами ранее для перфтор-1-алкилбензоциклобутенов [65, 66, 85] (стр. 69-76). Вначале из соединения **18** под действием SbF_5 , по-видимому, образуется бензоциклобутенилметильный катион **24**, который изомеризуется с раскрытием цикла в бензильный катион **226**. Присоединение аниона фтора к этому катиону приводит к стиrolу **20** (стр. 38-39), а циклизация — к фенилинданильному катиону **11**. Последний присоединяет анион фтора с образованием фенилиндана **5**, а инданол **6** получается при гидролизе катиона **11** (стр. 36).



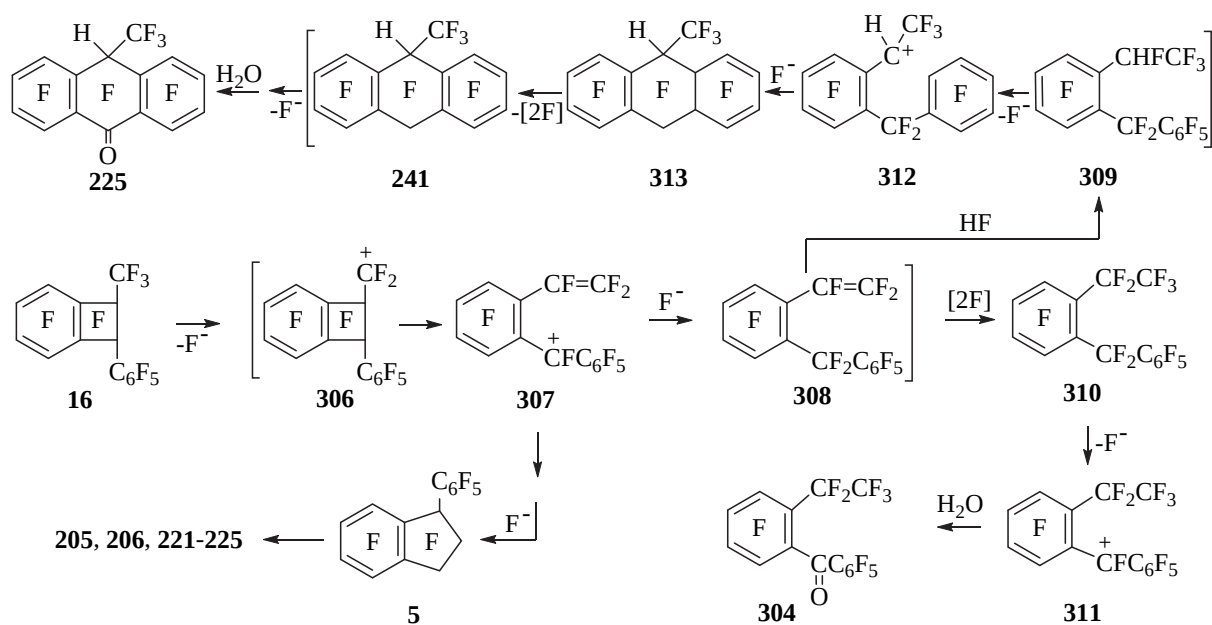
Изменение направления реакции соединения **18** со SbF_5 при повышении температуры до 90°C , по-видимому, связано с присутствием в системе HF . В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что в отсутствие HF , как показано отдельными экспериментами, соединение **18** в среде SbF_5 при 90°C , как и при 50°C , даёт инданол **6**, а не антраценон **224**. Выше мы отмечали, что HF может присоединяться по двойной связи стирола **20** с образованием соединения **19** (стр. 39). При 90°C присоединение HF к стирулу **20**, по-видимому, происходит значительно быстрее, чем циклизация стирола **20** в фенилиндан **5**, а соединение **19** в этих условиях превращается в антраценон **224**. Можно полагать, что вначале из диарилалкана **19** под действием SbF_5 образуется бензильный катион **239**, который циклизуется с формированием антраценового остова путем атаки катионным центром пентафторфенильной группы, при этом получается катион **240**. Стабилизация этого катиона в результате элиминирования протона приводит к дигидроантрацену **227**, который изомеризуется в **228**. Последний в среде SbF_5 даёт антраценониевый катион **229** и, после гидролиза – кетон **224**.

Отдельным опытом показано, что антраценон **224** не образуется при взаимодействии фенилиндана **5** со SbF_5 в присутствии HF при 130°C .

Как уже отмечалось, из 1,2-метилфенилбензоциклобутена **16** в среде SbF_5 генерируется устойчивый фенилбензоциклобутенильный катион **23**, в результате

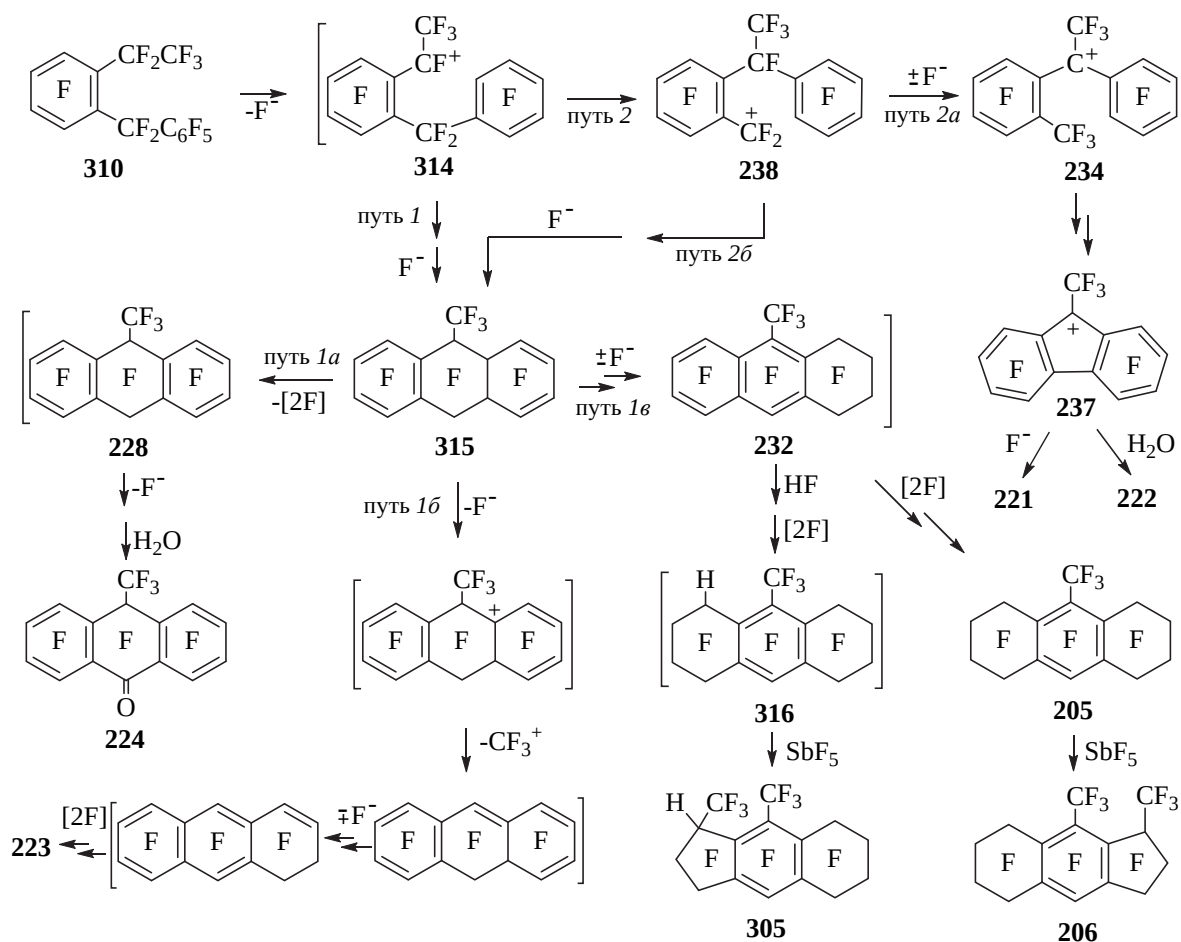
скелетные превращения соединения **16** наблюдаются в более жёстких условиях по сравнению с 1,1-изомером **18**. Раскрытие четырёхчленного цикла в бензоциклобутене **16**, как и в других полифтор-1-алкилбензоциклобутенах, происходит, по-видимому, с участием бензоциклобутенилметильного катиона **306**, при этом получается бензильный катион **307**, который присоединит анион фтора с образованием стирола **308**, из него в результате взаимодействия с HF получается диарилметан **309**, а в результате фторирования – перфтор-2-этилдифенилметан (**310**). Соединение **310** в среде SbF_5 даёт перфтор-2-этилдифенилметильный катион (**311**) (генерирование этого катиона будет описано на стр. 111), гидролиз которого приводит к этилбензофенону **304**. На схеме ниже представлен также возможный путь превращения диарилметана **309** в продукт **225**. Так, образующийся из соединения **309** бензильный катион **312** циклизуется путём атаки катионным центром пентафторфенильной группы, давая после присоединения аниона фтора соединение **313**. Дефторирование последнего в условиях реакции приводит к дигидроантрацену **241**, затем, после гидролиза – к антраценону **225**.

Катион **307** может циклизоваться и после присоединения аниона фтора давать фенилиндан **5**, взаимодействие которого со SbF_5 при 170°C приводит к соединениям **205**, **206**, **221-225** (стр. 82).



Однако соединения **205**, **206**, **221-224**, по-видимому, также получаются в результате превращений диарилметана **310** в условиях реакции.

Так, образование антрацена **224** из диарилметана **310** может быть представлено через бензильный катион **314** по пути 1, 1a (аналогично превращению **309** в **225**). Параллельно происходит, по-видимому, перегруппировка иона **314** по пути 2 сначала в катион **238** в результате внутримолекулярной атаки катионным центром атома углерода пентафторфенильной группы, связанного с группой CF_2 (аналогично перегруппировке катиона **257** в **258**, стр. 89), затем ион **238** изомеризуется в диарилметильный катион **234** (путь 2a). Цепочка превращений, ведущая от иона **234** к флуоренильному катиону **237** и далее к продуктам реакции **221** и **222**, представлена на схеме на стр. 84.

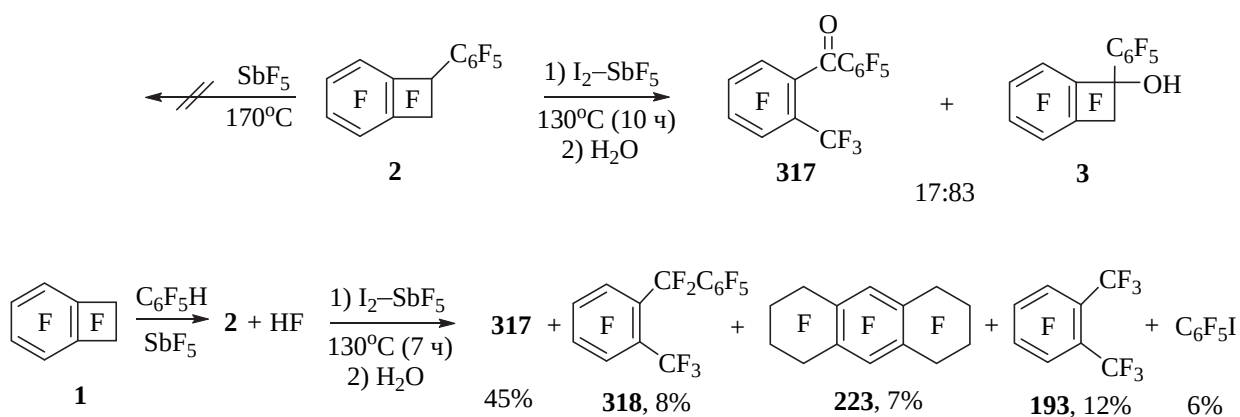


Катион **238**, по-видимому, также может циклизоваться по пути *2б* с формированием антраценового остова и образованием после присоединения аниона фтора соединения **315**, дальнейшие превращения которого по пути *1б* приводят к соединению **223**, а по пути *1в* – к соединениям **316** и **205**. Последние под действием SbF_5 претерпевают сокращение шестичленного цикла в пятичленный с образованием соединений **305** и **206** подобно тому, как это происходит в реакциях в тетралинов **7** [79] и **115** [78] со SbF_5 (стр. 60).

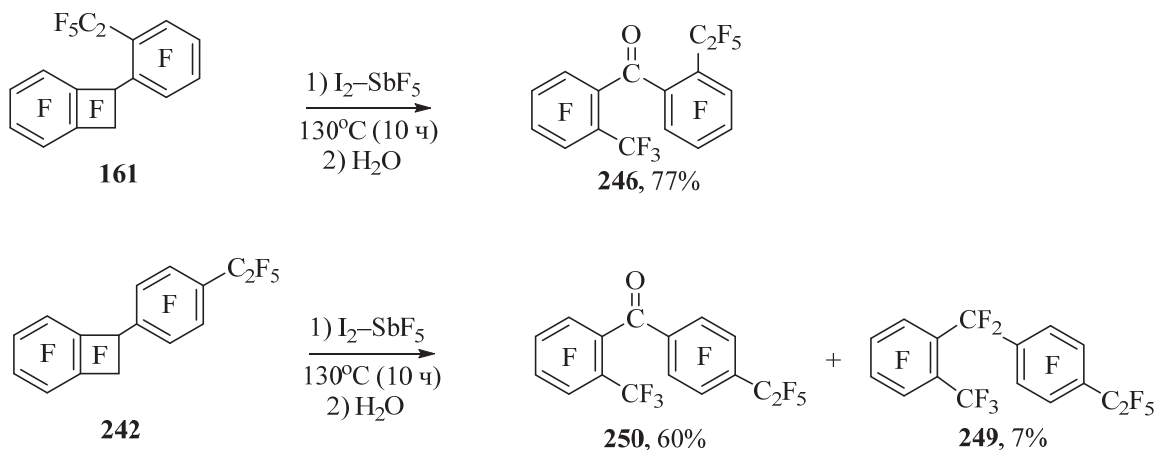
4.5. Раскрытие четырехчленного цикла перфторированных 1-арилбензоциклобутенов и 1-алкил-2-фенилбензоциклобутенов в системе $\text{I}_2\text{-SbF}_5$ [98]

Как уже отмечалось в разделе 3.2, перфтор-1-фенилбензоциклобутен (**2**) под действием SbF_5 при 170°C не претерпевает скелетных превращений. Однако проведение реакции в системе $\text{I}_2\text{-SbF}_5$ ($2:\text{I}_2:\text{SbF}_5=1:1:14$) уже при 130°C приводит к раскрытию четырехчленного цикла субстрата с образованием (после обработки реакционной смеси водой) перфтор-2-метилбензофенона (**317**). В этих условиях степень превращения бензоциклобутена **2** в продукт раскрытия невелика, и он возвращается после обработки в виде спирта **3**.

При взаимодействии бензоциклобутена **2** с иодом в среде SbF_5 в присутствии HF ($1:0.5:7:1$) происходит полное превращение субстрата, при этом наряду с продуктами раскрытия четырехчленного цикла – бензофеноном **317** и перфтор-2-метилдифенилметаном (**318**) – образуются октагидроантрацен **223**, ксилол **193** и пентафториодбензол.

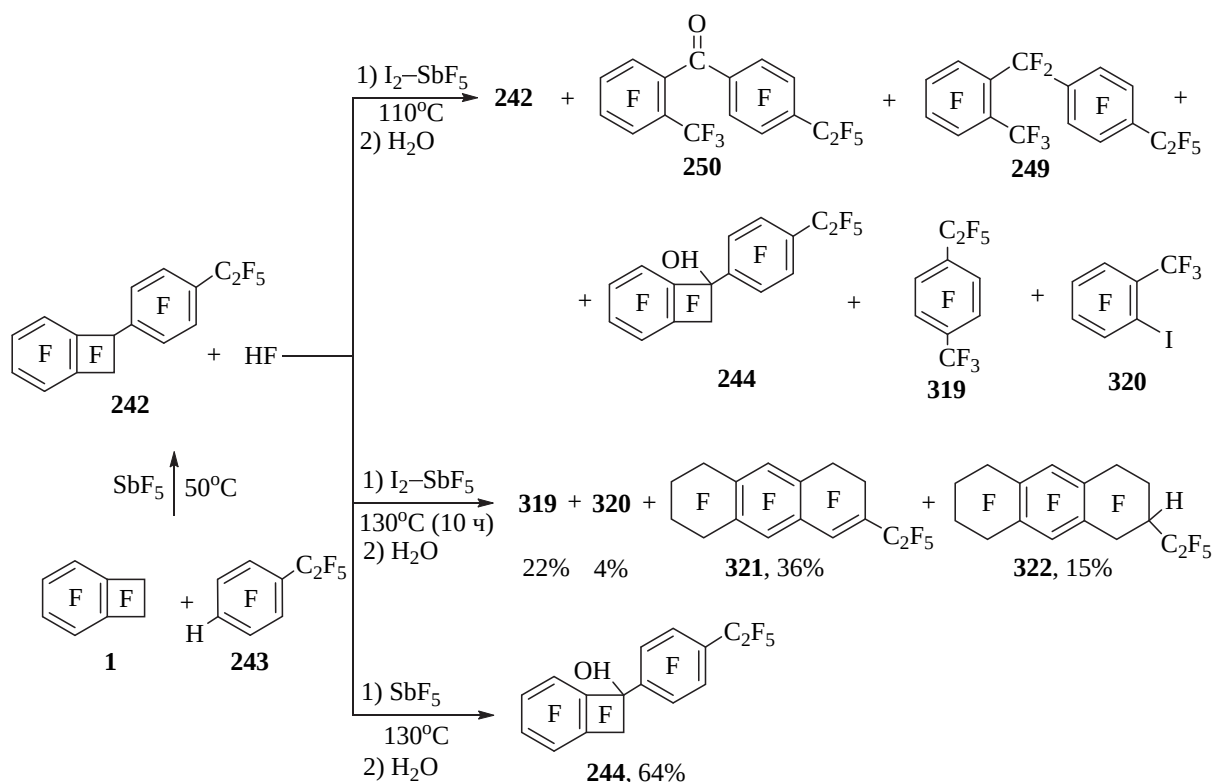


Взаимодействие 2-этилфенилбензоциклобутена **161** с иодом в среде SbF_5 (1:1:14) при 130°C с последующей обработкой водой приводит к бензофенону **246**, а в аналогичной реакции изомерного 4-этилфенилбензоциклобутена **242** образуется бензофенон **250** наряду с небольшим количеством перфторированного соединения **249**.



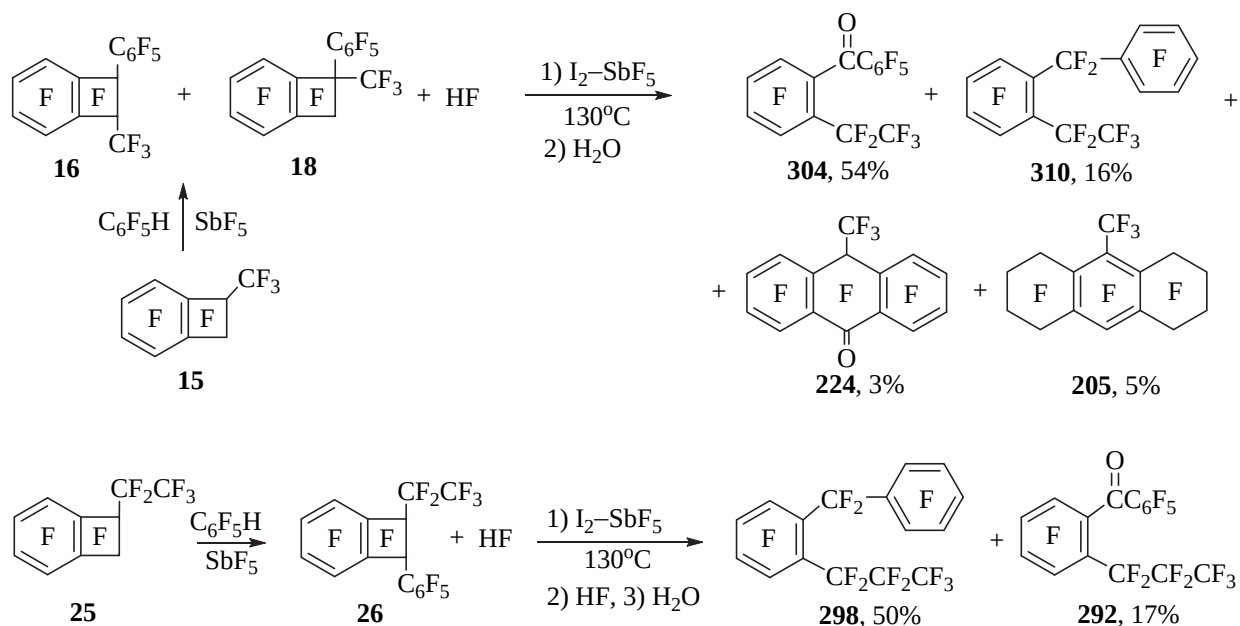
Напомним, что в отсутствие I_2 бензоциклобутены **2** и **242** в среде SbF_5 при 130°C не дают продуктов раскрытия четырехчленного цикла, а соединение **161** частично превращается в бензофенон **246** лишь при значительном увеличении времени реакции (стр. 87).

В присутствии HF бензоциклобутен **242** раскрывается под действием I_2 в SbF_5 в более мягких условиях. Так, при 110°C из этого соединения и HF (полученных в результате взаимодействия соединения **1** с этилбензолом **243** (стр. 86)) под действием I_2 в SbF_5 после гидролиза образуется смесь, содержащая продукты **249** и **250** наряду с исходным соединением **242** и спиртом **244**, а также небольшое количество перфтор-1-метил-4-этилбензола (**319**) и 2-иодперфтор-толуола (**320**). Повышение температуры до 130°C приводит к образованию перфтор-2-этил-3,4,5,6,7,8-гексагидроантрацена (**321**) и 2-Н-перфтор-2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена (**322**) с преобладанием первого, а также соединений **319** и **320**. В отдельном опыте показано, что в отсутствие I_2 реакция в этих условиях не идет, и после обработки реакционной смеси водой исходное соединение **242** переходит в спирт **244**.



При взаимодействии смеси изомерных метилфенилбензоциклобутенов **16**, **18** и HF (полученной из метилбензоциклобутена **15** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (стр. 38)) с иодом в среде SbF_5 ($\text{16:18:HF:I}_2\text{:SbF}_5=0.89:0.11:1:0.5:7$) при 130°C с последующим гидролизом реакционной массы из 1,2-изомера **16** образуется бензофенон **304** наряду с диарилметаном **310**, а из 1,1-изомера **18** – антраценон **224** и октагидро-антрацен **205**. Напомним, что проведение этой реакции без добавления иода не приводит к скелетным превращениям в 1,2-изомере **16**, а из 1,1-изомера **18** образуется только соединение **224** (стр. 100).

1-Фенил-2-этилбензоциклобутен **26** (полученный в смеси с HF из этилбензоциклобутена **25** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (стр. 39-40)) в системе $\text{I}_2\text{-SbF}_5$ ($\text{26:HF:I}_2\text{:SbF}_5=1:1:0.5:7$) при 130°C дает (после обработки реакционной смеси безводным HF, затем водой) диарилметан **298** наряду с бензофеноном **292**. В аналогичной реакции в отсутствие I_2 соединение **26** претерпевает скелетные превращения только в более жестких условиях (стр. 98).

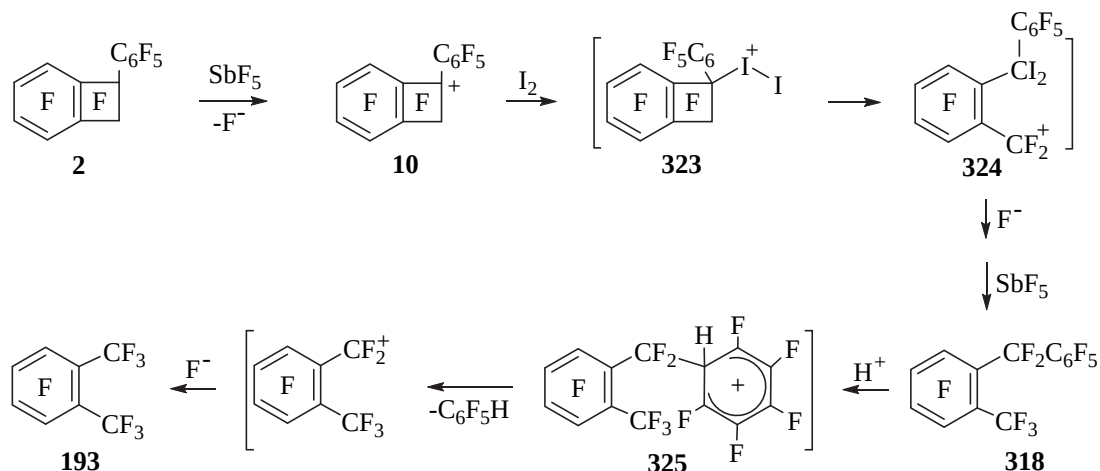


Механизм раскрытия четырехчленного цикла бензоциклобутенов **2**, **16**, **26**, **161** и **242** в системе I_2-SbF_5 рассмотрим на примере фенилбензоциклобутена **2**. Можно предположить, что раскрытие происходит с участием молекулы I_2 (несмотря на то, что в пятифтористой сурьме иод, в основном, находится в форме I_2^+ [99, 100]). Как уже отмечалось (стр. 36), бензоциклобутен **2** в среде SbF_5 превращается в бензоциклобутен-1-ильный катион **10**. Этот ион присоединяет молекулу I_2 с образованием катиона **323**, который изомеризуется с раскрытием цикла в бензильный катион **324**. Присоединение к последнему аниона фтора с последующим замещением атомов иода на фтор под действием SbF_5 приводит к продукту реакции **318**. Катион **323** можно рассматривать в качестве гетероатомного аналога перфторбензоциклобутенилалкильных катионов **169** (стр. 71), **185** (стр. 74), **194** (стр. 76), **280** (стр. 94) и т.д., для которых аналогичный путь раскрытия обсуждался ранее.

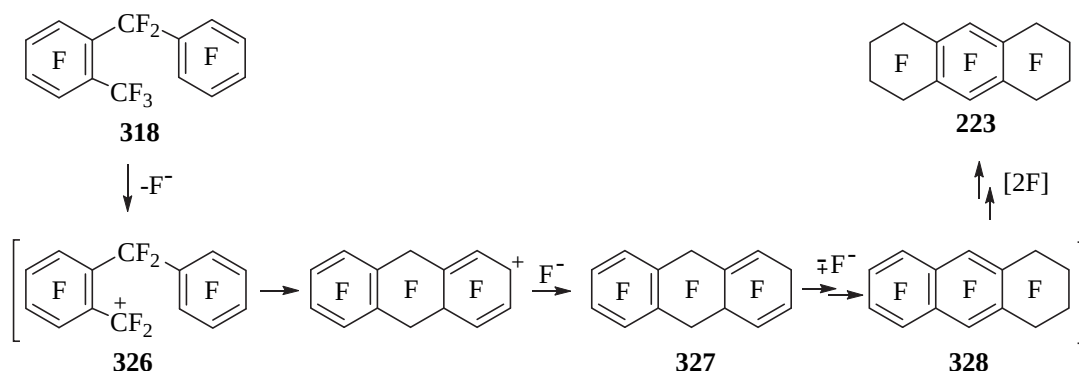
Тот факт, что в присутствии HF взаимодействие бензоциклобутенов **2** и **243** с I_2-SbF_5 протекает легче, по-видимому, может быть объяснен повышением концентрации I_2 и понижением концентрации I_2^+ в системе при добавлении в неё HF [101].

Ксилол **193** и C_6F_5I в реакции фенилбензоциклобутена **2** с I_2-SbF_5 в присутствии HF , по-видимому, образуются из соединения **318** в результате атаки протоном пentaфторфенильной группы, при этом получается σ -комплекс **325**,

который распадается на C_6F_5H и перфтор-2-метилбензильный катион. Последний присоединяет фторид-ион, давая ксилол **193**, а C_6F_5H реагирует с I_2 в SbF_5 с образованием C_6F_5I (ср. с иодированием C_6F_5H в присутствии олеума [102]).



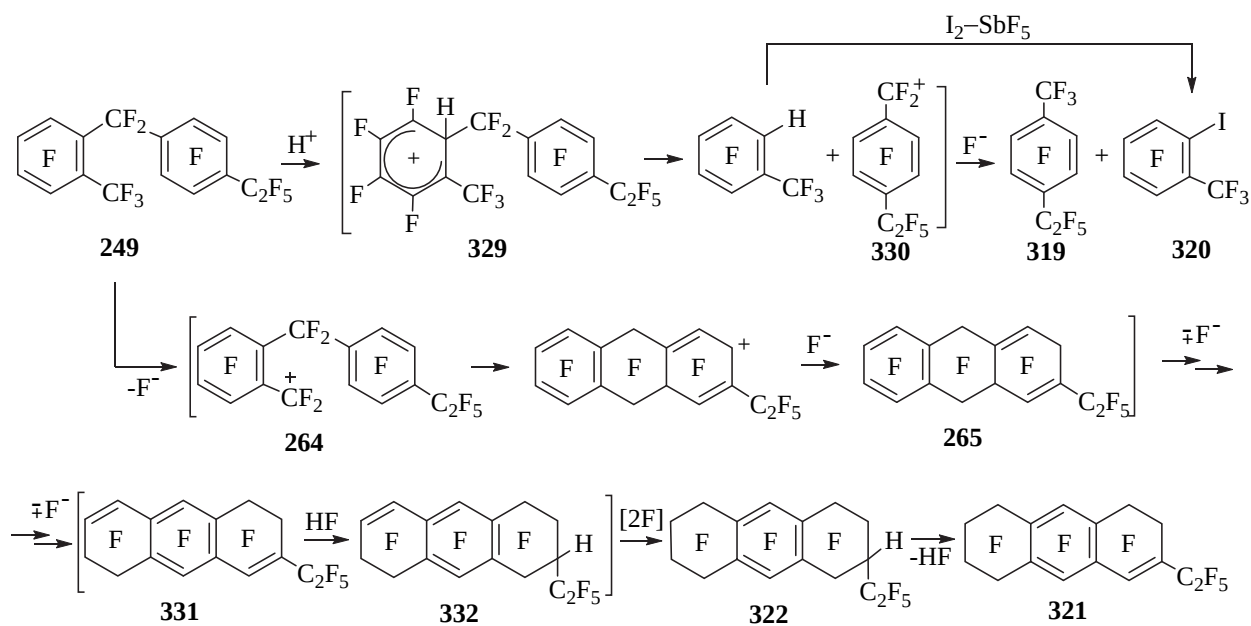
Производное антрацена **223**, по-видимому, также является продуктом превращения диарилметана **318** в условиях реакции. Можно полагать, что бензильный катион **326**, образующийся из соединения **318** под действием SbF_5 , циклизуется и после присоединения аниона фтора дает соединение **327**. В последнем происходит перемещение связей $C=C$ в центральное кольцо в результате нескольких последовательных присоединений-отщеплений аниона фтора, при этом получается изомер **328**, а его дальнейшее фторирование приводит к октагидроантрацену **223**.



Механизм образования антрацена **224** из соединения **18** обсуждался на стр. 102. Октагидроантрацен **205**, по-видимому, является продуктом фторирования перфтор-9-метил-9,10-дигидроантрацена (**228**) в среде SbF_5

(стр. 84), причем этому процессу, очевидно, способствует наличие иода, поскольку в его отсутствие соединение **205** при 130°C не получается (стр. 100).

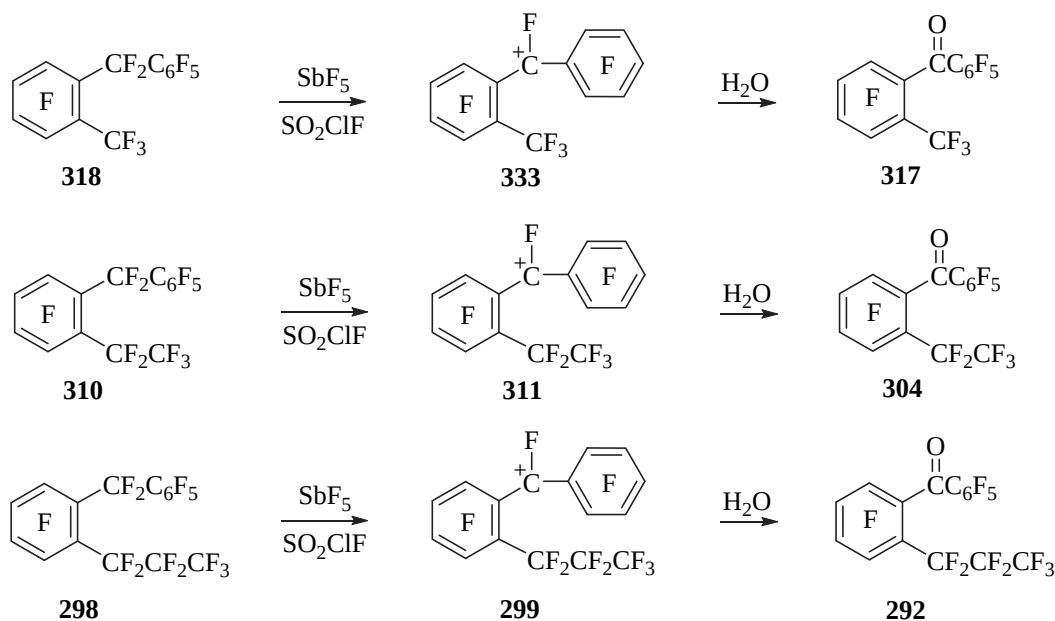
В реакции бензоциклобутена **242** с I_2-SbF_5 в присутствии HF соединения **319-322** образуются, по-видимому, из диарилметана **249**, что может быть представлено аналогично превращениям соединения **318**. Так, атака протоном метилфенильной группы диарилметана **249** приводит к σ -комплексу **329**, который распадается с образованием бензильного катиона **330** и 1,2,3,4-тетрафтор-5-трифторметилбензола. Последний под действием иода в SbF_5 превращается в соединение **320**, а катион **330**, присоединяя фторид-ион, дает соединение **319**. Циклизация диарилметана **249** происходит, по-видимому, с участием бензильного катиона **264** и приводит после присоединения аниона фтора к тетрагидроантрацену **265** (см также схему на стр. 90), который изомеризуется в соединение **331** путем нескольких последовательных отщеплений-присоединений аниона фтора. Затем в результате присоединения HF по двойной связи тетрагидроантрацена **331** получается соединение **332**. Фторирование последнего приводит к продукту **322**, от которого отщепляется HF с образованием гексагидроантрацена **321**. В литературе известно дегидрофторирование полифторалканов в среде SbF_5 [103, 104].



Представленная на схеме последовательность превращений **322** $\rightarrow$ **321** основана на экспериментальных данных, согласно которым реакционная смесь,

полученная при 130°C (стр. 250-251), через 4 ч содержит соединения **322** и **321** в соотношении 60:40, а через 10 ч – в соотношении 31:69, которое далее не изменяется.

Образование гидроксипроизводных **3**, **244** и кетонов **246**, **250** в описанных реакциях обусловлено тем, что бензоциклобутены **2**, **242** и диарилметаны **245** и **249** в среде SbF_5 находятся в виде солей соответствующих перфторированных 1-арилбензоциклобутен-1-ильных катионов **10** (стр. 35), **267** (стр. 91) и диарилметильных катионов **268**, **269** (стр. 91), зафиксированных нами методом ЯМР ^{19}F , гидролиз которых приводит к продуктам **3**, **244**, **246** и **250** соответственно. Аналогично можно объяснить образование кетонов **292**, **304** и **317**. Действительно, при растворении соединений **318**, **310** и **298** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ генерируются перфтор-2-метилдифенилметильный катион (**333**) и катионы **311**, **299** соответственно. Гидролиз солей катионов **333**, **311** и **299** приводит к кетонам **317**, **304** и **292**.



4.6. Взаимодействие перфторбензоциклобутена и перфторалкил-бензоциклобутенов с I_2 , Br_2 и HF в среде SbF_5

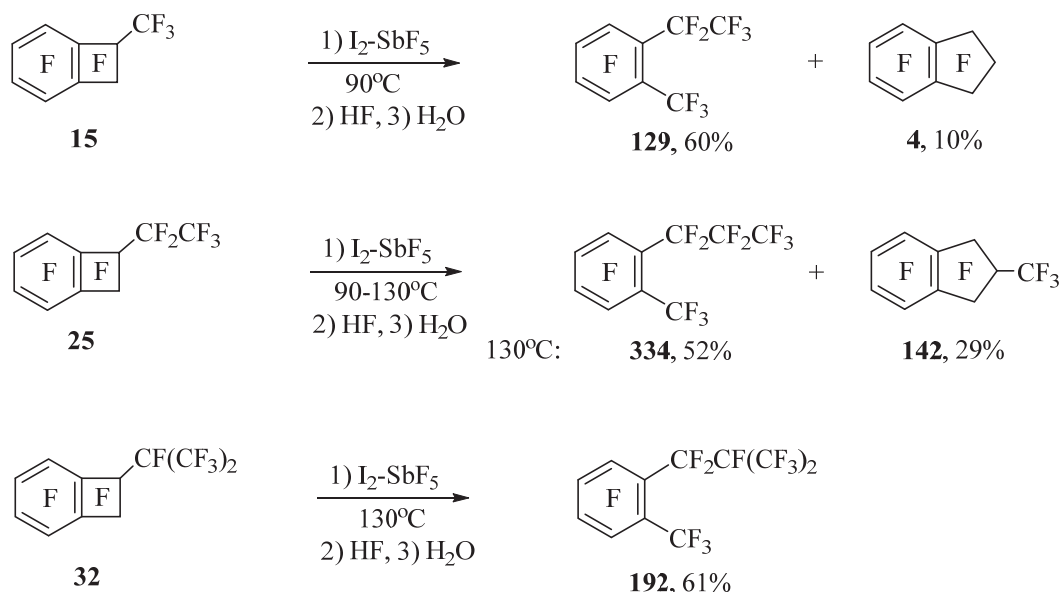
4.6.1. Реакции с I_2 - SbF_5 [105, 106]

Перфторалкилбензоциклобутены, содержащие перфторалкильные группы в алициклическом фрагменте, в системе I_2 - SbF_5 претерпевают раскрытие четырехчленного цикла по связи C^1-C^2 , подобно тому как это происходит в аналогичных реакциях перфторарилбензоциклобутенов, рассмотренных в предыдущем разделе.

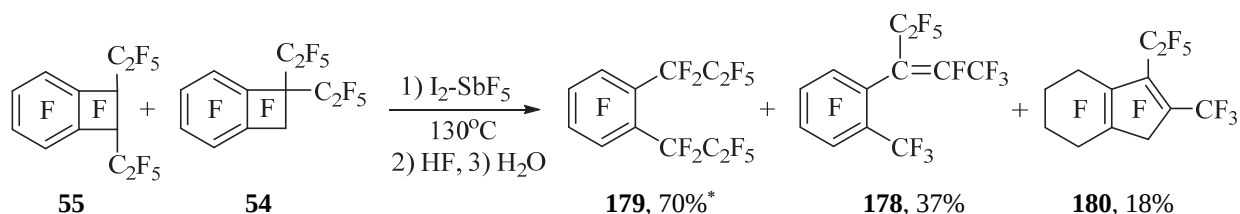
Так, взаимодействие 1-метилбензоциклобутена **15** с I_2 в среде SbF_5 (1:1:7) при 90°C приводит к образованию 1,2-диалкилбензола **129** наряду с небольшим количеством индана **4**. В отсутствие I_2 соединение **15** в этих условиях полностью превращается в индан **4** [85] (стр. 69).

1-Этилбензоциклобутен **25** с I_2 - SbF_5 (1:1:7) при 90°C дает перфтор-1-метил-2-пропилбензол (**334**) наряду с 2-метилинданом **142**, однако для увеличения степени превращения исходного соединения необходимо значительное увеличение выдержки по сравнению с аналогичной реакцией метилбензоциклобутена **15** или повышение температуры до 130°C, в последнем случае возрастает и содержание индана **142** в реакционной смеси. Как было показано нами ранее, индан **142** образуется в качестве основного продукта в реакции бензоциклобутена **25** со SbF_5 при 130°C [85] (стр. 69-70).

Нагревание 1-изопропилбензоциклобутена **32** с I_2 в среде SbF_5 (1:0.5:9) при 130°C приводит к 1,2-диалкилбензолу **192**. В отсутствие I_2 соединение **32** не реагирует со SbF_5 при 130°C [66] (стр. 75).



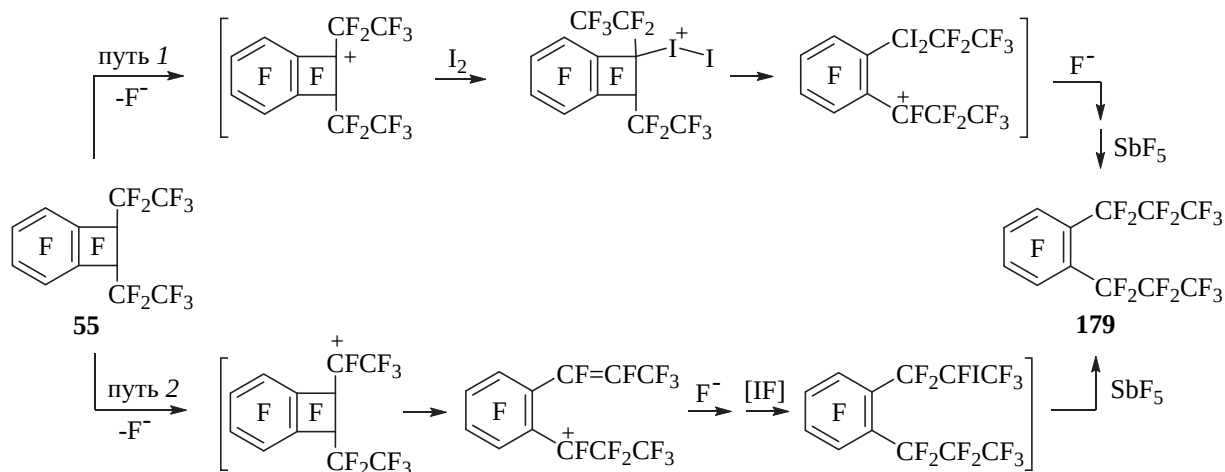
При взаимодействии смеси диэтилбензоциклобутенов **54** и **55** с I₂ в SbF₅ (0.48:0.52:0.5:9) при 130°C 1,2-изомер **55** превращается в 1,2-дипропилбензол **179**, а из 1,1-изомера **54** образуются стирол **178** и тетрагидроинден **180**. Ранее нами было показано, что продукты **178** и **180** получают из соединения **54** в аналогичных условиях и в отсутствие I₂, а изомер **55** под действием SbF₅ при 130°C лишь в незначительной степени превращается в дипропилбензол **179** [65] (стр. 73).



Превращение соединений **15**, **25**, **32** и **55** в 1,2-диалкилбензолы **129**, **334**, **192** и **179** под действием I₂-SbF₅ происходит, по-видимому, по пути 1, приведенному на схеме ниже на примере бензоциклобутена **55**. Подобный механизм рассматривался нами для реакции фенилбензоциклобутена **2** с I₂ в SbF₅ (стр. 108-109). Однако в отличие от фенилбензоциклобутена **2**, в случае алкилбензоциклобутенов можно представить, что реакция идет по пути 2, включающему раскрытие четырехчленного кольца в бензоциклобутенил-

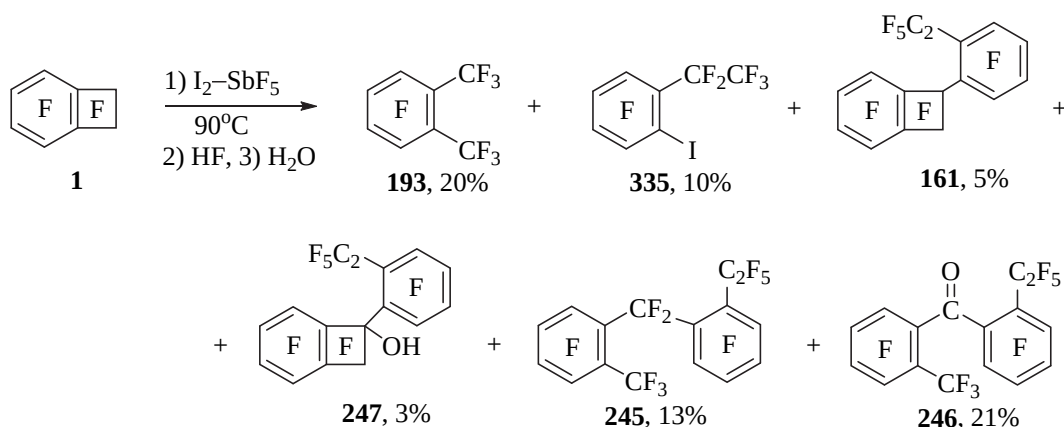
* Выход соединения **179** приведен в расчете на изомер **55**, а соединений **178** и **180** – в расчете на изомер **54**.

алкильном катионе с последующим иодфторированием образующегося алкилстирола и обменом иода на фтор под действием SbF_5 . При этом, по крайней мере, для соединений **55** и **32** путь 2 представляется маловероятным, поскольку в отсутствие иода такое раскрытие кольца в соединениях **55** и **32** под действием SbF_5 происходит в более жестких условиях [65, 66] (стр. 73, 75).



Протекание реакции путем термического разрыва связи $\text{C}^1\text{--C}^2$ в субстрате и фторирования (или иодфторирования) образующегося интермедиата с *o*-хинодиметановой структурой также представляется маловероятным, поскольку подобное раскрытие четырехчленного кольца в 1-метил-1-этилбензоциклобутене **76** не наблюдается даже при 230°C [107].

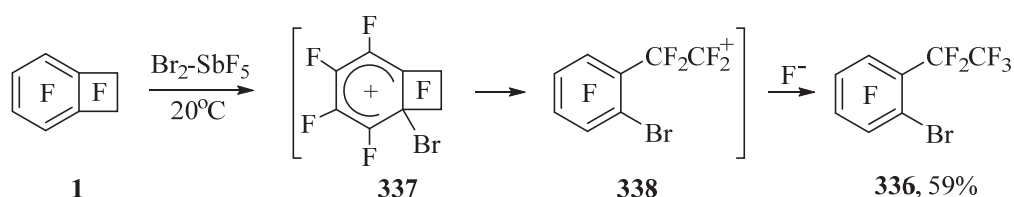
Поведение перфторбензоциклобутена (**1**) в системе $\text{I}_2\text{--SbF}_5$ отличается от того, что происходит в аналогичных реакциях перфторированных алкил- и арилбензоциклобутенов. При взаимодействии бензоциклобутена **1** с иодом в пятифтористой сурьме (1:1:7) при 90°C наряду с *o*-ксилолом **193** – продуктом раскрытия четырехчленного цикла по связи $\text{C}^1\text{--C}^2$, образуется 2-иод-перфторэтилбензол (**335**) – продукт раскрытия алицикла по связи $\text{C}^{\text{Ar}}\text{--C}^1$. Кроме того, реакционная смесь содержит димер **161** и его гидроксипроизводное **247** наряду с соединениями **245** и **246**. Как уже говорилось, димер **161** образуется из бензоциклобутена **1** в среде SbF_5 уже при 50°C [79] (стр. 68), а соединения **245** и **246** получают из димера **161** в системе $\text{I}_2\text{--SbF}_5$ (стр. 106).



Раскрытие четырехчленного цикла в бензоциклобутене **1**, приводящее к иодэтилбензолу **335**, происходит, по-видимому, в результате электрофильного замещения "перфторалкильной группы" на иод подобно тому, как это представлено ниже для реакции с бромом.

4.6.2. Реакции с $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$ [79, 107]

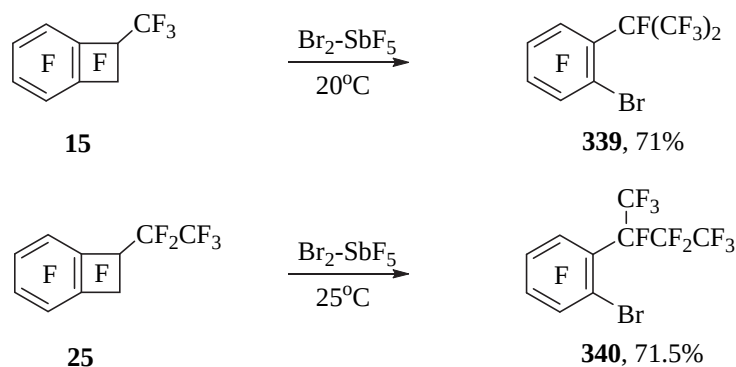
При взаимодействии бензоциклобутена **1** с бромом в пятифтористой сурьме (1:0.6:7) раскрытие четырехчленного цикла по связи $\text{C}^{\text{Ar}}\text{-C}^1$ становится единственным направлением, при этом в мягких условиях образуется 2-бромперфторэтилбензол (**336**). Можно полагать, что бромирование протекает по электрофильному механизму с участием σ -комплекса **337**, который изомеризуется в алкильный катион **338**, а после присоединения аниона фтора дает бромэтилбензол **336**.



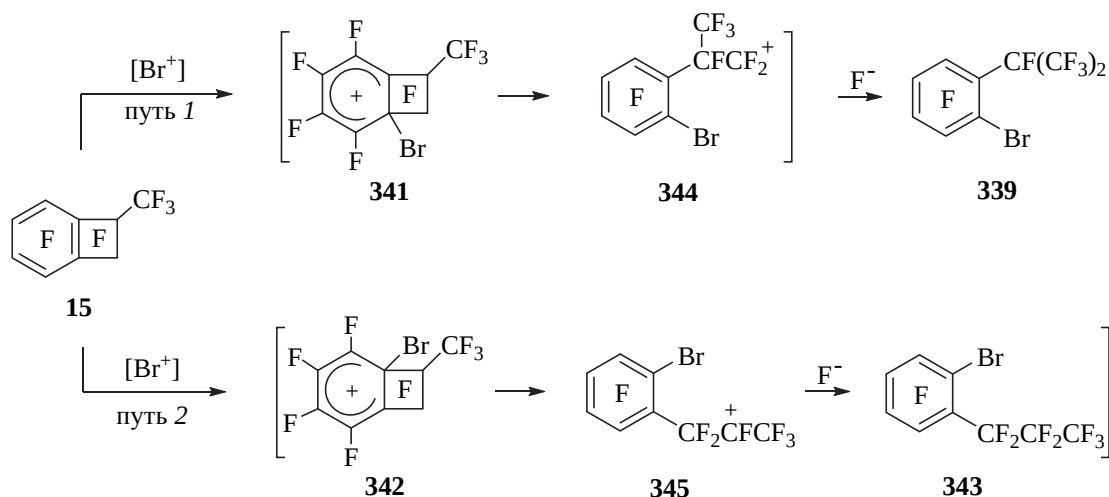
Следует отметить, что в отсутствие пятифтористой сурьмы бензоциклобутен **1** не изменяется под действием брома даже при 200°C.

Фенилбензоциклобутен **2** не реагирует с бромом в пятифтористой сурьме, поскольку в среде SbF_5 дает катион **10** и возвращается после обработки реакционной смеси водой в виде спирта **3** (стр. 36).

Подобно бензоциклобутену **1**, метил- и этилбензоциклобутены **15** и **25** взаимодействуют с Br_2 в SbF_5 (1:0.6:7) при комнатной температуре с образованием 2-бромперфторизопропилбензола (**339**) и 2-бромперфтор-втор-бутилбензола (**340**) соответственно.



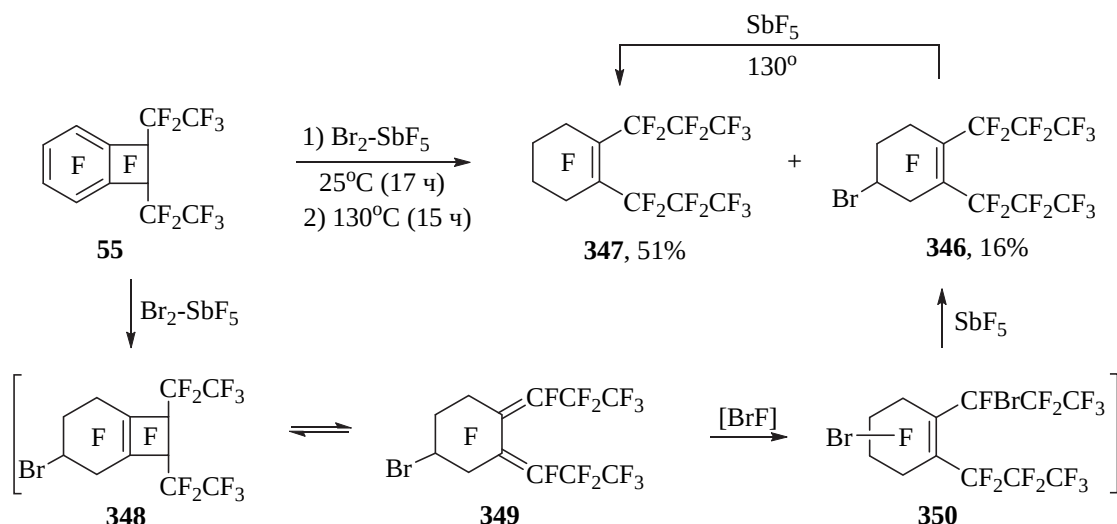
В отличие от бензоциклобутена **1**, для 1-алкилбензоциклобутенов формально существуют два направления атаки электрофильной частицей, представленные на схеме ниже на примере метилбензоциклобутена **15** и приводящие к σ -комплексам **341** и **342**. Образование соединения **339** (путь 1), а не изомерного бромпропилбензола **343** (путь 2), можно объяснить большей относительной устойчивостью катиона **344** по сравнению с ионом **345**, содержащим у катионного центра электроноакцепторную CF_3 -группу.



Диэтилбензоциклобутены **54** и **55** в системе $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$ не дают соответствующих бромалкилбензолов (как это происходит в аналогичных реакциях бензоциклобутена **1** и 1-алкилбензоциклобутенов **15** и **25**), а

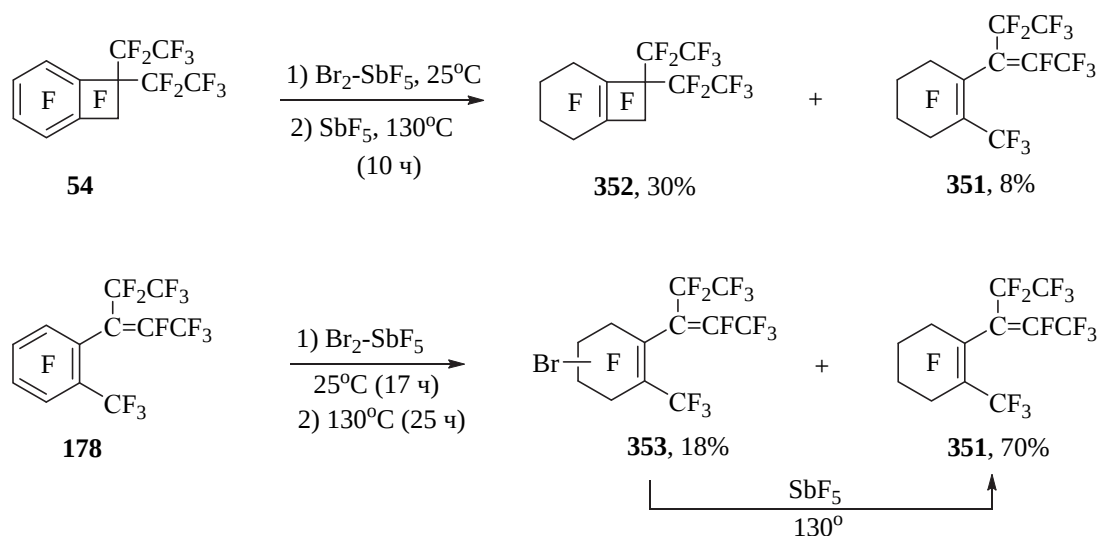
претерпевают бромфторирование ароматического кольца и раскрытие четырехчленного цикла по связи C^1-C^2 .

Так, взаимодействие 1,2-диэтилбензоциклобутена **55** с бромом в пятифтористой сурьме (1:0.5:10) при 25°C, затем при 130°C приводит к смеси 4-бромперфтор-1,2-дипропилциклогекс-1-ена (**346**) и перфтор-1,2-дипропилциклогекс-1-ена (**347**), при этом показано, что соединение **346** превращается в **347** в условиях реакции при 130°C.



Можно предположить, что бензоциклобутен **55** в системе Br_2-SbF_5 превращается сначала в бициклоалкен **348**, который изомеризуется с раскрытием четырехчленного цикла в диен **349**. Бромфторирование диена **349** с последующим замещением брома на фтор в циклогексенах **350** приводит к продуктам **346** и **347**. Нельзя исключить также возможность замещения брома на фтор в соединениях **348** и **349** и последующего фторирования с образованием циклогексена **347**.

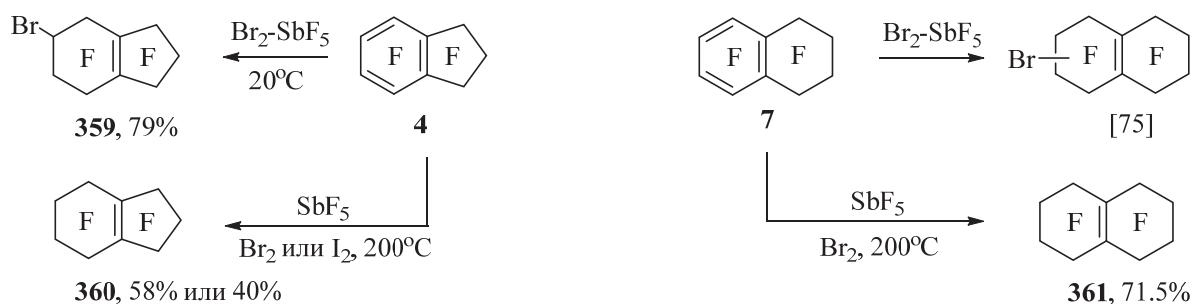
В отличие от 1,2-изомера **55**, 1,1-диэтилбензоциклобутен **54** в аналогичной реакции с Br_2 в SbF_5 дает лишь небольшое количество продукта раскрытия четырехчленного цикла – перфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)циклогекс-1-ена (**351**), при этом, в основном, получается перфтор-7,7-диэтилбицикло [4.2.0]окт-1(6)-ен (**352**).



Диен **351** получен встречно из стирола **178** в системе $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$. Наряду с продуктом **351** реакционная смесь содержит также изомерные бромперфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)циклогекс-1-ены (**353**), которые при нагревании со SbF_5 дают перфторированное соединение **351**.

Более легкое раскрытие четырехчленного цикла соединения **348** и/или его перфторированного аналога по сравнению с соединением **352** может быть объяснено в рамках схемы, приведенной выше для реакции бензоциклобутена **55** с $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$, если предположить, что соединение **348** имеет *транс*-конфигурацию. Действительно, известно, что энергия активации реакции термической изомеризации перфторированных *транс*-3,4-диалкилциклобутенов в соответствующие *Z,Z*-бутадиены ниже, чем для подобного раскрытия цикла в перфторированных *цис*-3,4-диалкилциклобутене, 3-метилциклобутене и циклобутене [108, 109].

В заключение данного раздела отметим, что перфториндан (**4**) и перфтортетралин (**7**) в системе $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$ не дают продуктов раскрытия алициклического фрагмента. При взаимодействии индана **4** с Br_2 в среде SbF_5 (1:0.6:7) в мягких условиях происходит бромфторирование ароматического кольца субстрата (так же как в аналогичной реакции тетралина **7** [75]), приводящее к образованию 5-бромперфтор-4,5,6,7-тетрагидроиндана (**359**).

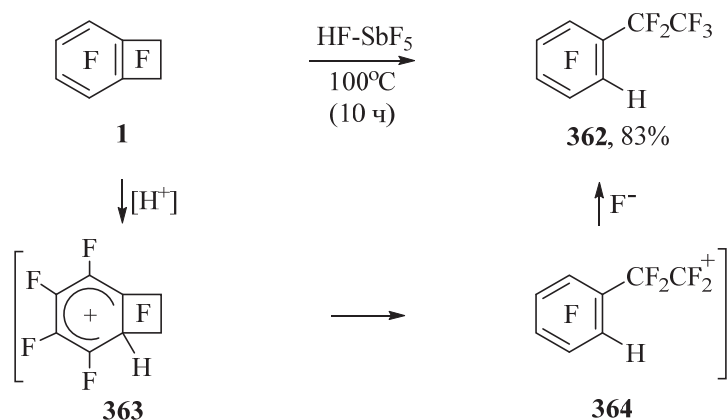


При взаимодействии индана **4** со SbF_5 в присутствии каталитических количеств Br_2 (1:5:0.1) или I_2 (1:5:0.1) в жестких условиях образуется перфтор-4,5,6,7-тетрагидроиндан (**360**). Из тетралина **7** в реакции со SbF_5 в присутствии Br_2 получен перфторокталин (**361**).

4.6.3. Реакции с HF-SbF_5 [110]

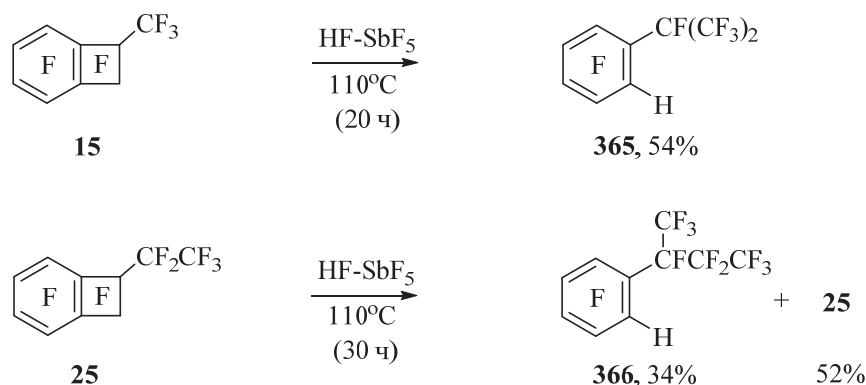
В реакции бензоциклобутена **1** и его алкилпроизводных **15**, **25** с фтористым водородом в среде пятифтористой сурьмы происходит присоединение HF с раскрытием четырехчленного цикла и образованием *орто*-Н-перфторалкилбензолов.

Так, при нагревании бензоциклобутена **1** с безводным HF в среде SbF_5 (1:7:3) получается 1,2,3,4-тетрафтор-5-(перфторэтил)бензол (**362**). Можно полагать, что протонирование субстрата приводит к σ -комплексу **363**, который изомеризуется в ион **364** и после присоединения аниона фтора дает этилбензол **362**.



Из метил- и этилбензоциклобутенов **15** и **25** в аналогичной реакции образуются 1,2,3,4-тетрафтор-5-(перфторизопропил)бензол (**365**) и 1,2,3,4-тетрафтор-5-(перфтор-втор-бутил)бензол (**366**) соответственно. Следует

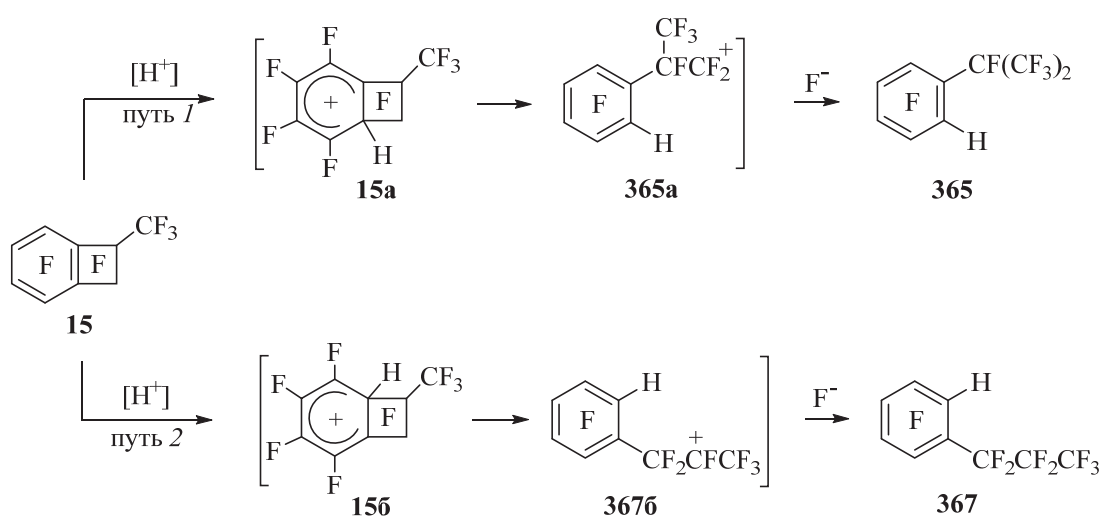
отметить, что легкость протекания процесса падает при переходе от бензоциклобутена **1** к алкилбензоциклобутенам **15** и **25**.



Диэтилбензоциклобутены **54** и **55**, а также индан **4** и тетралин **7** в аналогичных условиях с HF-SbF₅ не реагируют.

В рамках предложенной выше схемы раскрытия четырехчленного цикла бензоциклобутена **1** для алкилбензоциклобутенов **15** и **25** формально могут существовать два пути реакции с HF-SbF₅ (также как для реакции с Br₂-SbF₅, стр. 116).

В случае метилбензоциклобутена **15** путь 1 приводит к изопропилбензолу **365** через промежуточное образование σ -комплекса **15a**, а путь 2 должен был бы приводить к изомерному пропилбензолу **367** (через промежуточные частицы **15b** и **367b**).

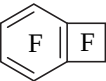
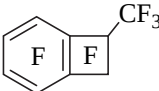
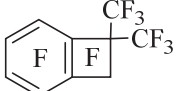
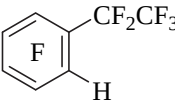
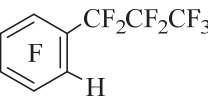
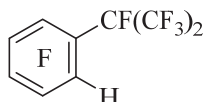
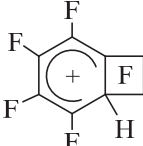
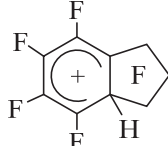
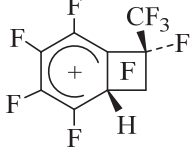
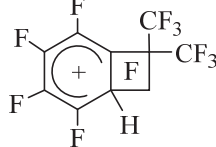
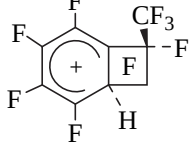
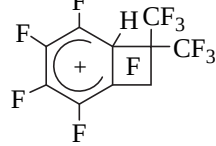
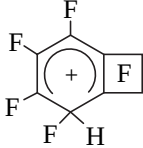
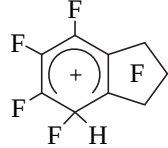
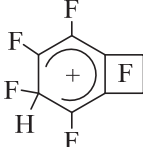
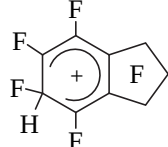
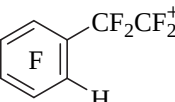
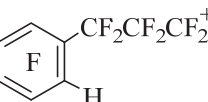
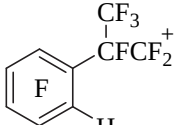
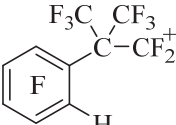


Тот факт, что реализуется путь 1, по-видимому, объясняется большей относительной устойчивостью катиона **365a** по сравнению с ионом **367b**, в

котором у катионного центра находится электроноакцепторная CF_3 -группа, дестабилизирующая этот катион.

Понижение реакционной способности в ряду **1** > **15**, **25** > **54**, **4**, **7**, по-видимому, также может быть связано с относительной устойчивостью катионов, являющихся интермедиатами или моделирующих переходное состояние. Действительно, реакционная способность этих соединений согласуется с вычисленной для газовой фазы энтальпией реакций бензоциклоалкенов с протоном, в результате которых получают различные катионы. Энтальпия реакции (ΔH) вычислена из энтальпий образования (ΔH_f) исходных соединений и катионов, полученных с помощью квантово-химических расчетов*. Расчеты проводили для модельных соединений в стандартном приближении MNDO [111, 112] с полной оптимизацией геометрии. Энтальпию образования протона принимали равной 326.6 ккал/моль [113]. Результаты расчетов приведены в таблице ниже.

* Расчеты выполнены д.х.н. Л.Н.Щеголевой

Энтальпия образования соединений (ΔH_f) и энтальпия реакций бензоциклоалкенов с протоном (ΔH)			
Соединение	$\Delta H_f(\Delta H)$, ккал/моль	Соединение	$\Delta H_f(\Delta H)$, ккал/моль
 1	-318.54	 4	-420.58
 15	-409.26	 368	-499.91
 362	-383.60	 367	-465.53
 365	-471.50		
 1a	-87.81 (-95.87)	 4a	-181.01 (-87.03)
 Z-15a	-177.18 (-94.52)	 368a	-265.79 (-92.48)
 E-15a	-176.54 (-93.88)	 368b	-260.08 (-86.77)
 16	-81.38 (-89.44)	 4b	-179.18 (-85.20)
 1b	-82.01 (-90.07)	 4b	-177.68 (-83.70)
 362a	-87.78 (-95.84) (295.82) ^a	 367a	-168.64 (-74.66) (296.89) ^b
 365a	-174.45 (-91.79)	 369a	-255.18 (-81.87)

^{a,б} Энтальпия образования из соединений ^a **362** и ^b **367**.

Как следует из таблицы, в ряду соединений **1**, **15**, **368** и **4** энтальпия реакции протонирования соединений до соответствующих σ -комплексов **1a**, **15a**, **368a** и **4a** падает, как и энтальпия реакции раскрытия этих комплексов в соответствующие катионы **362a**, **365a**, **369a** и **367a** (0.03; 2.73(Z), 2.09(E); 10.61; 12.37 ккал/моль). Учитывая сходство электронных эффектов групп CF_3 и C_2F_5 [72], отметим, что уменьшение реакционной способности при взаимодействии с HF фактически соответствует тому же ряду.

Различие в поведении соединений **1** и **4**, по-видимому, связано, главным образом, с бóльшим напряжением алициклического фрагмента в бензоциклобутене **1** по сравнению с инданаом **4**. Действительно, разница энтальпий образования катионов **362a** и **367a** из бензоциклоалкенов **1** и **4** составляет 21.18 ккал/моль, а из алкилбензолов **362** и **367** – всего 1.07 ккал/моль.

Кроме того, из сравнения величин ΔH следует, что в случае бензоциклобутена **1** катиону **1a** термодинамически выгоднее изомеризоваться в ион **362a**, чем в ион **1б** или **1в**. В случае индана **4** ситуация обратная: превращение **4a** в **367a** требует больше энергии, чем изомеризация **4a** в **4б** или **4г**.

ГЛАВА 5

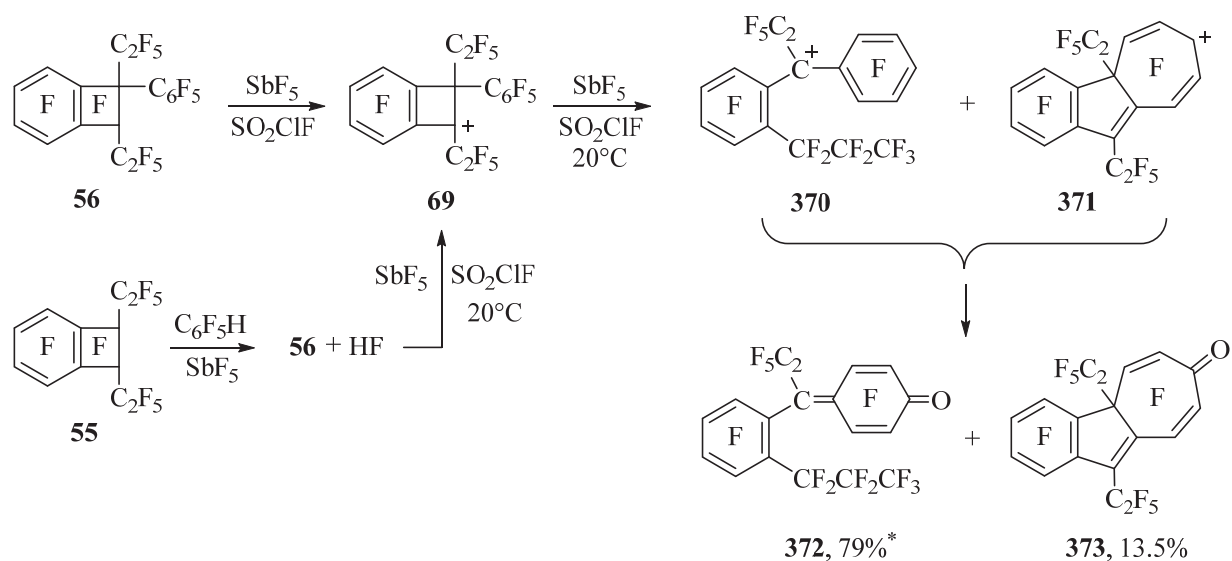
РАСШИРЕНИЕ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА И ДРУГИЕ СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ПЕРФТОР-1,2-ДИАЛКИЛ-1- ФЕНИЛБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНОВ С ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМОЙ

В предыдущих главах нами рассмотрены превращения перфторированных 1-алкил-, 1,1- и 1,2-диалкилбензоциклобутенов под действием SbF_5 , приводящие к расширению или раскрытию четырёхчленного цикла с образованием полифторированных инданов, *орто*-алкилстиролов или *орто*-диалкилбензолов (Глава 3, данные литературы). Перфторированные 1-(2- или 4-этилфенил)бензоциклобутены и 1(или 2)-алкил-1-фенилбензоциклобутены в среде SbF_5 также дают продукты раскрытия четырёхчленного кольца, которые далее циклизуются с вовлечением в этот процесс фенильной или этилфенильной группы, при этом получают трициклические соединения – производные флуорена и антрацена (Глава 4). Представляло интерес исследовать влияние накопления перфторалкильных групп в четырёхчленном цикле фенилбензоциклобутена на направление скелетных превращений полифторбензоциклобутенов. В данной главе рассматривается поведение в среде SbF_5 полифторбензоциклобутенов, содержащих в алициклическом фрагменте наряду с пентафторфенильной группой две перфторалкильные группы.

5.1. Образование производных бензоазулена из перфтор-1-фенил-1,2- диэтилбензоциклобутена (56) в среде SbF_5 [114, 115]

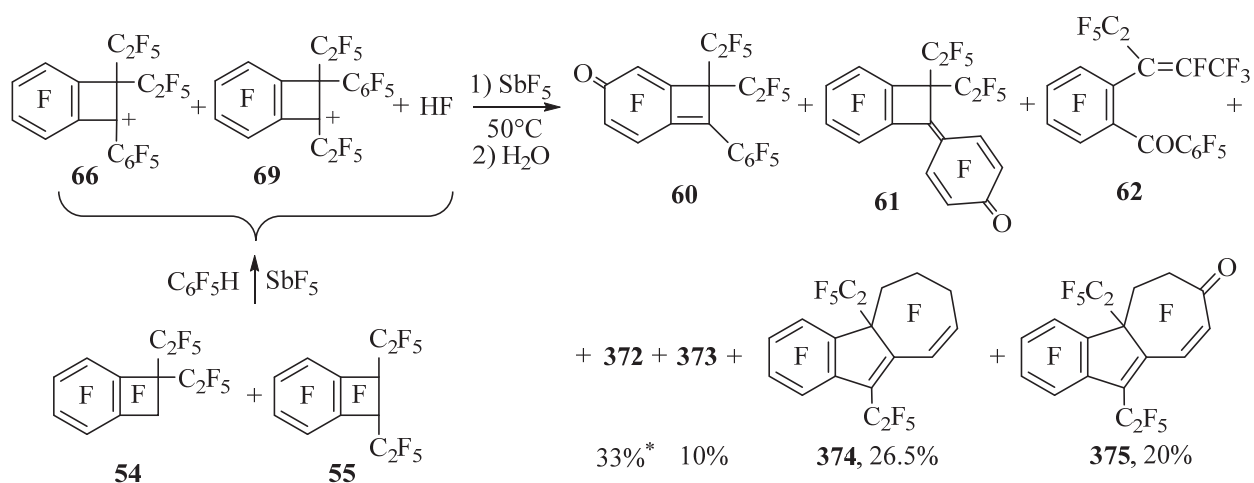
Перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен (**56**), как было сказано выше (стр. 46-47), в пятифтористой сурьме дает устойчивый бензоциклобутенильный катион **69**. Выдерживание раствора соли катиона **69** в избытке SbF_5 (1:57) с добавлением SO_2ClF при 20°C в течение 1 месяца приводит к образованию смеси солей перфторированных 1-(2-пропилфенил)-1-фенилпроп-1-ильного (**370**) и 4*b*,10-диэтилбензо[*a*]азулен-4*b*-ониевого (**371**) катионов (спектр ЯМР ^{19}F) с существенным преобладанием первого (90:10). При проведении реакции в тех же условиях с использованием бензоциклобутена **56**, полученного в смеси с 1 молекул HF из 1,2-диэтилбензоциклобутена **55** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:42),

катионы **370** и **371** образуются в соотношении 75:25, а при уменьшении количества SbF_5 до 6 молей на 1 моль субстрата с одновременным увеличением выдержки до двух месяцев соотношение катионов **370** и **371** изменяется в пользу последнего (20:80). Показано, что катион **370** не превращается в **371**. Гидролиз солей катионов **370** и **371** приводит к образованию перфтор-4-[1-(2-пропилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (**372**) и перфтор-4*b*,10-диэтилбензо[*a*]азулен-7(4*bH*)-она (**373**) соответственно.

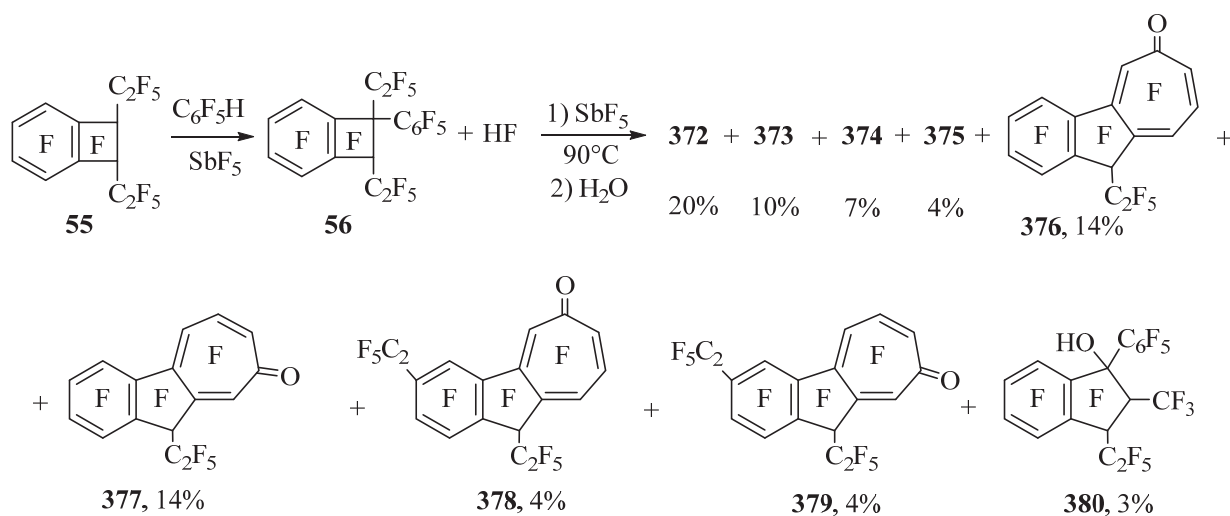


При повышении температуры до 50°C реакция заметно ускоряется, кроме того, после гидролиза наряду с кетонами **372** и **373** получают перфтор-4*b*,10-диэтил-4*b*,5,6,7-тетрагидробензо[*a*]азулен (**374**) и перфтор-4*b*,10-диэтил-5,6-дигидробензо[*a*]азулен-7(4*bH*)-он (**375**) – продукты фторирования одной двойной связи в семичленном цикле. Эту реакцию проводили исходя из смеси 1,1- и 1,2- диэтилбензоциклобутенов **54** и **55**, продукты пентафторфенилирования которых в среде SbF_5 дают бензоциклобутенильные катионы **66** и **69** (стр. 46-47). При этом катион **66** под действием SbF_5 в рассматриваемых условиях не дает продуктов перестройки углеродного скелета, а превращается после гидролиза в смесь кетонов **60-62** (стр. 46).

* Выходы приведены для реакции соединения **56** со SbF_5 в отсутствие HF .



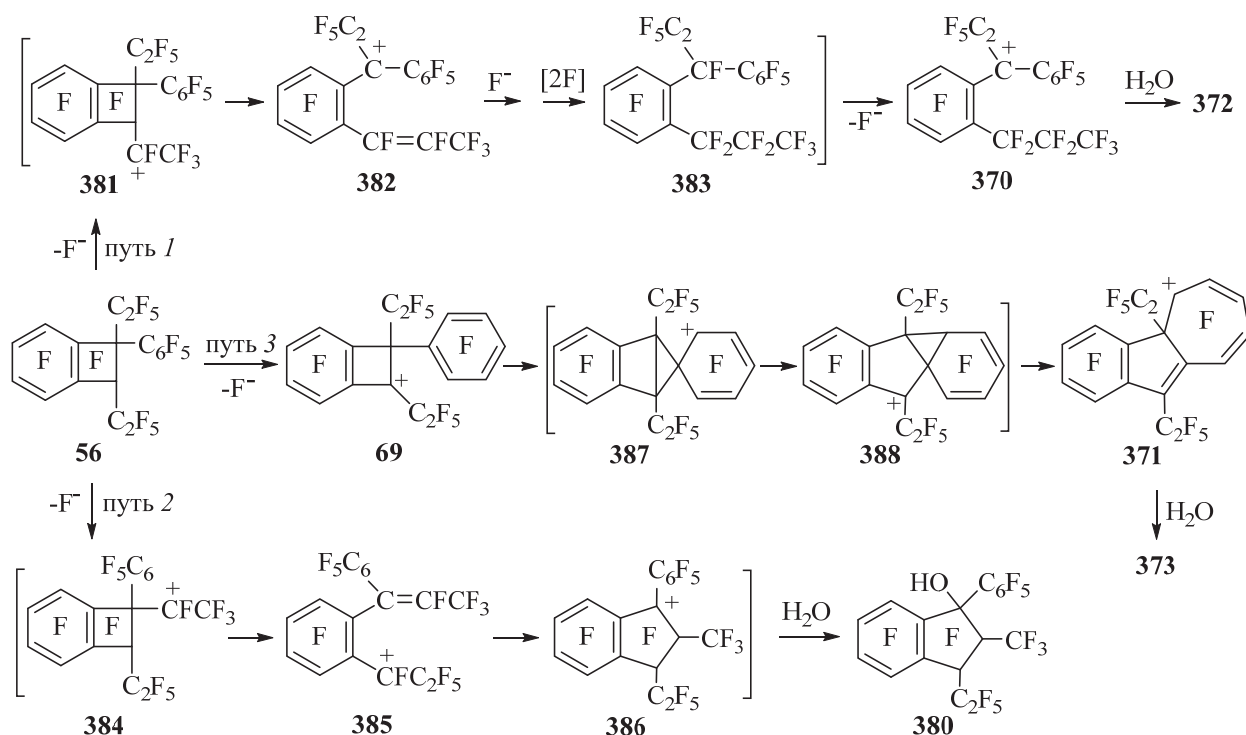
При нагревании соединения **56** со SbF_5 в присутствии HF (1:7:1) при 90°C после обработки реакционной массы водой получается сложная смесь, содержащая соединения **372-375**, а также перфтор-10-этилбензо[*a*]азулен-6(10*H*)-он (**376**), перфтор-10-этилбензо[*a*]азулен-8(10*H*)-он (**377**), перфтор-3,10-диэтилбензо[*a*]азулен-6(10*H*)-он (**378**), перфтор-3,10-диэтилбензо[*a*]азулен-8(10*H*)-он (**379**) и перфтор-2-метил-1-фенил-3-этилиндан-1-ол (**380**).



* Выходы приведены в расчете на изомер **55** (опыт *d* на стр. 260).

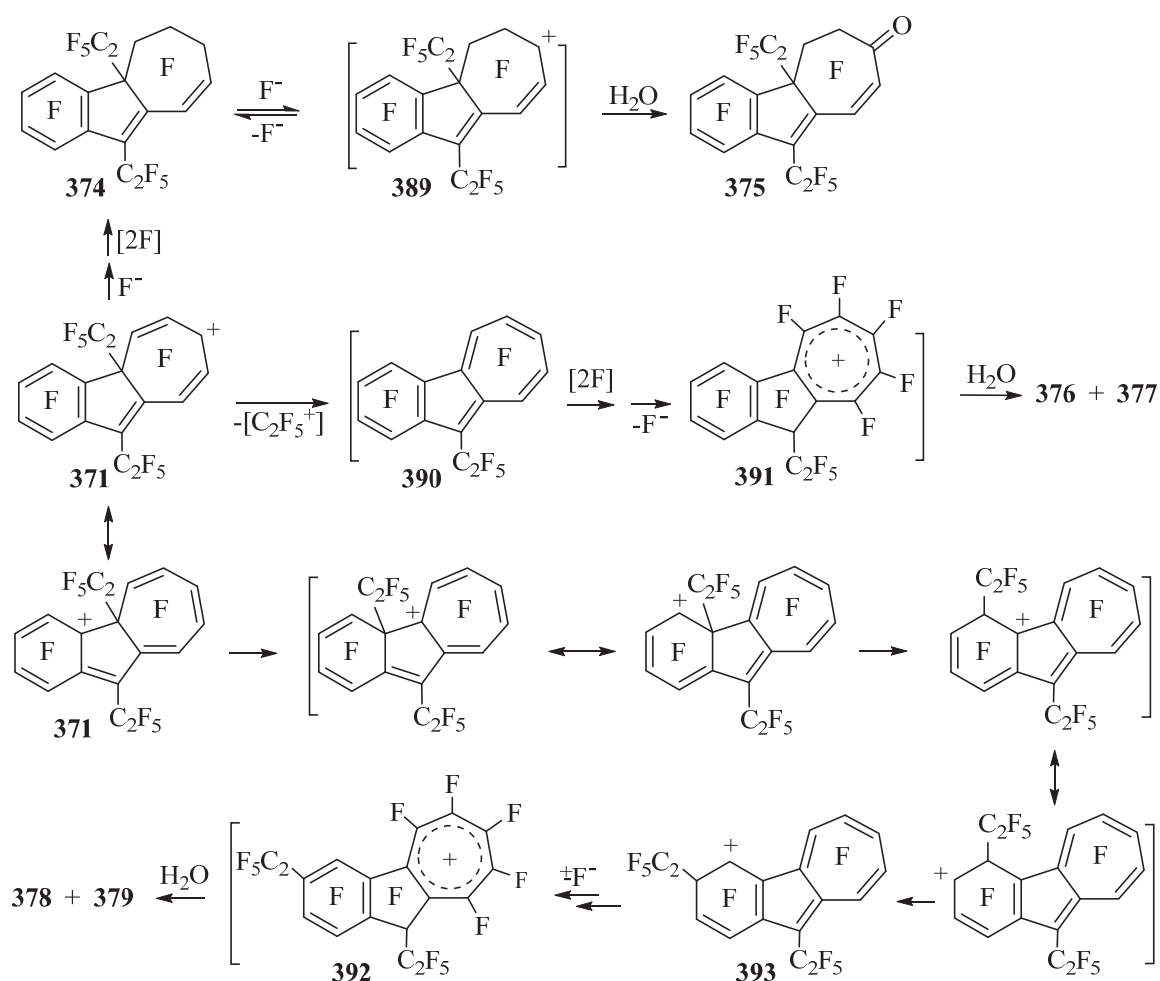
Раскрытие четырёхчленного цикла в соединении **56** происходит, по-видимому, по пути *1* с участием бензоциклобутенилэтильного катиона **381**, который изомеризуется в диарилалкильный катион **382**. Последний присоединяет анион фтора и фторируется с образованием диарилалкана **383**, а из него в среде SbF_5 генерируется катион **370**, гидролиз которого приводит к продукту **372**. Расширение четырёхчленного цикла в соединении **56** до пятичленного также может быть представлено через раскрытие кольца, только в другом бензоциклобутенилэтильном катионе **384** (путь *2*), при этом получается бензильный катион **385**, который циклизуется с образованием фенил-инданильного катиона **386** и далее соединения **380**. Подобный механизм рассматривался нами для скелетных превращений перфторированных алкил-, диалкил- и алкилфенилбензоциклобутенов в среде SbF_5 (стр. 71-76, 94, 99, 102).

Необычное расширение шестичленного ароматического кольца в семичленное в соединении **56** с одновременным расширением четырёхчленного цикла в пятичленный, по-видимому, происходит в бензоциклобутенильном катионе **69** (путь *3*). Можно представить, что в результате атаки фенильной группы катионным центром образуется фенониевый ион **387**, который изомеризуется в ион **388**, а он, в свою очередь – в ион **371**. Подобные перегруппировки промежуточных карбокатионов с расширением четырехчленного кольца в пятичленное и бензольного кольца в семичленный цикл рассматривались в работе [116] для объяснения образования 1,2,3-трифенилазулена из (2,3-дифенилциклопроп-2-ен-1-ил)дифенилметанола.



Производные бензоазулена **374-379**, по-видимому, получаются в результате превращений катиона **371** в условиях реакции. Так, присоединение к нему аниона фтора с последующим фторированием приводит к соединению **374**, из которого в среде SbF_5 образуется катион **389**, а после гидролиза – кетон **375**. При элиминировании перфторэтильного катиона из иона **371** образуется соединение **390**. Это соединение сначала фторируется, затем в результате отрыва аниона фтора превращается в катион **391**, содержащий два ароматических фрагмента – бензольное кольцо и ион тропилия (о генерировании иона перфтортропилия сообщалось в работе [117]). Гидролиз катиона **391** приводит к кетонам **376** и **377**.

Можно предположить, что "движущей силой" миграции группы C_2F_5 в бензольное кольцо иона **371** также является образование подобного устойчивого катиона **392**. Миграция группы C_2F_5 , по-видимому, происходит путем нескольких последовательных 1,2-сдвигов, как показано на схеме выше, приводящих к катиону **393**. Последний в результате нескольких последовательных присоединений-отщеплений аниона фтора изомеризуется в катион **392**, который после гидролиза даёт смесь кетонов **378** и **379**.



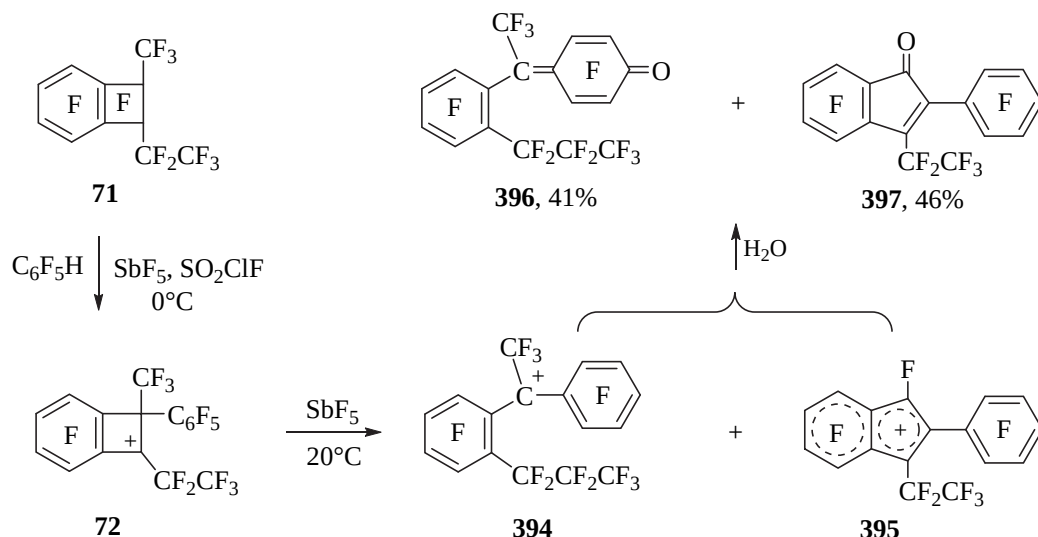
Миграция группы C_2F_5 в катионах ранее не наблюдалась. Однако возможность миграции группы CF_3 путем 1,2-сдвига рассматривалась нами, например, при изомеризации 1-этилиндана **37** в 1,1-диметилиндан **154** под действием SbF_5 (стр. 67) и в случае образования тетрагидрофлуорена **278** при взаимодействии бензоциклобутена **28** с пятифтористой сурьмой (стр. 96).

Таким образом, на примере реакции соединения **56** со SbF_5 нами обнаружено неизвестное для полифторированных соединений катионоидное расширение пентафторбензольного кольца до семичленного цикла с образованием производных перфторбензо[а]азулена. Следует отметить, что для нефторированных соединений известно образование производных бензо[а]азулена в термической реакции натриевых солей тозилгидразонов бензоциклобутенона и 2-метилбензоциклобутенона с бензолом [118].

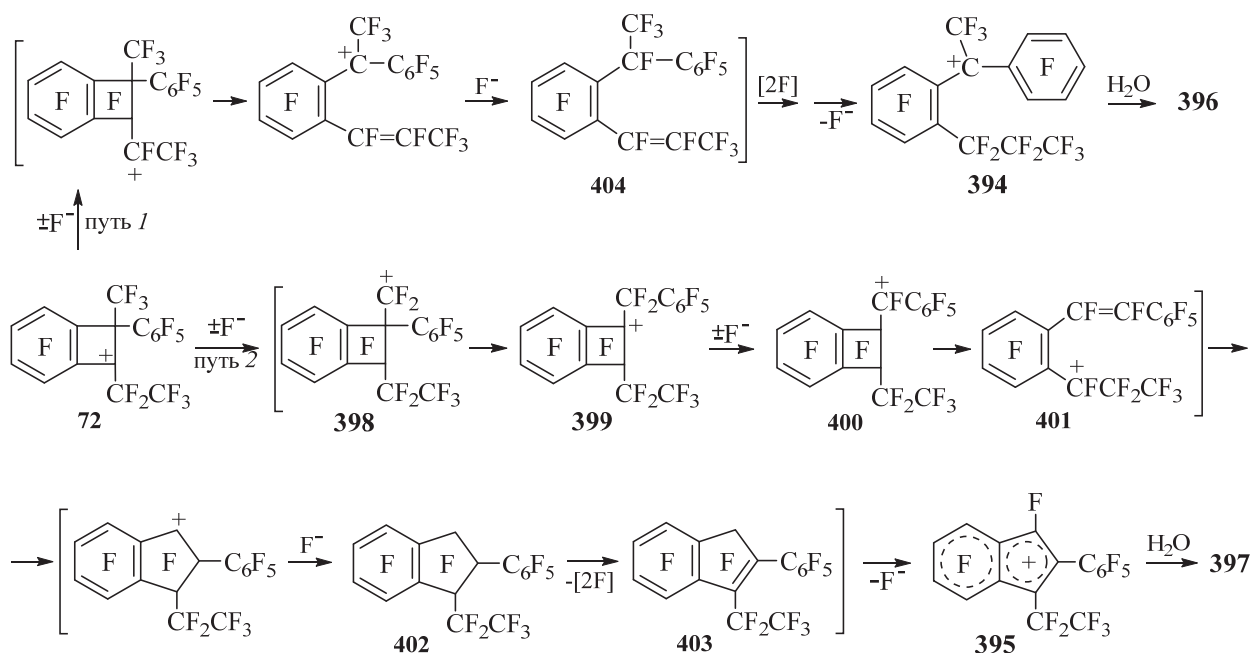
5.2. Раскрытие и расширение алициклического фрагмента перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутенов под действием пятифтористой сурьмы [64]

Перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены с двумя отличными друг от друга алкильными группами, одна из которых метильная, как и бензоциклобутен **56**, в среде SbF_5 претерпевают раскрытие четырехчленного цикла, а также его расширение в пятичленный без вовлечения в этот процесс пentaфторфенильной группы. Однако другое направление реакции – расширение пentaфторбензольного кольца в семичленный цикл с одновременным расширением четырёхчленного цикла в пятичленный не реализуется.

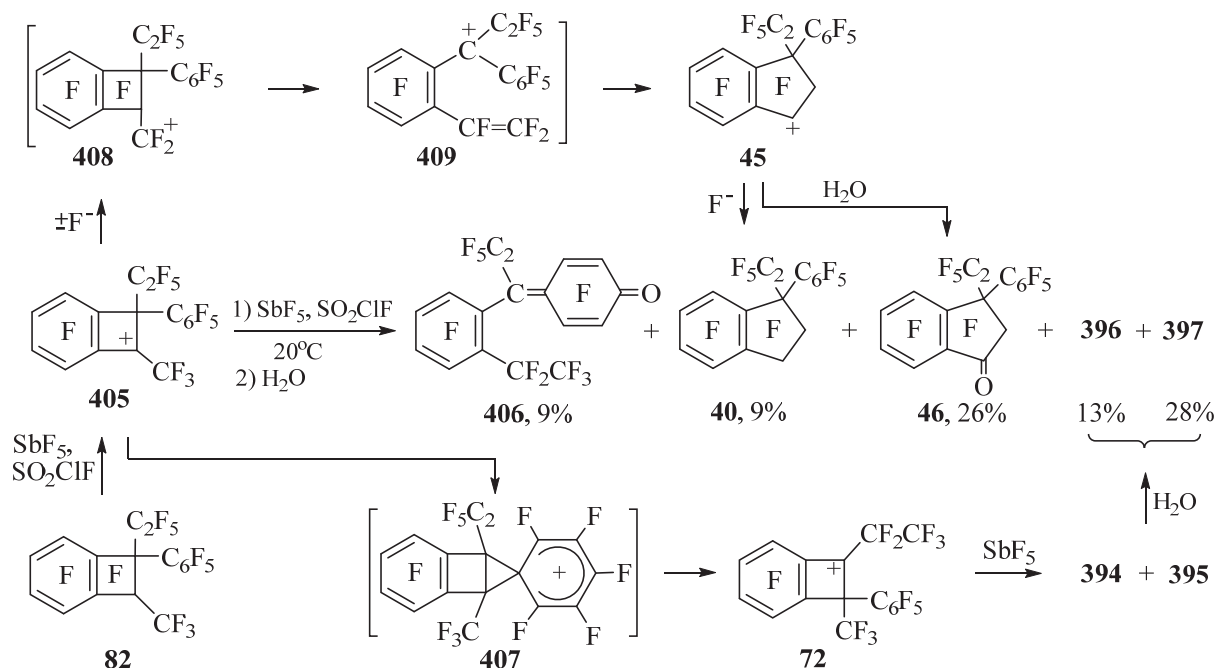
Как говорилось выше, при взаимодействии перфтор-1-метил-2-этилбензоциклобутена (**71**) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 происходит пentaфторфенилирование соединения **71**, при этом генерируется перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**72**) (стр. 47-48). Выдерживание раствора соли катиона **72** в пятифтористой сурьме при 20°C в течение 24 ч приводит к раскрытию четырехчленного цикла катиона наряду с расширением четырехчленного цикла в пятичленный, при этом образуются перфторированные 1-(2-пропилфенил)-1-фенилэтильный (**394**) и 2-фенил-1-этилинденильный (**395**) катионы примерно в равном соотношении (спектр ЯМР¹⁹F), а после обработки реакционной смеси водой получают перфтор-4-[1-(2-пропилфенил)этилиден]-2,5-циклогексадиен-1-он (**396**) и перфтор-2-фенил-3-этилинден-1-он (**397**).



Раскрытие четырехчленного цикла в катионе **72** происходит, по-видимому, по пути 1 аналогично рассмотренному на стр. 128 превращению катиона **69** в **370**. Расширение четырехчленного кольца в пятичленное может быть представлено через бензоциклобутенилметильный катион **398** (путь 2), в котором происходит миграция фенильной группы к катионному центру, приводящая к бензоциклобутенильному катиону **399**. Последний далее превращается в катион **400** путем присоединения-отщепления аниона фтора, а он, в свою очередь, изомеризуется с раскрытием четырехчленного цикла в бензильный катион **401**. Циклизация иона **401** с последующим присоединением аниона фтора приводит к индану **402**. Это соединение дефторируется с образованием индена **403**, а из него в среде SbF_5 генерируется инденильный катион **395**, который при гидролизе дает инденон **397**. Следует отметить, что в процессе дефторирования индана **402** роль акцептора атомов фтора может выполнять соединение **404**, содержащее двойную связь.



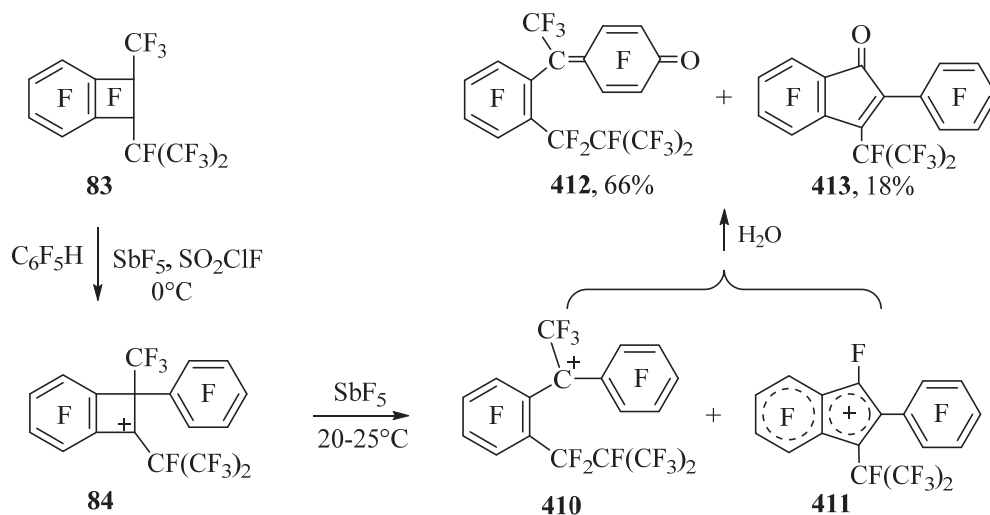
Изомерный иону **72** перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**405**) генерирован нами при растворении перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутена (**82**) в избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF . Выдерживание раствора соли катиона **405** в системе SbF_5-SO_2ClF при $20^\circ C$ в течение нескольких суток с последующей обработкой водой приводит к смеси, содержащей перфтор-1-фенил-1-этилиндан (**40**), перфтор-3-фенил-3-этилиндан-1-он (**46**) и 4-[1-(2-этилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-он (**406**) наряду с кетонами **396** и **397**. Принимая во внимание тот факт, что кетоны **396** и **397** являются продуктами гидролиза катионов **394** и **395**, которые получают в результате скелетных превращений катиона **72** (стр. 131), можно предположить, что катион **405** в среде SbF_5 частично изомеризуется в катион **72**, возможно, через промежуточное образование фенониевого иона **407**.



Раскрытие четырехчленного цикла в катионе **405**, приводящее в конечном итоге к кетону **406**, может быть представлено аналогично таковому для катиона **72** (путь 1 на схеме на стр. 132), а расширение четырехчленного цикла до пятичленного в ионе **405** происходит, по-видимому, с участием бензоциклобутенилметильного катиона **408**, который изомеризуется с раскрытием цикла в диарилалкильный катион **409**. Циклизация последнего приводит к инданильному катиону **45**, а затем к кетону **46** и соединению **40** (о генерировании катиона **45** из соединения **40** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ на стр. 43).

Как говорилось выше, при взаимодействии перфтор-1-метил-2-изопропилбензоциклобутена (**83**) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 с добавлением SO_2ClF происходит пentaфторфенилирование соединения **83**, при этом генерируется перфтор-2-метил-1-изопропил-2-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (**84**) (стр. 50). Под действием SbF_5 в катионе **84**, также как в катионах **72** и **405**, происходит раскрытие и расширение четырехчленного цикла, однако эти процессы в случае катиона **84** требуют более длительной выдержки. Так, катион **84** под действием SbF_5 при $20\text{-}25^\circ\text{C}$ в течение 4.5 месяцев превращается в смесь перфторированных 1-(2-изобутилфенил)-1-фенилэт-1-ильного (**410**) и 1-изопропил-2-фенилинденильного (**411**) катионов с преобладанием первого. Обработка реакционной массы водой приводит к смеси перфтор-4-[1-(2-

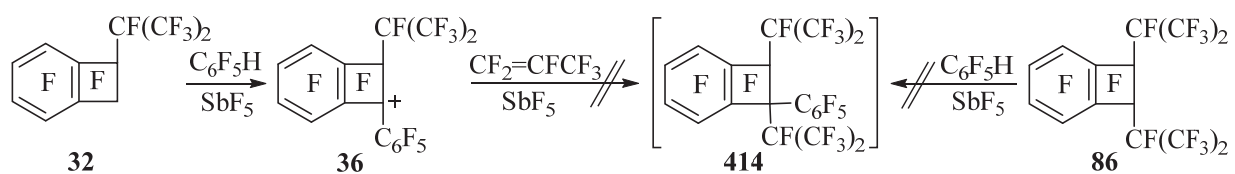
изобутилфенил)этилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (**412**) и перфтор-3-изопропил-2-фенилинден-1-она (**413**). Раскрытие и расширение четырехчленного цикла в катионе **84** происходит, по-видимому, подобно тому, как это было представлено для аналогичных превращений катиона **72** (пути 1 и 2 на схеме на стр. 132).



Обобщая полученные результаты, можно сказать, что перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены, в которых одна из двух алкильных групп – трифторметильная, под действием SbF_5 претерпевают скелетные превращения по двум направлениям, приводящим к раскрытию четырехчленного цикла субстрата и к расширению четырехчленного цикла в пятичленный. Продуктов расширения пентафторбензольного кольца в семичленный цикл, как в случае 1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена **56**, в изученных реакциях не обнаружено.

С учетом предполагаемого механизма расширения пентафторбензольного кольца в семичленный цикл перспективными в плане превращения в полифторбензоазулены представляются перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены с двумя одинаковыми перфторалкильными группами, например, перфтор-1,2-диизопропил-1-фенилбензоциклобутен (**414**). Однако попытки получить это соединение оказались безуспешными. Перфтор-2-изопропил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (**36**), образующийся при взаимодействии 1-изопропилбензоциклобутена **32** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (стр. 41), не реагирует с перфторпропиленом, а пентафторфенилирование

1,2-диизопропилбензоциклобутена **86** протекает по ароматическому кольцу, а не по алициклическому фрагменту (стр. 50).



ГЛАВА 6

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ БЕНЗОЦИКЛОАЛКЕНИЛЬНЫЕ И ДИАРИЛАЛКИЛЬНЫЕ КАТИОНЫ. ГЕНЕРИРОВАНИЕ, ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, СТРОЕНИЕ

6.1. Перфторированные бензоциклоалкен-1-ильные и алкилбензоцикло- алкен-1-ильные катионы

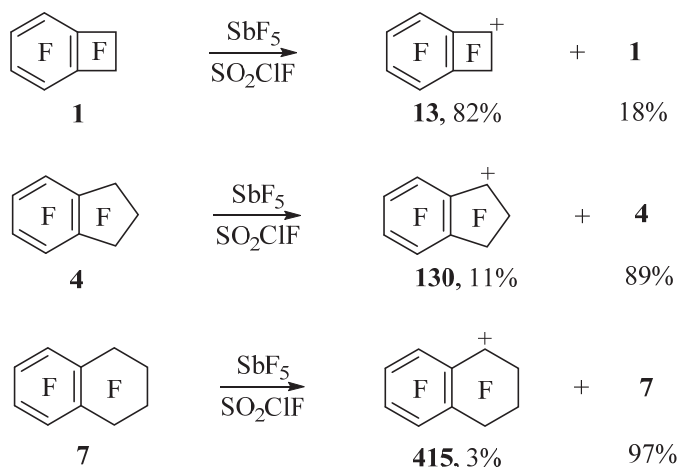
В Главе 1, посвященной пентафторфенилированию перфторированных бензоциклоалкенов и алкилбензоциклоалкенов в присутствии SbF_5 , мы предполагали образование полифторбензоциклоалкен-1-ильных катионов в качестве промежуточных частиц в этих реакциях. Представляло интерес генерировать подобные катионы в условиях наблюдения методом ЯМР, изучить их строение и относительную стабильность.

Ранее нами было показано, что при растворении бензоциклобутена **1** в пятифтористой сурьме (1:6) или в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ образуется перфторбензоциклобутен-1-ильный катион (**13**), который находится в растворе в равновесии со своим предшественником **1** (~50:50) [58, 60]. Перфторированные индан-1-ильный (**130**) и тетралин-1-ильный (**415**) катионы в количествах, достаточных для наблюдения методом ЯМР¹⁹F, в аналогичных условиях тогда получить не удалось.

В данной работе мы зафиксировали образование инданильного и тетралинильного катионов **130** и **415** из соединений **4** и **7** в большом избытке SbF_5 при использовании для записи спектров современных ЯМР-спектрометров. Так, при растворении соединений **1**, **4** и **7** в SbF_5 (20 моль на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF образуются соответствующие катионы **13**, **130** и **415** в смеси со своими предшественниками. При этом в первом случае равновесие смещено в сторону катиона **13**, во втором – в сторону предшественника **4**, а катион **415** зафиксирован в чрезвычайно малых количествах (~3%)*.

* Здесь и далее на схемах приводится соотношение соединений и катионов по спектру ЯМР¹⁹F, нормированное к 100%.

Таким образом, относительная стабильность катионов уменьшается в ряду **13**>**130**>**415** [119].



Бензоциклобутенильный катион **13**, по-видимому, обладает гомоароматическим характером (гомоциклопропенильный катион), что повышает его относительную устойчивость. При этом следует обратить внимание на возможное возрастание электроноакцепторных свойств алициклического фрагмента катиона при переходе от **13** к **130** и **415**, что должно понижать устойчивость катионов в этом ряду.

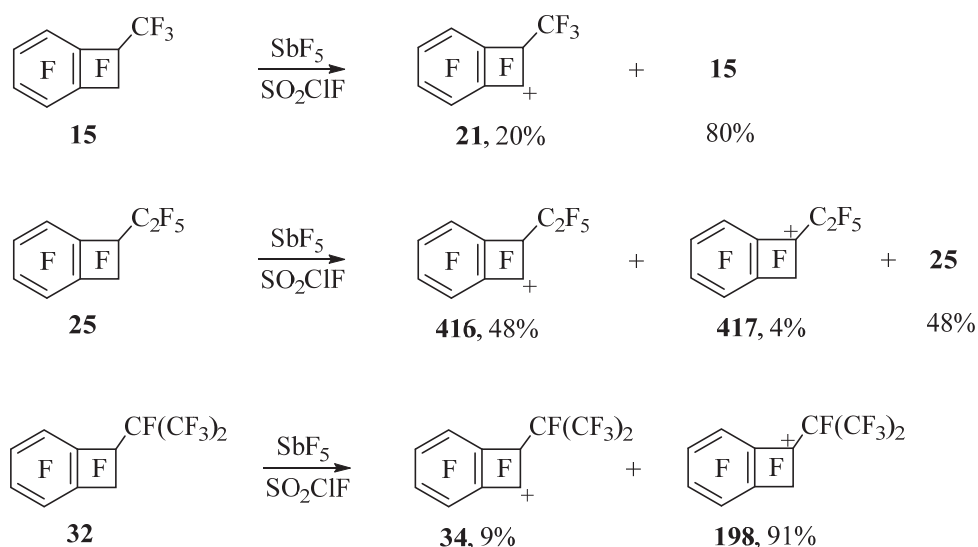
Возможность гомоароматической стабилизации рассматривалась в литературе для полиметилбензоциклобутенильных катионов [120], циклобутенильного катиона [121], его перфторированного аналога [122], а также для 2-метоксиперфторциклобутенильного катиона [123, 124].

В случае перфтор-1-алкилбензоциклобутенов возможно образование двух катионов бензильного типа – с атомом фтора или перфторалкильной группой у катионного центра. Однако ожидалось, что преимущественно будет генерироваться катион, содержащий атом фтора у катионного центра, поскольку известно, что электроноакцепторные перфторалкильные группы, находящиеся в зарядовых положениях, понижают относительную стабильность катионов по сравнению с атомом фтора.

При растворении 1-метилбензоциклобутена **15** в SbF_5 (20 моль на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF образуется перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-ильный катион (**21**), а из 1-этилбензоциклобутена **25** в тех же условиях генерируется перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**416**) наряду с

незначительным количеством перфтор-1-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**417**). При этом в первом случае равновесие сдвинуто в сторону предшественника, а во втором – бензоциклобутен **25** и катион **416** находятся в растворе примерно в равном соотношении.

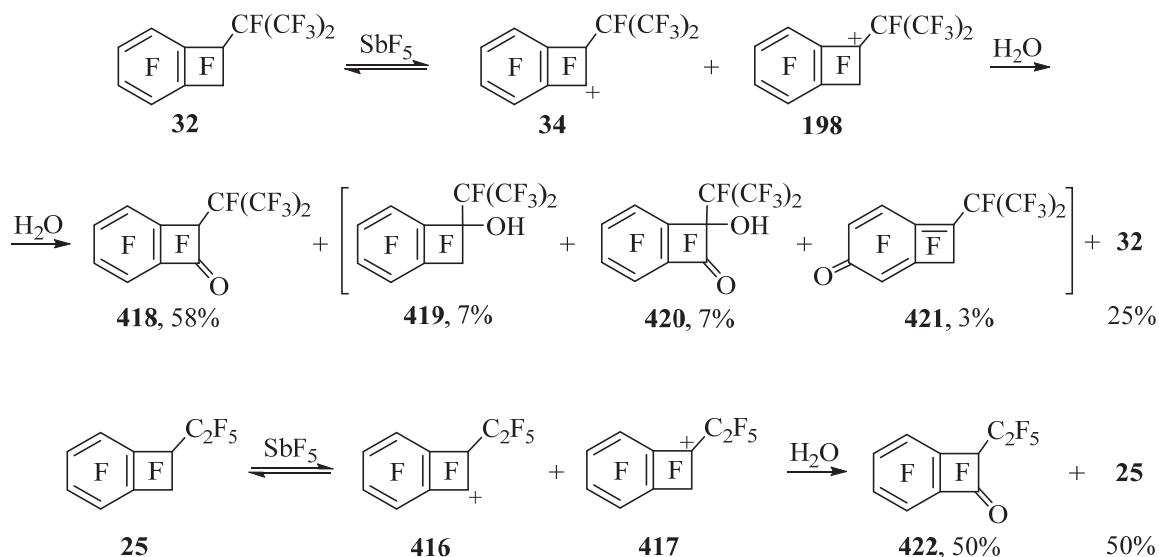
Из 1-изопропилбензоциклобутена **32** в аналогичных условиях неожиданно получается перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион (**198**) наряду с небольшим количеством перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**34**), причем смесь катионов **198** и **34** образуется в отсутствие предшественника **32**.



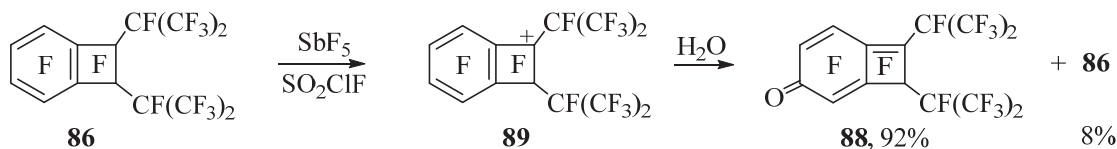
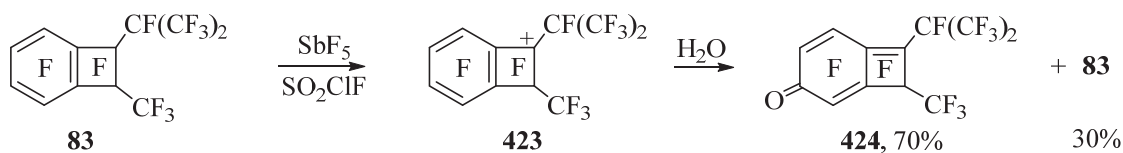
Большая относительная устойчивость катиона **198** по сравнению с **34**, по-видимому, связана, главным образом, со стерическими факторами. Действительно, электроноакцепторные свойства перфторалкильных групп CF_3 , C_2F_5 и $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ близки, а их объем в этом направлении существенно возрастает. При переходе от нейтрального предшественника к катиону стерические взаимодействия снижаются в большей степени в случае более объемных групп, что должно приводить к повышению относительной стабильности катиона.

Стерические факторы влияют и на соотношение продуктов, образующихся при гидролизе солей катионов. Так при выливании в воду раствора солей катионов **198** и **34** (91:9) в пятифтористой сурьме получается, в основном, перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-он (**418**) наряду с предшественником **32**. Реакционная смесь, по-видимому, содержит также незначительные

количества перфторированных 1-изопропилбензоциклобутен-1-ола (**419**), 2-гидрокси-2-изопропилбензоциклобутен-1-она (**420**) и 7-изопропилбицикло-[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-она (**421**). Обработка водой раствора, содержащего этилбензоциклобутен **25** и катионы **416**, **417** (48:48:4) приводит к смеси соединения **25** и перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-она (**422**) в равном соотношении.

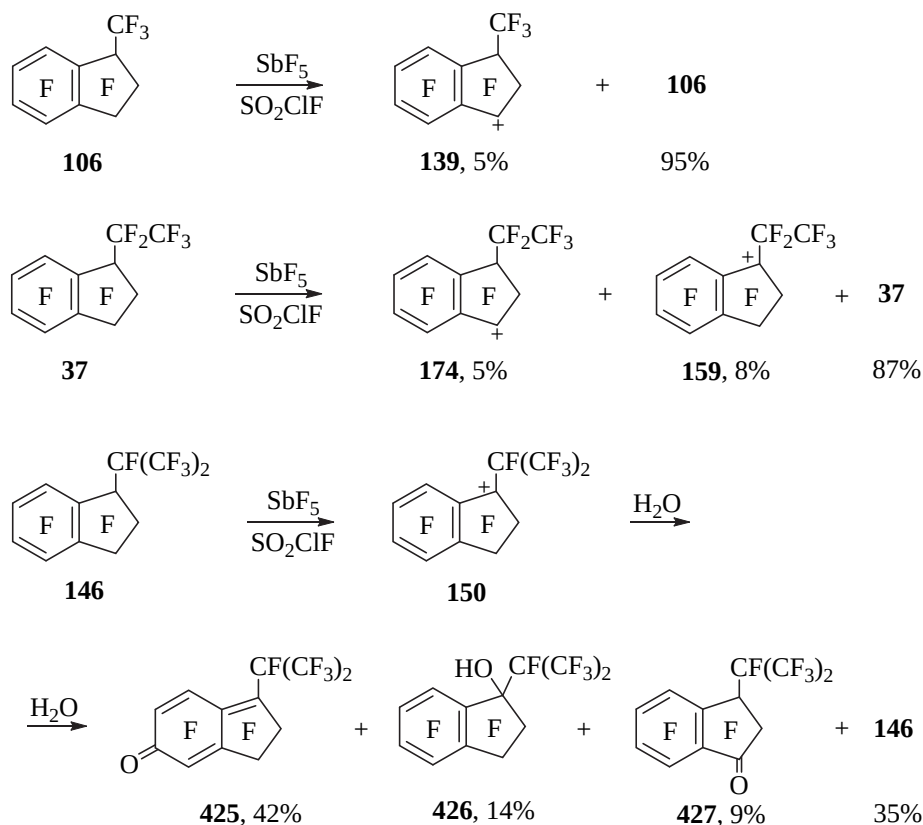


Из 1-метил-2-изопропилбензоциклобутена **83** и 1,2-диизопропилбензоциклобутена **86** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ генерированы соответствующие перфторированные 1-изопропил-2-метилбензоциклобутен-1-ильный катион (**423**) и 1,2-диизопропилбензоциклобутен-1-ильный (**89**) в отсутствие предшественников **83** и **86**. Наличие объемной перфторизопротильной группы у катионного центра и перфторалкильных заместителей в соседнем положении алицикла приводит к тому, что гидролиз солей катионов **423** и **89** протекает не по катионному центру, а по атому углерода, находящемуся в *пара*-положении к этому центру, в результате образуются перфтор-7-изопропил-8-метилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**424**) и кетон **88** соответственно.



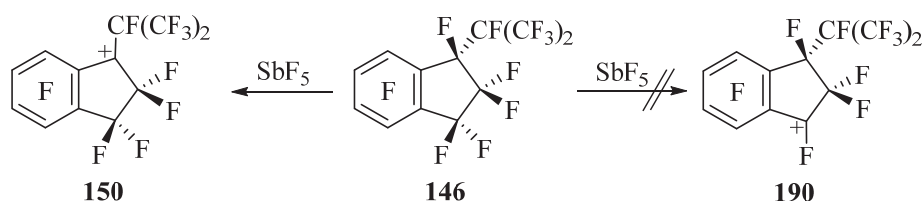
Генерирован ряд устойчивых полифторалкилinden-1-ильных катионов, содержащих у катионного центра атом фтора или перфторалкильную группу.

Так, из 1-метилендана **106** и 1-этилендана **37** в избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF зафиксировано образование лишь небольших количеств перфторированных 3-метилендана-1-ильного (**139**), 3-этилендана-1-ильного (**174**) и 1-этилендана-1-ильного (**159**) катионов. В то же время из 1-изопропилендана **146** генерирован перфтор-1-изопропилендана-1-ильный катион (**150**) в отсутствие изомерного перфтор-3-изопропилендана-1-ильного катиона (**190**) и предшественника **146**.

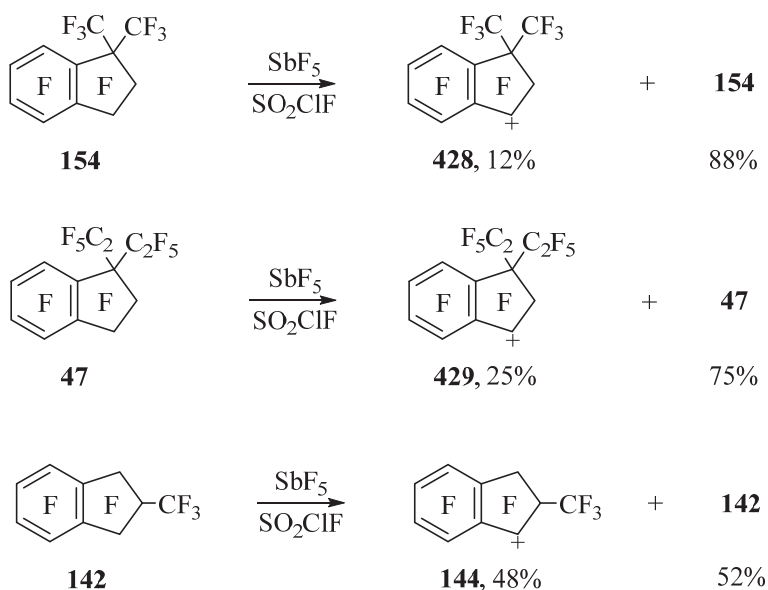


Гидролиз соли катиона **150** приводит к образованию смеси, содержащей перфтор-7-изопропилбицикло[4.3.0]нона-1,4,6-триен-3-он (**425**) наряду с перфтор-1-изопропилиндан-1-олом (**426**), перфтор-3-изопропилиндан-1-оном (**427**) и инданом **146**.

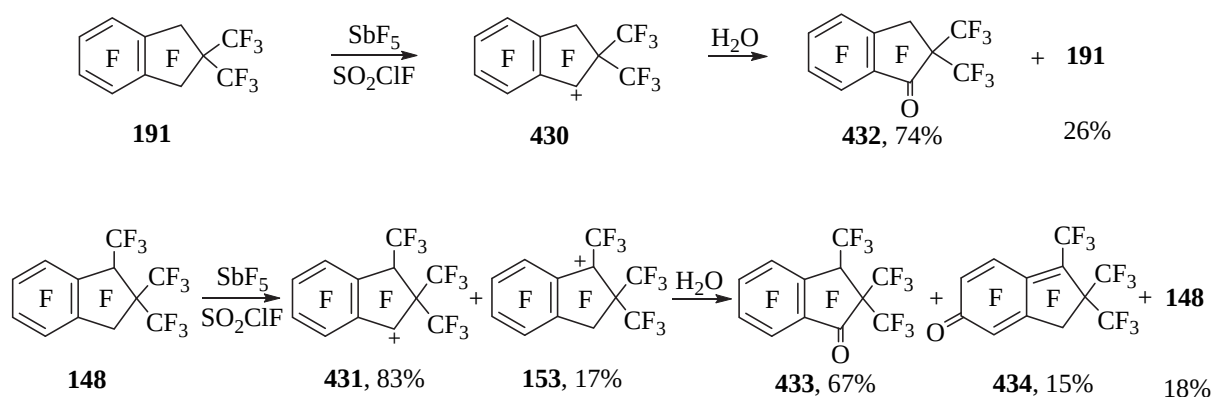
Большая относительная устойчивость катиона **150** с перфторизопропильной группой у катионного центра по сравнению с 3-изопропилиндан-1-ильным катионом **190**, по-видимому, объясняется тем, что при образовании катиона **150** из соединения **146** снимаются заслоненные 1,2-взаимодействия между двумя атомами фтора, а также между атомом фтора и объемной группой $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, что должно давать больший выигрыш в энергии, чем при снятии двух взаимодействий F–F при образовании катиона **190**.



Из 1,1-диметилиндана **154**, 1,1-диэтилиндана **47**, 2-метилиндана **142** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ образуются соответствующие перфторированные 3,3-диметилиндан-1-ильный (**428**), 3,3-диэтилиндан-1-ильный (**429**), 2-метилиндан-1-ильный (**144**) катионы в смеси со своими предшественниками.



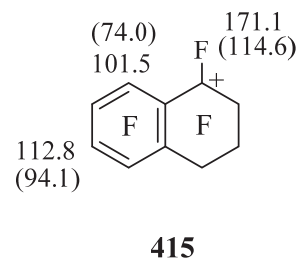
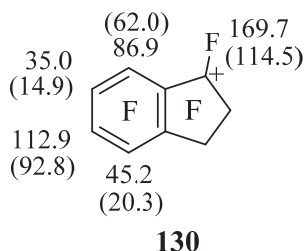
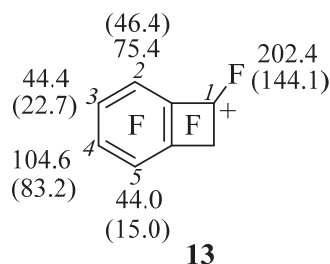
В аналогичных условиях из 2,2-диметилиндана **191** генерирован перфтор-2,2-диметилиндан-1-ильный катион (**430**) в отсутствие предшественника, а из 1,2,2-триметилиндана **148** – смесь перфторированных 2,2,3-триметилиндан-1-ильного (**431**) и 1,2,2-триметилиндан-1-ильного (**153**) катионов с преобладанием первого также в отсутствие предшественника. Гидролиз солей катионов **430**, **431** и **153** приводит к образованию перфторированных 2,2-диметилиндан-1-она (**432**), 2,2,3-триметилиндан-1-она (**433**) и 7,8,8-триметилбицикло[4.3.0]нона-1,4,6-триен-3-он (**434**) соответственно.



Строение генерированных катионов установлено на основании их спектров ЯМР ^{19}F и ^{13}C . В спектрах ЯМР ^{19}F (Табл. 1, 3, стр. 153, 156) катионов сигналы атомов F^{1-5} смещены в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами предшественников. Причем наибольшее смещение относительно предшественника ($\Delta\delta_{\text{F}}$) претерпевают сигналы атомов $\text{F}^{1,2,4}$, находящихся у карбокатионного центра и в *пара*-, *орто*-положениях к нему. Величины констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) между ядрами фтора, находящимися в резонансных (зарядовых) положениях катионов ($J_{1,2}$, $J_{1,4}$, $J_{2,4}$) возрастают по сравнению с аналогичными константами в предшественниках. Эти особенности спектров полифторбензоциклоалкен-1-ильных катионов, являющихся ионами бензильного типа, согласуются с таковыми для полифторбензильных катионов, для которых величины $\Delta\delta_{\text{F}}$ и КССВ связывают с участием атомов фтора в распределении заряда и в сопряжении [37].

В спектрах перфторбензоциклоалкенильных катионов **13**, **130** и **415** значения $\Delta\delta$ (м.д.) для атомов $F^{2,4}$ увеличиваются при переходе от бензоциклобутенильного катиона **13** к инданильному **130** и тетралинильному **415**: $83.2 < 92.8 < 94.1$ (для F^4) и $46.4 < 62.0 < 74.0$ (для F^2).

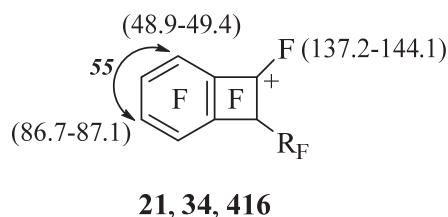
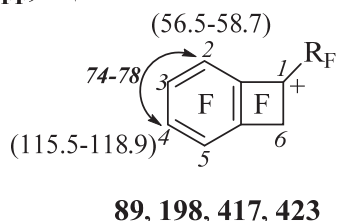
δ_F ($\Delta\delta_F$), м.д.



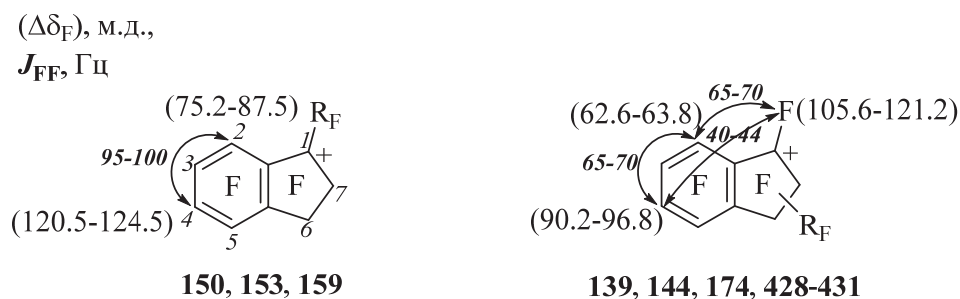
В ряду перфторалкилбензоциклобутенильных катионов обнаружены следующие закономерности (Табл. 1, стр. 153). В спектрах катионов **89**, **198**, **417** и **423**, содержащих перфторалкильную группу у катионного центра, величины $\Delta\delta$ для атомов $F^{2,4}$ и константа $J_{2,4}$ заметно больше, чем значения аналогичных параметров в катионах **21**, **34**, **416** с атомом фтора у катионного центра, что свидетельствует о большем участии ароматических атомов фтора в распределении заряда в катионах первой группы.

$(\Delta\delta_F)$, м.д.,

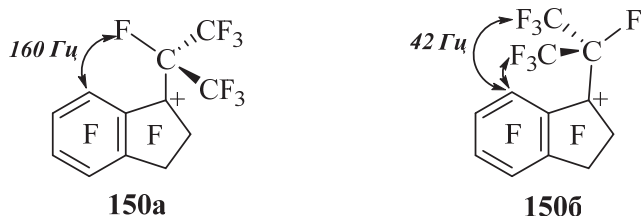
J_{FF} , Гц



Подобное увеличение $\Delta\delta(F^{2,4})$ и $J_{2,4}$ наблюдается в перфтор-1-алкилиндан-1-ильных катионах **150**, **153**, **159** по сравнению с катионами **139**, **144**, **174**, **428-431**, содержащими атом фтора у катионного центра (Табл. 3, стр. 156). Кроме того, для последней группы катионов характерны также большие значения констант $J_{1,2}$ (65-70 Гц) и $J_{1,4}$ (40-44 Гц).

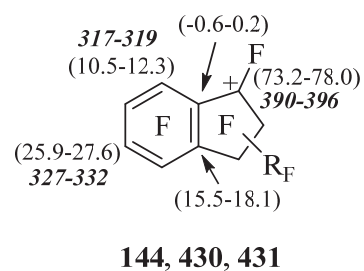
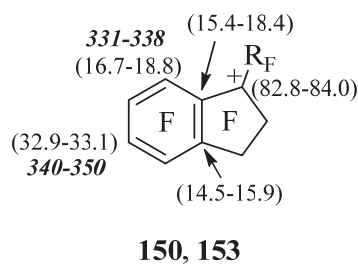
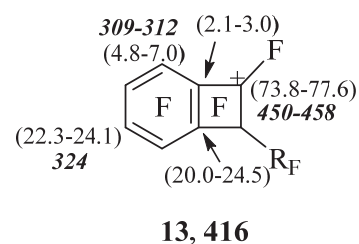
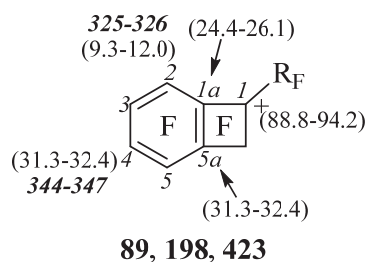


В спектре ЯМР ^{19}F изопропилинданильного катиона **150** имеется два набора сигналов, относящихся к двум конформационным изомерам **а** и **б**. Химические сдвиги соответствующих сигналов конформеров близки, а интенсивность отличается в два раза (**а**>**б**). Сигналы атомов F^{1a} и F^2 конформера **150а** имеют большую константу $J_{1a,2}$ 160 Гц, что свидетельствует о близком расположении этих атомов в пространстве. В конформере **150б** $J_{1a,2} < 5$ Гц, а константа между атомом F^2 и CF_3 -группами $J_{1\beta,2}$ 42 Гц. В литературе известны примеры наблюдения методом ЯМР ^{19}F конформационных изомеров полифтораренов, содержащих перфторизопропильную группу у sp^2 -гибридизованного атома углерода [90, 125].



В спектрах ЯМР ^{13}C полифторбензоциклобутенильных и полифторинданильных катионов (Табл. 5, 7, стр. 160, 164) выявляются закономерности, подобные наблюдаемым в спектрах ЯМР ^{19}F : это смещение сигналов атомов $\text{C}^{1-5,5a}$ в слабое поле и увеличение констант $^1J_{\text{CF}}$ для атомов C^{1-5} по сравнению с предшественниками. Наибольшее смещение претерпевают сигналы атомов, находящихся в зарядовых положениях, а значения $^1J_{\text{CF}}$ уменьшаются в ряду: $^1J(\text{C}^1, \text{F}^1) > ^1J(\text{C}^4, \text{F}^4) \geq ^1J(\text{C}^2, \text{F}^2) > ^1J(\text{C}^3, \text{F}^3) \approx ^1J(\text{C}^5, \text{F}^5)$.

$(\Delta\delta_C)$, м.д.,
 $^1J_{CF}$, Гц

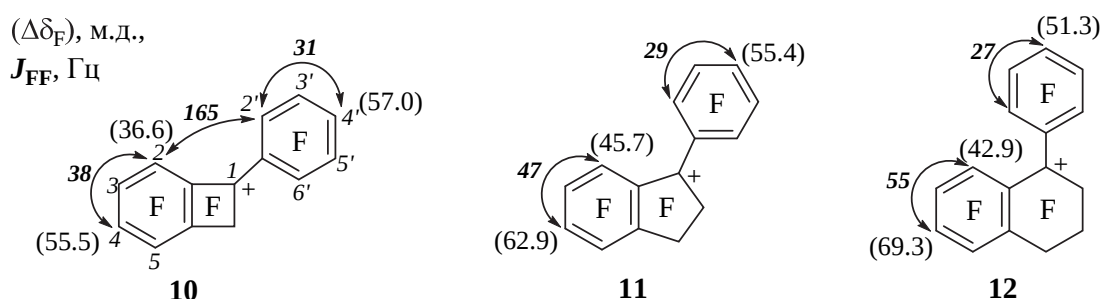


6.2. Перфторированные фенил- и алкилфенилбензоциклоалкен-1-ильные катионы

В отличие от перфторбензоциклоалкен-1-ильных катионов **13**, **130** и **415**, перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильные катионы **10**, **11** и **12**, генерированные нами из соответствующих фенилбензоциклоалкенов **2**, **5** и **8** в системе SbF_5-SO_2ClF (стр. 36), оказались достаточно устойчивыми, и в избытке SbF_5 равновесие между катионом и предшественником полностью сдвинуто в сторону катиона. Повышенная относительная устойчивость перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов по сравнению с перфторбензоциклоалкен-1-ильными, по-видимому, обусловлена дополнительной стабилизацией, связанной с участием пентафторфенильной группы в распределении положительного заряда.

В спектрах ЯМР ^{19}F 1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов **10**, **11** и **12** (Табл. 9, стр. 167) при переходе от бензоциклобутенильного катиона **10** к инданильному **11** и тетралинильному **12** величины $\Delta\delta(F^4)$ и $J_{2,4}$ возрастают, а $\Delta\delta(F^{4'})$ и $J_{4',2'(6')}$ — уменьшаются. Это свидетельствует об уменьшении участия пентафторфенильной группы в делокализации заряда, что может быть связано с увеличением угла поворота пентафторфенильной группы относительно плоскости иона в ряду **10**<**11**<**12** (это согласуется также с квантово-химическими

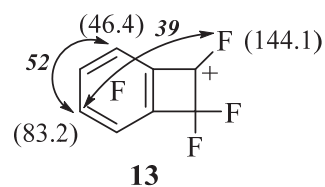
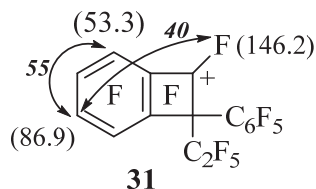
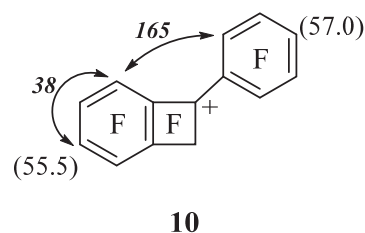
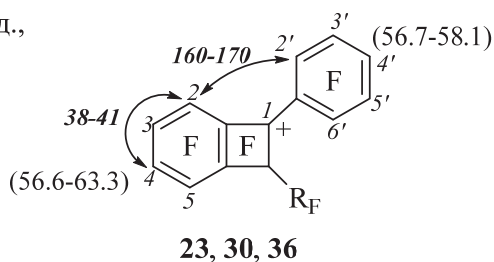
расчетами, см. стр. 54). Кроме того, в отличие от катионов **11** и **12**, в спектре ЯМР¹⁹F катиона **10** атомы F^{2'} и F^{6'} дают два сигнала, то есть являются неэквивалентными. При этом большая по величине константа $J_{2,2'}$, 165 Гц ($J_{2,6'} < 5$ Гц) свидетельствует о пространственной близости взаимодействующих ядер или, другими словами, о малом угле поворота C₆F₅-группы в катионе **10**. Следует отметить, что значения $\Delta\delta$ для атомов F², F^{2'} и F^{6'} (из-за изменения ближайшего окружения этих атомов при переходе от нейтральных соединений к катионам) не могут служить такой же характеристикой распределения заряда в этих ионах, какой являются значения $\Delta\delta$ для атомов F⁴ и F^{4'}.



Алкилфенилбензоциклобутенильные катионы **23**, **30**, **31** и **36**, содержащие перфторалкильную группу наряду с пentaфторфенильной в четырехчленном цикле, были генерированы из индивидуальных предшественников **16** (стр. 39), **26**, **28** (стр. 40-41) и в реакции алкилбензоциклобутена **32** с C₆F₅H (стр. 41).

В спектрах ЯМР¹⁹F катионов **23**, **30** и **36** с пentaфторфенильной группой у катионного центра (Табл. 9, стр. 167) величины $\Delta\delta(F^4)$, $\Delta\delta(F^{4'})$, $J_{2,4}$ и $J_{2,2'}$ близки к значениям аналогичных параметров для катиона **10**, а спектр ЯМР¹⁹F катиона **31** с атомом фтора у катионного центра (Табл. 10, стр. 170) аналогичен спектру катиона **13**.

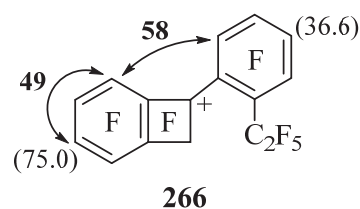
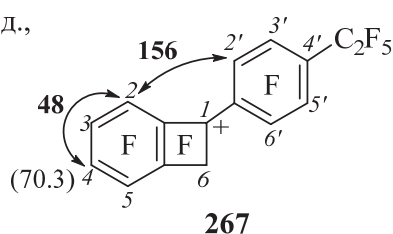
$(\Delta\delta)$, м.д.,
 J_{FF} , Гц



1-Арилбензоциклобутен-1-ильные катионы **266** и **267**, содержащие перфторэтильную группу в арильном фрагменте, генерированы из соответствующих арилбензоциклобутенов **161** и **242** (стр. 91).

В спектрах ЯМР¹⁹F катионов **266** и **267** (Табл. 9, стр. 167) величины $\Delta\delta(F^4)$ и $J_{2,4}$ заметно возрастают по сравнению со значениями этих параметров для 1-фенилбензоциклобутен-1-ильных катионов **10**, **23**, **30** и **36**, что свидетельствует об увеличении заряда в тетрафторфениленовой части катионов **266**, **267** и уменьшении участия этилфенильной группы в распределении заряда. Уменьшение константы $J_{2,2'}$ в катионе **266** (58 Гц) по сравнению с катионами **10** и **267** (165 и 156 Гц), по-видимому, связано с удалением атомов F² и F^{2'} друг от друга в результате увеличения угла поворота *орто*-этилфенильного кольца (относительно плоскости катионного центра и связанных с ним атомов) по сравнению с фенильной группой в катионе **10** или *пара*-этилфенильной – в катионе **267**.

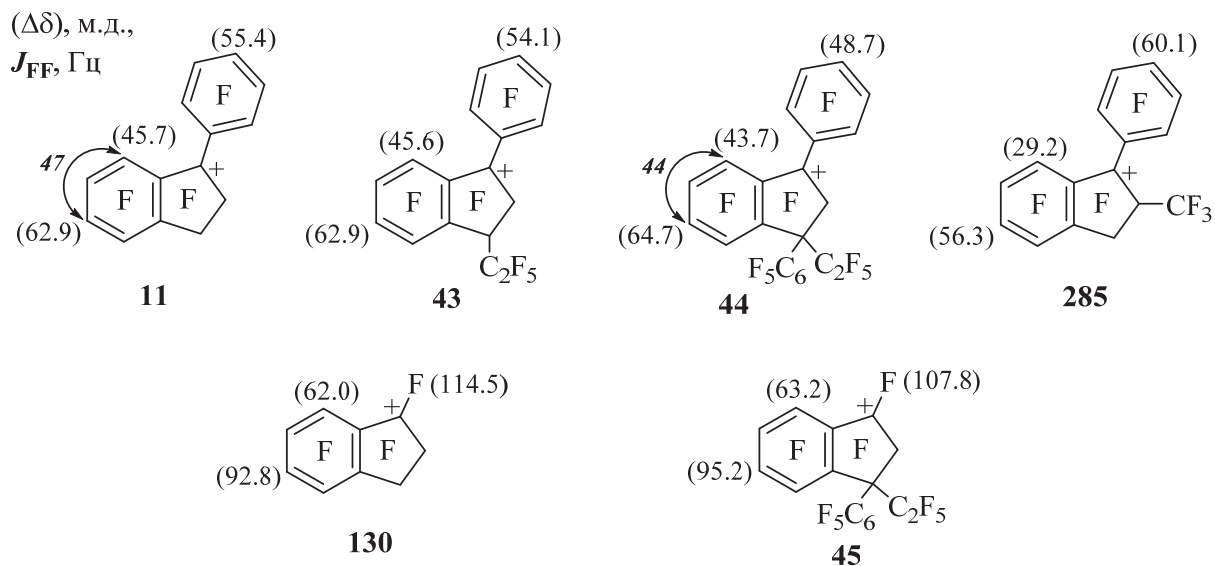
$(\Delta\delta)$, м.д.,
 J_{FF} , Гц



Алкилфенилинданильные катионы **43**, **44**, **45** и **285**, содержащие перфторалкильную группу наряду с пentaфторфенильной в пятичленном цикле,

были генерированы из соответствующих инданов **41**, **42**, **40** (стр. 43) и **276** (стр. 95).

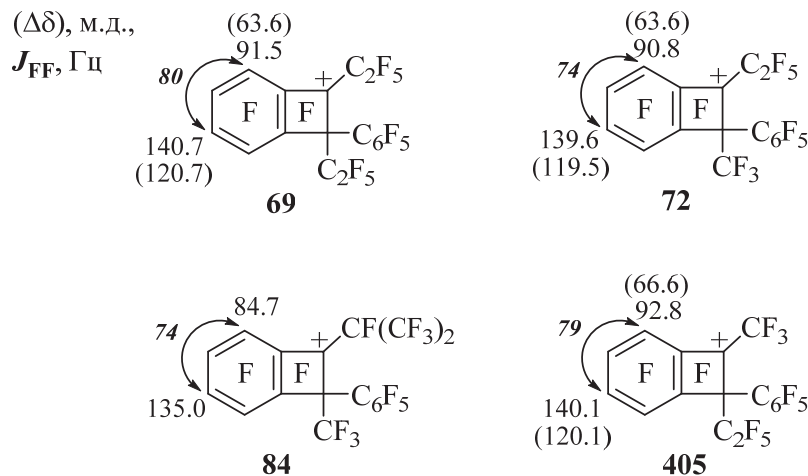
Закономерности, наблюдаемые в спектрах ЯМР¹⁹F 1-фенилиндан-1-ильных катионов **43**, **44** и **285** (Табл. 9, стр. 167) аналогичны рассмотренным выше для катиона **11**, а спектр ЯМР¹⁹F инданильного катиона **45** с атомом фтора у катионного центра (Табл. 10, стр. 170) подобен спектру перфториндан-1-ильного катиона (**130**).



Следует отметить, что катион **45** находится в растворе SbF₅ в отсутствие предшественника (стр. 43), тогда как в случае катиона **130** равновесие между ним и инданом **4** сдвинуто в сторону предшественника (стр. 137). Бóльшая устойчивость катиона **45** по сравнению с ионом **130**, по-видимому, обусловлена тем, что при его образовании снимаются неблагоприятные заслоненные взаимодействия между объемными перфторэтильной и пentaфторфенильной группами и атомами фтора в пятичленном цикле.

Диалкилфенилбензоциклобутенильные катионы **69**, **405**, **72** и **84** с перфторалкильной группой у катионного центра были генерированы из соответствующих предшественников **56** (стр. 47), **82** (стр. 132-133) и в реакциях бензоциклобутенов **71** и **83** с C₆F₅H (стр. 48, 50). Устранение заслоненных взаимодействий между объемными группами в алициклическом фрагменте, по-видимому, является фактором, способствующим образованию этих

устойчивых катионов, несмотря на то, что они содержат у карбокатионного центра электроноакцепторную перфторалкильную группу.



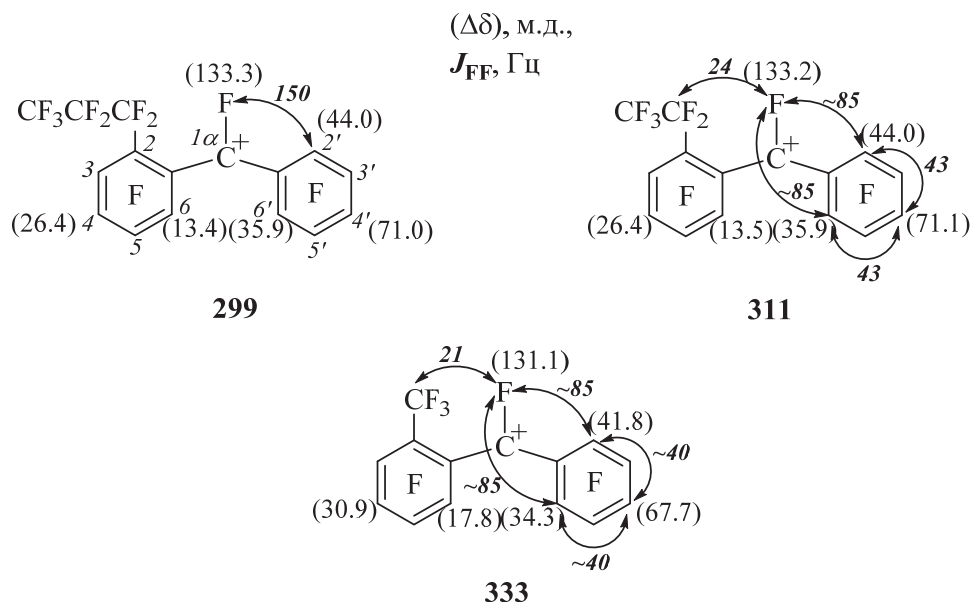
В спектрах ЯМР ^{19}F катионов **69**, **72**, **84** и **405** (Табл. 10, стр. 170) обращает на себя внимание существенное увеличение значений δ , $\Delta\delta$ и J_{FF} для атомов фтора в резонансных положениях по сравнению с величинами этих параметров для катионов **10** (стр. 146) и **13** (стр. 143). Это связано с возрастанием положительного заряда в тетрафторфениленовой части катионов **69**, **72**, **84** и **405** по сравнению с ионами **10** и **13**, в которых в распределении заряда участвуют также атом F или группа C_6F_5 , находящиеся у катионного центра.

6.3. Перфтордиарилалкильные катионы

В рамках настоящей работы был получен ряд перфторированных диарилалкильных катионов. Ионы **268**, **269**, **299**, **311** и **333** генерированы из индивидуальных предшественников **245**, **249** (стр. 91), **298**, **310** и **318** (стр. 111) в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$, а катионы **284**, **370**, **394** и **410** зафиксированы в условиях реакций бензоциклобутенов **28** (стр. 93-94), **56** (стр. 124-125) и бензоциклобутенильных катионов **72** (стр. 130-131), **84** (стр. 133-134) с пятифтористой сурьмой.

Основные закономерности, наблюдаемые в спектрах ЯМР ^{19}F названных катионов (Табл. 11, стр. 172), аналогичны выявленным ранее для известных в литературе полифтордиариламетильных катионов [38], изображенных на схеме на стр. 22.

В катионах **299**, **311** и **333** величины $\Delta\delta$ для атомов $F^{2'}$, $F^{4'}$, $F^{6'}$ пентафторфенильной группы значительно превышают $\Delta\delta$ для атомов F^4 , F^6 алкилфенильного фрагмента, что свидетельствует о существенно большем вкладе пентафторфенильной группы в делокализацию положительного заряда.



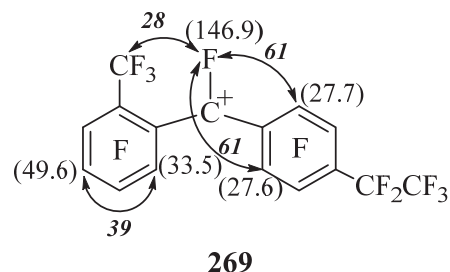
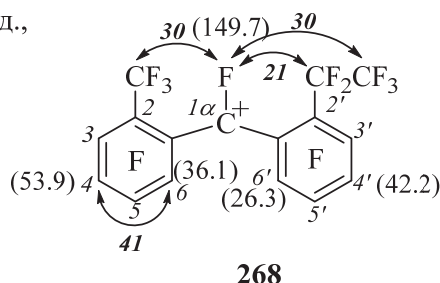
В спектре ЯМР ^{19}F катиона **333**, записанном при 25°C, атомы $F^{2'}$ и $F^{6'}$ пентафторфенильной группы дают один уширенный сигнал при 60.2 м.д. При снижении температуры до -30°C эти атомы становятся неэквивалентными из-за затрудненного вращения C_6F_5 -группы, и в спектре появляются два сигнала при 64.0 и 56.5 м.д.

В спектрах ЯМР ^{19}F катиона **299** и **311** при 25°C, атомы $F^{2'}$ и $F^{6'}$ пентафторфенильных групп не видны, а сигналы дифторметиленовых фрагментов групп CF_2CF_3 и $CF_2CF_2CF_3$ заметно уширены. При понижении температуры до -10°C для катиона **311** и -30°C для катиона **299** в спектрах появляется по два сигнала атомов $F^{2'}$ и $F^{6'}$, кроме того, атомы фтора дифторметиленовых групп становятся неэквивалентными и проявляются в виде AB -систем с J_{AB} 290-300 Гц.

Катионы **268** и **269** содержат электроноакцепторные перфторалкильные группы в обоих арильных фрагментах, в результате увеличивается доля положительного заряда на атоме F^a в этих катионах (по сравнению с катионами **299**, **311**, **333**) и величина $\Delta\delta$ (F^a) возрастает. В катионе **268** величины $\Delta\delta$ для атомов F^4 , F^6 и $J_{4,6}$ больше, чем значения этих параметров для катиона **269**. Это указывает на то, что в метилфенильном фрагменте иона **268** доля

положительного заряда больше по сравнению с ионом **269**. Более того, бóльшие величины $\Delta\delta$ для атомов F^4 , F^6 и $J_{4,6}$ по сравнению с $\Delta\delta$ для атомов $F^{4'}$, $F^{6'}$ и $J_{4',6'}$ в катионе **268** свидетельствуют о большем участии метилфенильного фрагмента в делокализации положительного заряда по сравнению с этилфенильной группой.

$(\Delta\delta)$, м.д.,
 J_{FF} , Гц



Небольшие значения $J_{6,6'}$ в катионах **269** (10 Гц) и **268** (<5 Гц) указывают на то, что алкилфенильные фрагменты отклонены от плоскости, в которой расположены катионный центр и связанные с ним атомы. Константы спин-спинового взаимодействия (через пространство) между атомом F^α и атомами фтора перфторалкильных групп в катионах **268** и **269** составляют 20-30 Гц. Это означает, что алкилфенильные фрагменты повернуты алкильными группами к атому F^α .

В диарилалкильных катионах **284**, **370**, **394** и **410**, содержащих перфторалкильные группы у катионного центра и в *орто*-положении арильного фрагмента, положительный заряд, по-видимому, сосредоточен, в основном, в пентафторфенильной группе, что приводит к значительному увеличению значений δ ($F^{4'}$, $F^{2'}$, $F^{6'}$) и $J_{4',2'(6')}$ по сравнению с катионами **299**, **311**, **333** (стр. 150). Атомы $F^{2'}$ и $F^{6'}$ пентафторфенильной группы в катионах **284**, **370**, **394** и **410** неэквивалентны, причем атом $F^{2'}$ имеет большую по величине константу J_{FF} на фторах алкильной группы в α -положении, — все это свидетельствует о затрудненном вращении пентафторфенильной группы относительно плоскости катионного центра и связанных с ним атомов.

δ , м.д.,
 J_{FF} , Гц

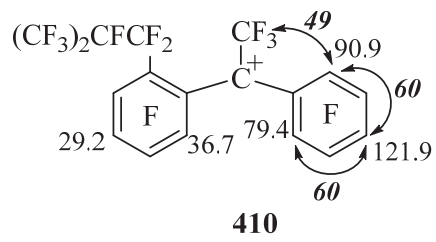
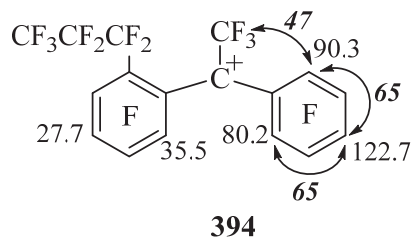
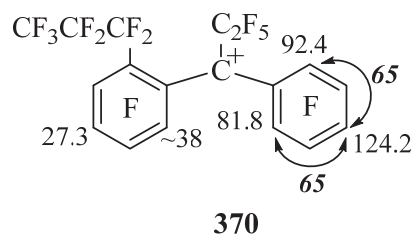
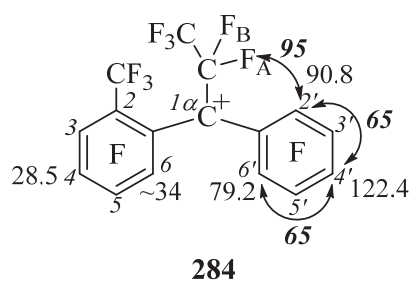
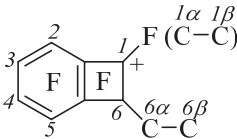


Таблица 1

Спектры ЯМР¹⁹F полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов^а.



Ка- тион	$\delta_F(\Delta\delta^6)$, м.д.										J_{FF} , Гц	
	1	1 α	1 β	2	3	4	5	6	6 α	6 β	$J_{1,4}$	$J_{2,4}$
13^В	202.4 (144.1)			75.4 (46.4)	44.4 (22.7) или 44.0 (22.3)	104.6 (83.2)	44.0 (15.0) или 44.4 (15.4)	87.2 (28.9)			39	52
21^Г	201.6 (139.6)			78.1 (48.9)	44.1 (22.3) или 43.3 (21.5)	109.0 (87.0)	44.1 (15.3) или 43.3 (14.5)	26.9 (27.4)	89.9 (4.5)			
34^Д	200.9 (137.2)			77.4 (49.4)	45.7 (23.4) или 44.4 (22.1)	108.6 (86.7)	45.7 (13.4) или 44.4 (12.1)	35.7 (25.4)	-9.8 (10.9)	90.8, 90.4		55
89		-13.7 (6.9)	94.6, 92.6	89.1 (58.7)	47.5 ^е (25.0)	139.7 (117.2)	48.2 ^е (17.8)	49.1 ^е (34.3)	-14.3 (6.3)	92.3, 92.2		77
198^Д		-12.7 (8.0)	93.2	88.8 (56.5)	47.3 (25.4) или 46.2 (24.3)	137.8 (115.5)	47.3 (19.3) или 46.2 (18.2)	94.7 (31.0)				75
416^Ж	201.4 (137.7)			78.1 (49.4)	44.2 (22.2)	109.2 (87.1)	44.2 (13.9)	30.8 (28.6)	46.4 и 44.9 ³	82.8	37	55
417^Ж		49.6 (8.9)	83.2	88.6 (58.3)	48.2 (26.1) или 46.3 (24.2)	140.6 (118.6)	48.2 (19.5) или 46.3 (17.6)	93.9 (30.2)				74
423		-13.7 (5.6)	93.4	90.2 (58.6)	46.5 (24.5) или 46.3 (24.3)	141.6 (118.9)	46.5 (19.1) или 46.3 (18.9)	37.3 (31.2)	89.5			78

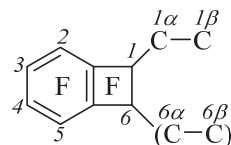
Таблица 1 (продолжение)

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры катионов записывали на приборе Bruker AV-400.

^b Изменение химического сдвига сигнала по сравнению с аналогичным сигналом предшественника. ^{в,г,д,ж} Спектр записывали ^в при 0°C для смеси катиона **13** с предшественником **1** (82:18), ^г для смеси катиона **21** с предшественником **15** (20:80), ^д для смеси катионов **34** и **198** (9:91), ^ж для смеси катионов **416**, **417** и предшественника **25** (48:4:48). ^е Сигналы можно поменять местами. ^з Компоненты АВ-системы, J_{AB} 293 Гц.

Таблица 2

Спектры ЯМР¹⁹F полифторбензоциклобутенов – предшественников полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов^а.



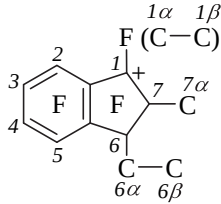
Соединение	δ_F , м.д.									
	1	1 α	1 β	2	3	4	5	6	6 α	6 β
1	58.3			29.0	21.7	21.7	29.0	58.3		
15	-0.5	85.4		28.8	22.0	21.8	29.2	63.1 и 60.9 ^б		
25	2.2	42.3 и 39.1 ^б	80.9	30.3	22.1	22.1	28.7	65.1 и 62.2 ^г		
32	10.3	-20.7	89.7, 86.9	32.3	21.9	22.3	28.0	67.9 и 63.7 ^д		
83	8.9	-19.3	90.2, 87.3	31.6	22.0	22.7	27.4	6.1	85.9	
86	14.8	-20.6	90.5, 88.9	30.4	22.5	22.5	30.4	14.8	-20.6	90.5, 88.9

^а Нумерация атомов соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектры растворов соединений в CDCl₃ записывали на приборе Bruker AV-400 (все соединения были описаны нами ранее, однако их спектры ЯМР¹⁹F приведены в разных растворителях).

^{б-д} Компоненты АВ-систем: ^б J_{AB} 209, ^в J_{AB} 295, ^г J_{AB} 207, ^д J_{AB} 206 Гц.

Таблица 3

Спектры ЯМР¹⁹F полифториндан-1-ильных катионов^a.



Катион	$\delta_F(\Delta\delta^6)$, м.д.										
	1	1 α	1 β	2	3	4	5	6	6 α {6 β }	7	7 α
130^B	169.7 (114.5)			86.9 (62.0)	35.0 (14.9)	112.9 (92.8)	45.2 (20.3)	58.2 (3.0)		49.8 (17.9)	
139^Г	169.1 (114.1)					114.7 (94.5)					
144^Д	182.4 (121.2)			87.1 (62.6)	35.8 (15.4)	113.7 (93.3)	45.6 (21.1)	64.2 и 60.8 ^e		-6.1 (12.3)	92.7 (3.8)
150a^Ж		-2.9 (10.9)	94.1	120.1 (87.5)	38.1 (17.9)	140.7 (120.5)	47.5 (21.4)	57.9 (0.1)		63.0 (20.6)	
150б^Ж		-10.2 (3.6)	95.0	107.8 (75.2)	38.1 (17.9)	141.8 (121.6)	47.9 (23.6)	57.7 (-0.1)		62.9 (20.5)	
153^З		105.1 (18.2)		108.8 (81.6)	36.8 (16.9)	140.7 (121.2)	48.5 (25.2)	64.1 (-7.9)			103.7 (1.8, 1.0)
159^И				111.3 (80.8)		144.8 (124.5)					
174^И	168.4 (112.0)			89.0 (64.3)		114.2 (94.3)					

Таблица 3 (продолжение)

Катион	$\delta_F(\Delta\delta^6)$, м.д.										
	<i>1</i>	<i>1α</i>	<i>1β</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>6α {6β}</i>	<i>7</i>	<i>7α</i>
428^к	165.3 (109.1)			91.3 (66.7)	34.0 (15.6)	115.8 (95.8)	42.2 (12.3)		100.7 (4.0)	55.2 (11.9)	
429^л	163.5 (105.6)			92.0 (67.9)	34.5 (15.6)	116.7 (96.8)	57.0 (22.5)		62.7 и 62.1 ^м {87.4}	59.8 (9.1)	
430	192.4 (120.4)			87.5 (63.8)	35.1 (14.9)	111.5 (91.3)	45.7 (22.0)	66.0 (-6.0)			103.9 (3.4)
431^з	189.7 (117.7)			87.0 (63.7)	34.7 (15.2)	110.1 (90.2)	47.1 (19.9)	-3.9 (2.4)	92.9 (6.0)		105.4, 104.9
Катион	J_{FF} , Гц										
	$J_{1,2}$	$J_{1,4}$	$J_{1,5}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	другие		
144	68	40	20	16	68	20		20	$J_{1,7}$ 40		
150a					100	24		2	$J_{1\alpha,2}$ 160, $J_{1\beta,7}$ 14		
150б					95	22		22	$J_{1\alpha,7}$ 37, $J_{1\beta,2}$ 42		
153				15	95	22	10	24	$J_{1\alpha,2}$ 28, $J_{1\alpha,7\alpha}$ 8, $J_{5,6}$ 10		
159					97	23		23			
174	65				65						

Таблица 3 (продолжение)

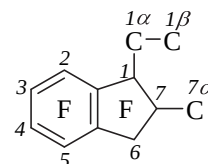
Катион	J_{FF} , Гц								
	$J_{1,2}$	$J_{1,4}$	$J_{1,5}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	другие
428	68	44	22	18	68	18	13	20	$J_{1,7}$ 22
429	70	42	23	19	70	21	13	21	$J_{1,7}$ 21
430	69	40	22	18	69	20	12	21	$J_{5,6}$ 9, $J_{6,7\alpha}$ 11
431	66	40	17	18	66	20	13	22	$J_{5,6\alpha}$ 16

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры катионов записывали на приборе Bruker AV-400.

^b Изменение химического сдвига сигнала по сравнению с аналогичным сигналом предшественника. ^b Спектр записан для смеси катиона **130** с предшественником **4** (11:89). ^r Спектр записан для смеси катиона **139** с предшественником **135** (5:95), из-за низкой концентрации катиона идентифицированы только сигналы $F^{1,4}$. ^d Спектр записан для смеси катиона **144** с предшественником **142** (48:52). ^e Компоненты АВ-системы, J_{AB} 282. ^ж Смесь конформеров **150a** и **150b** в соотношении 67:33. ³ Спектр записан для смеси катионов **153** и **431** (17:83). ⁿ Спектр записан для смеси катионов **159**, **174** и предшественника **37** (8:5:87), из-за низкой концентрации катионов идентифицированы только сигналы $F^{2,4}$ для катиона **159** и $F^{1,2,4}$ для катиона **174**. ^к Спектр записан для смеси катиона **428** с предшественником **154** (12:88). ^л Спектр записан для смеси катиона **429** с предшественником **47** (25:75). ^м Компоненты АВ-системы. J_{AB} 295 Гц.

Таблица 4

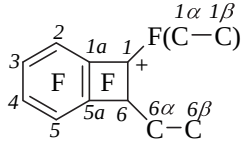
Спектры ЯМР¹⁹F полифторинданов – предшественников
полифториндан-1-ильных катионов^а.



Соединение	δ_F , м.д.									
	1	1 α	1 β	2	3	4	5	6	7	7 α
37	-8.3	45.3 и 42.7 ^б	82.5	30.5	19.9	20.3	24.7	59.7 и 53.1 ^в	40.7 и 36.1 ^г	
47		58.1	85.6	34.5	19.9	18.9	24.1	57.9	50.7	
135	-8.6	86.3		28.7	20.2	20.2	24.8	56.8 и 53.1 ^в	38.4 и 33.8 ^д	
142	65.0 и 57.3 ^е			24.5	20.4	20.4	24.5	65.0 и 57.3 ^е	-18.4	88.9
146	4.1	-13.8	91.5, 90.8	32.6	20.2	20.2	24.3	58.5 и 57.1 ^в	43.1 и 41.6 ^ж	
148	-6.3	86.9		27.2	19.9	19.5	23.3	77.5 и 66.5 ^з		102.7, 101.9
154		96.7		29.9	20.0	18.4	24.6	56.2	43.3	
191	72.0			23.7	20.2	20.2	23.7	72.0		100.5

^а Нумерация атомов соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектры растворов соединений в CDCl₃ записывали на приборах Bruker AV-300, AV-400 (все соединения были описаны нами ранее, однако их спектры ЯМР¹⁹F приведены в разных растворителях). ^{б-з} Компоненты АВ-систем: ^б J_{AB} 298, ^в J_{AB} 263, ^г J_{AB} 247, ^д J_{AB} 250, ^е J_{AB} 274, ^ж J_{AB} 252, ^з J_{AB} 272 Гц.

Таблица 5

Спектры ЯМР¹³С полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов^а.

Катион	$\delta_C(\Delta\delta^b)$, м.д., J_{CF} , Гц											
	1	1 α	1 β	1 α	2	3	4	5	5 α	6	6 α	6 β
13^в	194.4 (77.6) д.т, 1J 458, 2J 32			125.1 (3.0) к, J 12	147.0 (5.5) д, 1J 312	149.1 (3.5) д.т, 1J 288, 2J 12	167.9 (22.3) д, 1J 324	141.7 (0.2) д.т, 1J 283, J 10	147.5 (25.4) к, J 32	115.4 т.д, 1J 295, J 23		
89	185.1 (88.5) м	92.5 (1.1) д.септ, 1J 222, 2J 36	117.6 (-2.0) к.д, 1J 290, 2J 26	141.7 (24.7) м	153.4 (10.5) д.д.д, 1J 325, 2J 11, 3J 11	150.1 (4.2) д.д.д, 1J 295, 2J 10, 10	177.8 (31.9) д.д.д.д., 1J 344, 2J 10, 10, 3J 10	142.3 (-0.6) д.д, 1J 295, 2J 7	134.9 (17.9) м	97.8 (1.2) д.д, 1J 264, 2J 28	91.2 (-0.2) д.д.септ, 1J 222, 2J 35, 35	117.6 (-2.0) к.д, 1J 290, 2J 26
198	192.3 (94.2) м	91.1 (2.0) д.септ, 1J 223, 2J 37	117.1 (-2.7) к.д, 1J 291, 2J 26	142.1 (24.4) м	152.9 (9.3 или 12.0) д.д.д, 1J 326, 2J 12, 3J 12	149.7 (3.8) д.д.д, 1J 295, 2J 11, 11	177.2 (31.3) д.д.д.д, 1J 344, 2J 13, 13, 3J 13	141.0 (-2.6 или 0.1) д.д, 1J 292, 2J 8	146.5 (23.1) т.д.д, 2J 31, 13, 3J 13	112.3 (-2.3) т.д, 1J 297, 3J 8		

Таблица 5 (продолжение)

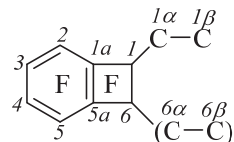
Катион	$\delta_C(\Delta\delta^6)$, м.д., J_{CF} , Гц											
	1	1 α	1 β	1 a	2	3	4	5	5 a	6	6 α	6 β
416	187.8 (73.8) д, 1J 450			125.4 (2.1) м	148.1 (4.8 или 7.0) д, 1J 309	149.7 (3.9 или 3.8) д, 1J 290	169.9 (24.1 или 24.0) д, 1J 324	143.6 (0.3 или 2.5) д, 1J 288	137.4 (20.0) м	99.8 (1.6) д, 1J 260	107.5 (-2.5) т, 1J 260	116.1 (-1.9) к.т, 1J 286, 2J 33
423	185.6 (90.4) м	91.9 (2.6) д.септ, 1J 221, 2J 37	117.4 (-2.5 и -2.2) к.д, 1J 291, 2J 26	142.4 (25.3 или 26.1) м	153.9 (10.6 или 11.3) д.д.д, 1J 325, 2J 11, 3J 11	150.0 (4.1) д.д.д, 1J 295, 2J 10, 10	178.5 (32.6) д.д.д.д, 1J 347, 2J 11, 11, 3J 11	142.6 (-0.7 или 0) д.д, 1J 295, 2J 6	136.3 (19.2 или 20.0), д.д.д, 2J 26, 12, 3J 12	95.1 (0.9) д.к, 1J 265, 2J 45	117.2 (-3.0) к.д, 1J 284, 2J 32	

- 161 -

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры катионов (кроме **13**) записывали на приборе Bruker AV-400. ⁶ Изменение химического сдвига сигнала по сравнению с аналогичным сигналом предшественника. ^b Спектр записывали при 0°C на приборе Bruker AV-600.

Таблица 6

Спектры ЯМР¹³C полифторбензоциклобутенов – предшественников
полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов^a.



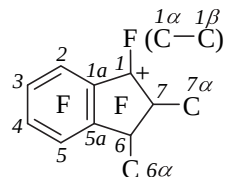
Соединение	δ_C , м.д., J_{CF} , Гц											
	1	1 α	1 β	1a	2	3	4	5	5a	6	6 α	6 β
1	116.8 т.т, 1J 294, 2J 30			122.1 м	141.5 д, 1J 268	145.6 д, 1J 266	145.6 д, 1J 266	141.5 д, 1J 268	122.1 м	116.8 т.т, 1J 294, 2J 30		
25	98.2 д.т.т, 1J 246, 2J 29, 29	110.1 т.к.д, 1J 262, 2J 40, 35	118.0 к.т, 1J 287, 2J 34	117.0 м	143.3 ^б д, 1J 268	145.9 ^б д.д.д, 1J 266, 2J 15,15	145.8 ^б д.д.д, 1J 267, 2J 15,15	141.1 ^б д, 1J 268	123.3 м	114.0 т.д, 1J 294, 2J 24		
32	98.1 д.т.д, 1J 246, 2J 27, 27			117.7 м	143.6 ^г д.д, 1J 268, 2J 12	145.9 д, 1J 265	145.9 д, 1J 265	140.9 ^г д.д, 1J 268, 2J 12	123.4 м	114.6 т.д, 1J 295, 2J 22		
83	95.2 д.д.д, 1J 251, 2J 26, 22	89.3 д.д.к.к, 1J 218, 2J 33, 33, 33	119.9 к.д, 1J 288, 2J 26, 119.6 к.д, 1J 288, 2J 26	117.1 ^д д.д.д, 2J 26, 15, 3J 15	143.3 ^е д.д, 1J 274, 2J 13	145.9 д, 1J 266	145.9 д, 1J 266	142.6 ^е д.д, 1J 269, 2J 13	116.3 ^д д.д.д, 2J 25, 13, 3J 13	94.2 д.к.д, 1J 259, 2J 36, 24	120.2 к.д, 1J 285, 2J 32	

Таблица 6 (продолжение)

Соединение	δ_C , м.д., J_{CF} , Гц											
	1	1 α	1 β	1 a	2	3	4	5	5 a	6	6 α	6 β
86	96.6 д.д.д, 1J 260, 2J 25, 25	91.4 д.д.септ, 1J 224, 2J 32, 32	119.6 к.д, 1J 289, 2J 27	117.0 м	142.9 д, 1J 276	145.9 д, 1J 267	145.9 д, 1J 267	142.9 д, 1J 276	117.0 м	96.6 д.д.д, 1J 260, 2J 25, 25	91.4 д.д.септ, 1J 224, 2J 32, 32	119.6 к.д, 1J 289, 2J 27

^a Нумерация атомов соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектр соединения **1** записывали на приборе Bruker AV-600, остальных соединений – на приборе Bruker AV-400. ^{б,в,г,д} Сигналы под одной буквой можно поменять местами.

Таблица 7

Спектры ЯМР¹³С полифториндан-1-ильных катионов^а.

Катион	$\delta_C(\Delta\delta^b)$, м.д., J_{CF} , Гц												
	1	1 α	1 β	1a	2	3	4	5	5a	6	6 α	7	7 α
144	195.2 (78.0) д, 1J 396			117.3 (-0.3) м	155.6 (11.4 или 10.6) д, 1J 319	146.1 (1.9 или 1.1) д, 1J 287	171.6 (26.6 или 27.4) д, 1J 332	147.0 (2.8 или 2.0) д, 1J 288	133.1 (15.5) м	111.1 (-6.1) т.д, 1J 273, 3J 18		90.7 (-1.0) д, 1J 220	117.0 (-2.5) к.д, 1J 288, 2J 28
150a	179.4 (84.0) м	92.6 (0.1) д.септ, 1J 225, 2J 37	117.6 (-2.1 и -1.7) к.д, 1J 293, 2J 27	135.2 (18.4) м	163.3 (17.5 или 18.8) д, 1J 338	148.0 д, 1J 293 или 147.8 д, 1J 288	178.3 (32.9 или 33.8) д, 1J 340	148.0 д, 1J 293 или 147.8 д, 1J 288	131.3 (14.5) м	109.1 (-5.5) т.т, 1J 269, 2J 25		113.8 (-2.2) т.т, 1J 277, 2J 25	
150б	179.4 (84.0) м	95.6 (3.1) д.септ, 1J 222, 2J 38	117.8 (-1.9 и -1.5) к.д, 1J 291, 2J 25	132.2 (15.4) м	163.3 (17.5 или 18.8) д, 1J 338	148.1 д, 1J 292 или 147.3 д, 1J 283	178.3 (32.9 или 33.8) д, 1J 340	148.1 д, 1J 292 или 147.3 д, 1J 283	132.7 (15.9) м	108.6 (-6.0) т.т, 1J 269, 2J 25		115.0 (-1.0) т.т, 1J 277, 2J 25	

Таблица 7 (продолжение)

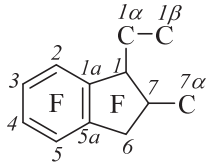
Катион	$\delta_C(\Delta\delta^b)$, м.д., J_{CF} , Гц												
	1	1 α	1 β	1 a	2	3	4	5	5 a	6	6 α	7	7 α
153	180.0 (82.8) к, $^2J \sim 45$	116.1 (-4.7) к, $^1J 281$		135.0 (18.3) м	161.2 (16.7) д, $^1J 331$	146.6 (2.3) д, $^1J 287$	178.2 (33.1) д, $^1J 350$	147.7 (4.4) д, $^1J 295$	133.7 (15.6) м	115.1 (-7.2) т, $^1J 273$		73.0 (5.9) м	118.3 (-2.2 и -2.6) к, $^1J 290$
430	196.7 (77.1) д, $^1J 392$			117.9 (- 0.6) д, $^2J 11$	155.6 (12.2 или 10.5) д.д.д, $^1J 318$, $J 11, 11$	146.0 (2.6 или 0.9) д.д.д, $^1J 285$, $^2J 10$, 10	171.0 (27.6 или 25.9) д, $^1J 329$	147.1 (3.7 или 2.0) д.д, $^1J 286$, $^2J 10$	134.2 (15.7) т, $^2J 27$	113.5 (-6.1) т, $^1J 273$		68.6 (2.5) т.септ, $^2J 30$, 30	117.7 (-2.9) к, $^1J 292$
431	195.5 (73.2) д, $^1J 390$			118.3 (0.2) д, $^2J 11$	155.6 (12.3) д.д.д, $^1J 317$, $J 11, 11$	145.6 (0.5) д.д.д, $^1J 286$, $^2J 10$, 10	170.5 (26.2) д, $^1J 327$	147.9 (3.3) д.д, $^1J 286$, $^2J 9$	134.8 (18.1) м	94.5 (-2.7) д.к, $^1J 243$, $^2J 40$	118.4 (-2.4) к.д, $^1J 290$, $^2J 30$	70.2 (3.1) д.к.к, $^2J 29$, 29, 29	117.5 к, $^1J 289$, 118.4 к, $^1J 295$

- 165 -

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры катионов записывали на приборе Bruker AV-400.^b Изменение химического сдвига сигнала по сравнению с аналогичным сигналом предшественника.

Таблица 8

Спектры ЯМР¹³С полифторинданов – предшественников полифториндан-1-ильных катионов^а.



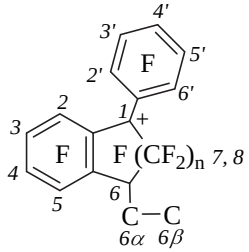
Соединение	δ_C , м.д., J_{CF} , Гц											
	1	1 α	1 β	1a	2	3	4	5	5a	6	7	7 α
142	117.2 т.д, 1J 263, 2J 21			117.6 м	144.2 ^б д, 1J 266	145.0 ^б д, 1J 264	145.0 ^б д, 1J 264	144.2 ^б д, 1J 266	117.6 м	117.2 т.д, 1J 263, 2J 21	91.7 д.м, 1J 221	119.5 к.д, 1J 285, 2J 28
146	95.4 д.д.т, 1J 222, 2J 28, 24	92.5 д.к.к.д, 1J 227, 2J 34, 34, 28	119.7 к.д, 1J 289, 2J 28, 119.3 к.д.д, 1J 288, 2J 26, 3J 5	116.8 м	145.8 ^б д, 1J 268	145.4 ^г д.д.д, 1J 266, 2J 15,15	144.5 ^г д.д.д, 1J 268, 2J 15,15	144.5 ^б д, 1J 266	116.8 м	114.6 т.т, 1J 261, 2J 26	116.0 т.т.д.д, 1J 278, 2J 25,19, 3J 5	
148	97.2 д.к, 1J 226, 2J 38	120.8 к.д, 1J 287, 2J ~30		116.7 м	144.6 д.д, 1J 266, 2J 12	144.3 д, 1J 263	145.1 д, 1J 263	143.3 д.д, 1J 265, 2J 12	118.1 т.д, 2J 26, 13	122.3 т, 1J 288	67.1 м	120.9 к, 1J 288, 120.5 к, 1J 287
191	119.6 т, 1J 264			118.5 м	143.4 ^д д, 1J 266	145.1 ^д д, 1J 265	145.1 ^д д, 1J 265	143.4 ^д д, 1J 266	118.5 м	119.6 т, 1J 264	66.1 м	120.6 к, 1J 289

^а Нумерация атомов соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектры соединений записывали на приборе Bruker AV-400.

^{б,в,г,д} Сигналы под одной буквой можно поменять местами.

Таблица 9

Спектры ЯМР¹⁹F перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов^а.



Ка- тион	$\delta_F(\Delta\delta^6)$, м.д.																	
	2	3	4	5	6	7		6 α		6 β	8	2'	6'	4'	3'	5'		
						A	B	A'	B'									
10	67.7 (36.3)	35.6 (15.3)	75.3 (55.5)	35.3 (8.0)	84.9 (21.9)						58.9 (37.0)	59.9 (38.0)	71.3 (57.0)	12.8 (10.6), 12.4 (10.2)				
11	69.7 (45.7)	29.8 (11.1)	81.1 (62.9)	37.4 (13.4)	59.0, 56.0							56.0 (32.0)		69.7 (55.4)	14.0 (11.5)			
12	71.6 (42.9)	28.5 (10.8)	86.3 (69.3)	46.9 (19.3)	58.5 (0.0)	32.7 (5.1)					52.0 или 51.1	52.0 (26.7) или 51.1 (25.8)		65.7 (51.3)	13.8 (11.1)			
23 ^В	68.6 (39.2)	35.3 или 34.8	76.4 (56.6)	35.3 или 34.8	29.9 (21.1)						91.1 (4.3)		59.4 (37.2)	59.1 (36.9)	72.5 (57.6)	13.1 (10.9)		
30 ^В	69.1 (40.9)	35.5 (15.1)	77.3 (57.6)	35.5 (6.3)	30.3 (19.0)						51.4 (6.2)	42.9 (6.2)	82.8 (1.9)	59.0 (36.2)	61.1 (38.3)	71.5 (56.7)	12.9 (10.7)	
36 ^Г	71.1 (47.7)	38.2 или 36.5	79.2 (63.3)	38.2 или 36.5	35.9 (20.3)						-15.9 (6.8)	92.3		57.2 (32.6)	61.8 (37.2)	70.2 (58.1)	13.2 (12.0)	
43 ^Д	69.5 (45.6)	30.3 (11.3)	81.0 (62.9)	40.5 (9.6)	-2.3 (-4.1)	62.5 (14.6)	59.3 (16.7)	48.8	43.4	84.0		48.4 (26.6)	60.6 (33.5)	68.8 (54.1)	14.1 (10.9), 13.8 (12.2)			

Таблица 9 (продолжение)

Ка- тион	$\delta_F(\Delta\delta^6)$, м.д.															
	2	3	4	5	6	7		6 α		6 β	8	2'	6'	4'	3'	5'
						A	B	A'	B'							
44	67.9 (43.7)	27.5 (10.8)	82.1 (64.7)	41.6 (10.8)	°	75.5	67.1	65.6	58.7	86.3		45.8 (~21)	58.7 (33.6)	63.5 (48.7)	13.4, 12.9	
66^ж	78.3	32.5	82.8	38.7				53.4		83.8		не проявляются		71.9	13.8 ³	
266	74.6 (46.2)	39.0 (19.3)	94.0 (75.0)	38.0 (11.1)	93.3 (28.7)							58.2 (32.5)	60.9 ^и , 81.7 ^к	52.4 (36.6)	24.3 (7.1)	45.5 (11.4)
267	75.1 (44.1)	38.4 (17.6)	90.8 (70.3)	38.7 (11.0)	82.2 (18.6)							55.5 (32.5)	56.4 (32.5)	52.3 ^и , 79.6 ^к	34.2 (8.7)	
285^б	51.9 (29.2)	29.9 (10.8)	74.7 (56.3)	35.3 (11.6)	71.1 и 60.1 ^л	-0.2 (11.0), 96.1 ^м (6.4)						63.0 (38.7)	66.3 (40.6)	74.7 (60.1)	14.9 (12.5)	

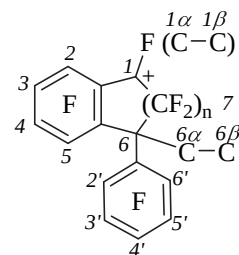
Таблица 9 (продолжение)

Ка- тион	J_{FF}, Γ_{Π}								
	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{2,2'}$	$J_{4',2'(6')}$	$J_{4',3'(5')}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	другие
10	38	19	19	165	31	21			
11	47	20	20		~29	~21			
12	55	20	20		27	21			$J_{2,3}$ 18
23	39	~18	~18	166					$J_{6,6'}$ ~50
30	40	18	18	170				285	$J_{6,6'}$ ~50, $J_{6',B'}$ 69
36	41	18	18	~160	~32	~20			
43							266	296	
44	44	20	20				273	280	
266	49	20	18	58		19			$J_{2,5}$ 13, $J_{2,3}$ 18, $J_{3,5}$ 11, $J_{2',4'}$ 31, $J_{2',3'}$ 19, $J_{3',5'}$ 13, $J_{CF_2-F^{6(5')}} 25, J_{CF_3-F^{5'}} 18$
267	48	19	18	156					$J_{2,5}$ 12, $J_{2,3}$ 19, $J_{3,5}$ 11, $J_{CF_2-F^{3'(5')}} 33, J_{CF_3-F^{3'(5')}} 7$

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры катионов **36**, **43**, **44** и **285** записывали на приборе Bruker AV-300, остальные – на приборах Bruker WP-200, AC-200. ^b Изменение химического сдвига сигнала по сравнению с аналогичным сигналом предшественника. ^c Вычисляли изменение химических сдвигов сигналов катиона по сравнению с *E*-изомером предшественника. ^d Вычисляли изменение химических сдвигов сигналов катиона по сравнению со спиртом **33**. ^e Вычисляли изменение химических сдвигов сигналов катиона по сравнению с *Z*-изомером предшественника. ^f C_6F_5 -группа: 34.2 (2 F^o), 19.6 (1 F^n) и 5.8 (2 F^m). ^g Спектр записан для смеси катионов **66** и **69** (~50:50). ^h Сигнал уширен. ⁱ CF_2CF_3 -группа. ^k CF_2CF_3 -группа.

^l Компоненты АВ-системы, J_{AB} 255 Гц. ^m CF_3 -группа.

Таблица 10

Спектры ЯМР¹⁹F перфторалкилфенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов^a.

Ка- тион	$\delta_F(\Delta\delta^6)$, м.д.													
	1	$1\alpha\{7\}$		1β	2	3	4	5	6α		6β	2', 6'	3', 5'	4'
		A	B						A'	B'				
31	214.6 (146.2)				78.8 (53.3)	36.8 (19.2)	107.2 (86.9)	47.8 (12.9)	52.3 (5.9)	83.1 (2.1)	26.2 (5.6, -4.3)	2.3 (0.3, 0.1)	20.8 (7.1)	
45	164.4 (107.8)	{67.2} (11.9)	{64.5} (16.4)		86.5 (63.2)	32.3 (15.9)	113.3 (95.2)	48.4 (19.3)	62.0 (2.0)	60.5 (1.8)	90.1 (4.1)	34.6 (6.2, 1.0)	7.3 (4.7, 4.1)	20.8 (6.3)
64	210.5 (139.8)				84.7 (56.7)	40.5 (21.2)	114.3 (92.5)	44.3 (15.3)	57.0 (4.3)	83.7 (1.8)				
69 ^B		57.7	52.3	85.1	91.5 (63.6)	39.4 (22.1)	140.7 (120.7)	52.8 (19.5)	59.9	51.0	83.9 (2.8)	27.2 (7.3, -3.0)	7.3 (5.3, 5.2)	21.5 (7.1)
72 ^B		56.3 (6.4)	51.8 (11.5)	84.7 (3.8)	90.8 (63.6)	39.8 (22.6)	139.6 (119.5)	48.4 (17.3)	96.8 (3.0)			26.1 (7.7, -2.5)	7.1 (4.9)	21.1 (7.2)
84 ^r		-15.5		93.8, 93.0	84.7	40.3	135.0	43.6	99.0			28.6	7.6	23.2
405		101.8			92.8 (66.4)	38.8 (21.7)	140.1 (120.1)	53.0 (21.6)	56.4 (0.2)	51.2 (5.2)	83.7 (2.9)	26.4 (7.0, -3.0)	7.2 (5.2, 4.7)	21.0 (6.5)

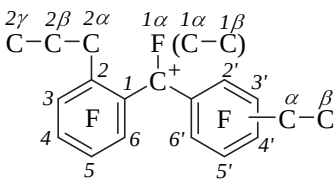
Таблица 10 (продолжение)

Катион	J_{FF} , Гц
31 $J_{1,4}$ 40, $J_{2,4}$ 55, $J_{3,4}=J_{4,5}=20$	
45 $J_{1,2}=J_{2,4}=64$, J_{AB} 280, $J_{A'B'}$ 308	
64 $J_{1,4}$ 44, $J_{2,4}$ 62, $J_{3,4}=J_{4,5}=20$	
69 $J_{2,4}$ 80, $J_{3,4}=J_{4,5}=22$, J_{AB} 285, $J_{A'B'}$ 290	
72 $J_{2,4}$ 74, J_{AB} 298	
84 $J_{2,4}$ 74, $J_{3,4}=J_{4,5}=21$	
405 $J_{2,4}$ 79, $J_{3,4}=J_{4,5}=22$, $J_{A'B'}$ 283	

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры катионов **31**, **64** и **69** записывали на приборе Bruker AC-200, остальные – на приборе Bruker AV-300. ^b Изменение химического сдвига сигнала по сравнению с аналогичным сигналом предшественника. ^в Вычисляли изменение химических сдвигов сигналов катиона по сравнению с *E*-изомером предшественника. ^г Спектр ЯМР ¹³С катиона **84** приведен на стр. 235.

Таблица 11

Спектры ЯМР¹⁹F перфтордиарилалкильных катионов^а.



Ка- тион	$\delta_F(\Delta\delta^6)$, м.д.														
	1α	1β	2α		$2\beta \{ \alpha \}$	$2\gamma \{ \beta \}$	3	4	5	6	$2'$	$6'$	$4'$	$3'$	$5'$
			A	B											
268	242.0 (149.7)		109.5 (0.8)		{62.3} (1.3)	{82.0} (1.3)	47.0 (16.9)	69.7 (53.9)	26.0 (9.0)	66.7 (36.1)		56.9 (26.3)	58.0 (42.2)	49.0 (14.0)	26.1 (9.1)
269	231.6 (146.9)		109.8 (1.5)		{52.4} (1.9)	{79.8} (3.3)	46.2 (17.1)	65.4 (49.6)	25.7 (9.4)	63.2 (33.5)		51.8 (27.6)			36.5 (10.7)
284^в	60.6 и 59.2 ^г	88.2	108.5				35.4 или 33.9	28.5	22.8	35.4 или 33.9	90.8	79.2	122.4	22.4	22.8
299	220.8 (133.3)		64.9 ^д (1.0)		41.0 ^д (0.5)	83.6 (2.4)	43.9 (11.1)	41.8 (26.4)	24.8 (7.8)	44.1 (13.4)	не проявляются		85.6 (71.0)		16.5 (14.1)
299^е	220.1		66.3	64.2	42.4 и 39.9 ^ж	84.1	44.6	43.1	25.3	45.3	66.2 (44.0)	58.1 (35.9)	85.1	17.1 (14.7), 16.4 (14.0)	
311	221.1 (133.2)		61.5 ^д (0.6)		81.3 (0.6)		43.4 (10.6)	41.7 (26.4)	24.6 (7.7)	44.1 (13.5)	не проявляются		85.6 (71.1)		16.5 (14.1)
311^е	220.7		63.1	60.7	81.6		43.9	42.6	25.0	44.8	66.3 (44.0)	58.2 (35.9)	85.3	17.0, 16.4	

Таблица 11 (продолжение)

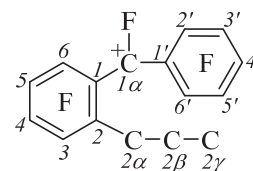
Ка- тион	$\delta_F(\Delta\delta^{\delta}), \text{ м.д.}$														
	1α	1β	2α		2β	2γ	3	4	5	6	$2'$	$6'$	$4'$	$3'$	$5'$
			A	B											
333	217.8 (131.1)		109.4 (1.1)				40.3 (11.6)	46.0 (30.9)	23.7 (7.8)	47.2 (17.8)	60.2 ^д (38.0)			82.3 (67.7)	16.0 (13.6)
333^е	217.3		109.9				40.8	47.1	24.2	48.3	64.0 (41.8)	56.5 (34.3)		82.0	16.4 (14.0), 16.1 (13.7)
370^з	61.8	88.3	64.5	60.8	40.7	83.6	40.2 или 35.0	27.3	23.9	40.2 или 35.0	92.4	81.8	124.2		22.8
394^и	102.9		63.3	60.7	40.0	83.7	39.8	27.7	24.0	35.5	90.3	80.2	122.7		22.7, 22.0
410^к	103.5		70.1	67.4	-17.1	91.8, 91.4	42.1	29.2	24.0	36.7	90.9	79.4	121.9		22.4, 22.1

Таблица 11 (продолжение)

Ка- тион	J_{FF} , Гц												другие
	$J_{1a,2a}$	$J_{1a,2'}$	$J_{1a,4'}$	$J_{1a,6'}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	$J_{4',2'(6')}$	$J_{4',3'(5')}$	J_{AB}	
268	30				20	14	19	41	21	32	~20		$J_{1a,\beta}$ 30, $J_{1a,4}$ 10, $J_{1a,6}=J_{1a,a}=21$, $J_{2a,3}$ 28, $J_{3',a}$ 35, $J_{3',\beta} \sim J_{3',5} \sim J_{5',6'} \sim 20$
269	28	61		61	20	14	19	39	21				$J_{1a,4}$ 5, $J_{2a,3}$ 26, $J_{1a,6}=J_{6,2'(6')}=10$
284										~65	~25		$J_{1a,4,2'}$ 95, $J_{1\beta,2'}$ 3
299		~150			~20	~15	~20	~20	~20			300	
311		~85		~85	~20	~15	~20	~20	~20	43	22	300	$J_{1a,4'}$ 23, $J_{1a,2\beta}$ 24, $J_{2\beta,3}$ 18
333		~85		~85	~20	~15	~20	~20	~20	~40	~20		$J_{1a,4'}$ ~20, $J_{1a,2a}=J_{2a,3}=21$
370					~18	~13	~18	~11	~18	~65	~25	290	
394										~65	~25	288	$J_{1a,2'}$ 47
410										~60	~20	296	$J_{1a,2'}$ 49, $J_{2\beta,3}$ 68

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры катионов записывали на приборах Bruker WP-200 (**268**, **269**, **284**), Bruker AV-400 (**299**, **311**, **333**), Bruker AV-300 (**370**, **394**, **410**). ^b Изменение химического сдвига сигнала по сравнению с аналогичным сигналом предшественника. ^c Спектр записан для смеси катионов **284** и **290** (80:20). ^d АВ-система, J_{AB} 265 Гц. ^e Сильно уширенный сигнал заниженной интенсивности. ^f Приведены сдвиги (сигналы неразрешенные) из спектров, записанных при -30°C (**299**, **333**) и при -10°C (**311**). ^g АВ-система, J_{AB} 291 Гц. ^h Спектр записан для смеси катионов **370** и **371** (75:25). ⁱ Спектр записан для смеси катионов **394** и **395** (45:55). ^k Спектр записан для смеси катионов **410** и **411** (82:18).

Таблица 12

Спектры ЯМР¹³С перфтор-2-алкилдифенилметильных катионов^а.

Ка- тион	δ_C , м.д., J_{CF} , Гц											
	1	1 α	2	2 α	3	4	5	6	1'	2',6'	3',5'	4'
299^б	110.0	194.9 д, 1J 364	114.2	112.2 т.т, 1J 264, 2J 36	148.9 ^в д, 1J 272	148.5 д, 1J 284	142.0 д.т, 1J 274, 2J 13	148.2 ^в д, 1J 271	110.0	152.8 д, 1J 299	138.5 д.т, 1J 271, 2J 12	163.6 д, 1J 311
311^г	110.1	195.1 д, 1J 359	114.2	109.8 т.к, 1J 262, 2J 43	149.0 ^д д, 1J 271	148.7 д, 1J 284	142.1 д, 1J 273	148.3 ^д д, 1J 272	110.1	153.0 д, 1J 301	138.7 д, 1J 271	163.4 д, 1J 311
333	109.4 ^е	193.2 д, 1J 359	114.8 к.д, 2J 38,11	117.4 к, 1J 276	147.2 д.д, 1J 275, 2J 12	149.4 д, 1J 283	141.2 д.т, 1J 274, 2J 13	149.4 д, 1J 280	108.9 ^е	152.1 д, 1J 294	138.0 д.т, 1J 270, 2J 12	162.1 д, 1J 307

- 175 -

^а Спектры катионов записывали на приборе Bruker AV-400. ^б 106.5 т.т.к ($C^{2\beta}$, $^1J_{CF}$ 267, $^2J_{CF}$ 38, 38), 115.4 к.т ($C^{2\gamma}$, $^1J_{CF}$ 287, $^2J_{CF}$ 33).^{в,д,е} Сигналы под одной буквой можно поменять местами. ^г 116.1 к.т ($C^{2\beta}$, $^1J_{CF}$ 286, $^2J_{CF}$ 35).

ГЛАВА 7

СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ

Строение полученных в работе соединений установлено на основании данных элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии ЯМР ^{19}F , ^1H , ^{13}C .

Для соединений *E*-**17**, *Z*-**38**, **39**, **42**, *Z*-**51**, *Z*-**52**, **53**, **57**, **61**, **63**, **270**, **272**, **373**, **376** проведен рентгеноструктурный анализ.

Спектры ЯМР ^{19}F полифторфенилбензоциклобутенов приведены в Табл. 13 (стр. 189),

спектры ЯМР ^{19}F полифторфениллантанов – в Табл. 14 (стр. 194),

спектры ЯМР ^{19}F полифторфениллантанов, -лантанов и полифторфениллантанильных катионов – в Табл. 15 (стр. 199),

спектры ЯМР ^{19}F полифторфенилтетралинов – в Табл. 16 (стр. 201),

спектры ЯМР ^{19}F полифторированных бициклотриенов и -триенов – в Табл. 17 (стр. 203),

спектры ЯМР ^{19}F полифторированных диарилалкенов и алкенилбензофенонов – в Табл. 18 (стр. 206),

спектры ЯМР ^{19}F и ^1H полифторированных диарилалканов и алкилбензофенонов – в Табл. 19 (стр. 208),

спектры ЯМР ^{19}F полифторированных производных флуорена и полифторфлуоренильных катионов – в Табл. 20 (стр. 210),

спектры ЯМР ^{19}F полифторированных производных антрацена – в Табл. 21 (стр. 212),

спектры ЯМР ^{19}F и ^1H полифторалкилбензолов – в Табл. 22 (стр. 214),

спектры ЯМР ^{19}F полифтор[(алкилфенил)алкилиден]циклогексадиенов – в Табл. 23 (стр. 215),

спектры ЯМР ^{19}F полифторированных бензоазуленонов, бензоазулена **374** и бензоазуленониевого катиона **371** – в Табл. 24 (стр. 217).

Спектры соединений **59, 63, 87, 206, 207, 245, 246, 248, 305, 319, 320, 346, 347, 351-353, 359, 419, 420, 426, 427, 432, 433**, не вошедшие в Таблицы, приведены на стр. 183-188.

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР соединений проводилось на основании химических сдвигов сигналов, их тонкой структуры и интегральной интенсивности.

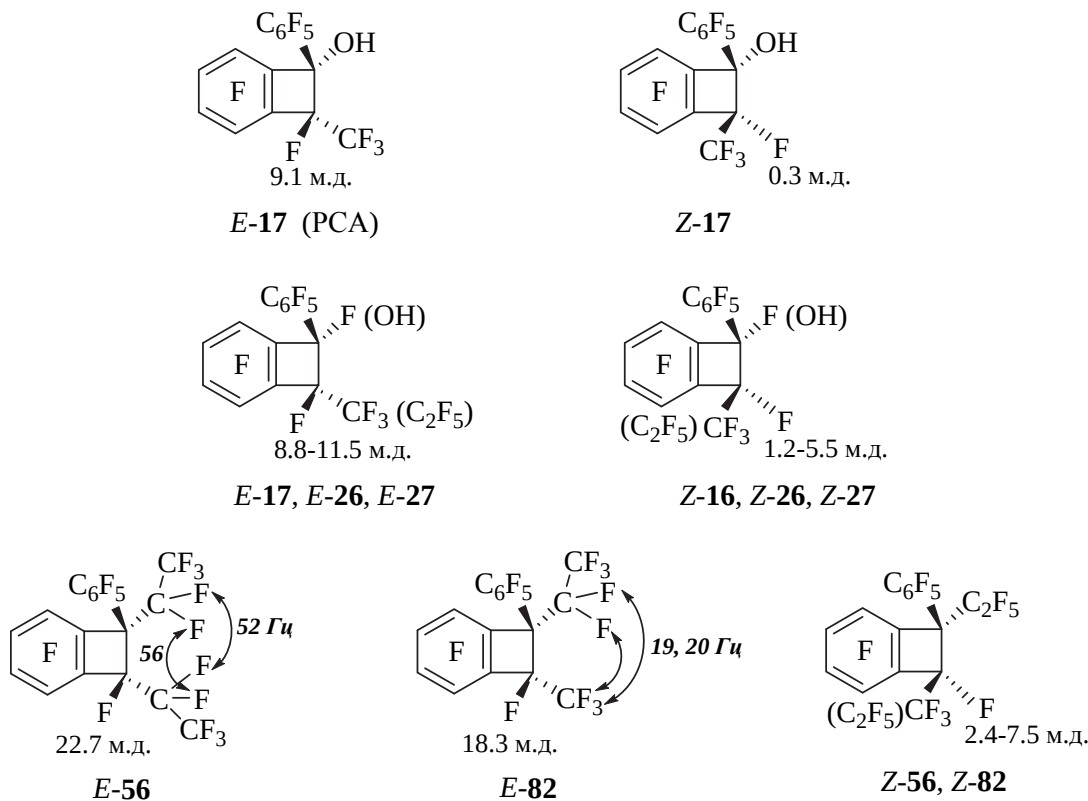
Закономерности, наблюдаемые в спектрах ЯМР ^{19}F полифторированных фенилбензоциклоалкенов (Табл. 13, 14, 16, стр. 189-202), согласуются с установленными ранее для полифторированных бензоциклобутенов [58, 60], инданов [58, 65, 66] и тетралинов [58, 78].

В спектрах ЯМР ^{19}F фенилбензоциклобутенов **2, 3** и *транс*-1,2-фенилалкилбензоциклобутенов *E*-**16, E-17, E-26, E-27** (Табл. 13, стр. 189) атомы $\text{F}^{2'}$ и $\text{F}^{6'}$ C_6F_5 -группы дают один сигнал. В бензоциклобутенах *Z*-**17, 18, Z-26, Z-27, 28, 29, E,Z-56, 73, 74, E,Z-82**, содержащих алкильную группу в *цис*-положении к фенильной или в одном узле с фенильной группой, атомы $\text{F}^{2'}$ и $\text{F}^{6'}$ C_6F_5 -группы становятся неэквивалентными и дают два сигнала, что свидетельствует о затрудненном вращении пентафторфенильной группы в этих соединениях.

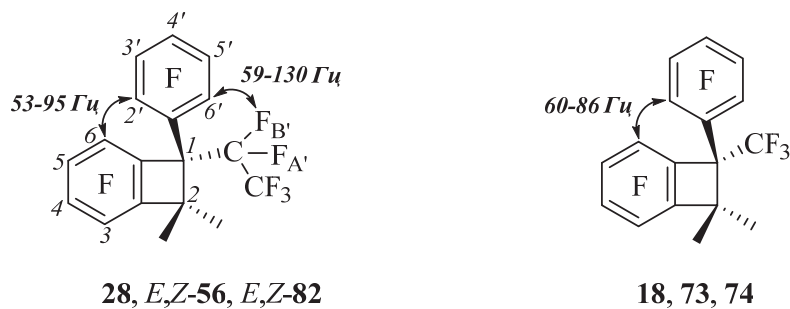
E-,*Z*-конфигурацию изомеров соединений **16, 17, 26, 27, 56, 82** устанавливали, принимая во внимание следующее. По данным РСА (Рис. 1, стр. 283), в соединении *E*-**17** группы CF_3 и C_6F_5 находятся в *транс*-положении. В спектре ЯМР ^{19}F этого соединения сигнал третичного атома фтора (F^2) расположен в более слабом поле (9.4 м.д.), чем в спектре *Z*-изомера (0.3 м.д.). С учетом этого, изомерам соединений **16, 26, 27, 56 и 82**, у которых сдвиг атома F^2 находится в более слабом поле (8.8-22.7 м.д.), приписывали *E*-конфигурацию, а изомерам со сдвигом атома F^2 в более сильном поле (1.2-7.5 м.д.) – *Z*-конфигурацию.

Кроме того, в спектре соединения *E*-**56** сигналы атомов фтора CF_2 -фрагментов перфторэтильных групп, находящихся в *цис*-положении, имеют дублетное расщепление с константой 52 и 56 Гц, а в спектре соединения *E*-**82** сигналы атомов фтора CF_2 -фрагмента перфторэтильной группы, находящейся в *цис*-положении к трифторметильной, имеют квартетное расщепление с константами 19 и 20 Гц. В спектрах *Z*-изомеров соединений **56 и 82** аналогичные

константы <5 Гц. В подобных случаях значительные по величине константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) между ядрами фтора, разделенными четырьмя или более связями, наблюдаются при близком пространственном расположении взаимодействующих ядер [126-128].



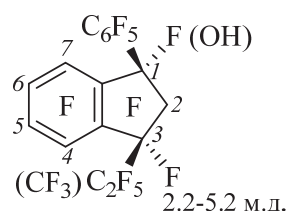
В спектрах ЯМР ^{19}F бензоциклобутенов **18**, **28**, $E,Z-56$, **73**, **74**, $E,Z-82$, содержащих в одном узле пentaфторфенильную и перфторалкильную группы, сигналы атомов F^6 и $\text{F}^{2'}$ имеют большую КССВ $J_{6,2'}$ (53-95 Гц), что свидетельствует о близком расположении этих атомов в пространстве. То же самое следует сказать об атомах $\text{F}^{6'}$ и $\text{F}_{B'}$ в соединениях **28**, $E,Z-56$, $E,Z-82$ – константа $J_{6',B'}$ достигает 59-130 Гц.



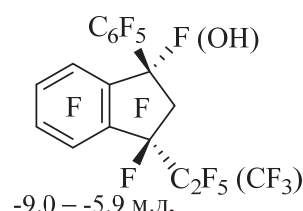
В спектрах ЯМР ^{19}F полифторированных фенил- и фенилалкилинданов (Табл. 14, стр. 194) обнаружены следующие закономерности. В большинстве

случаев атомы $F^{2'}$ и $F^{6'}$ пентафторфенильной группы неэквивалентны и дают два сигнала, что свидетельствует о затрудненном вращении C_6F_5 -группы в этих соединениях.

E-,*Z*-конфигурацию изомеров 1,3-алкилфенилинданов **38**, **41**, **203** и **204** определяли исходя из того, что в спектре ЯМР ^{19}F индана *Z*-**38**, строение которого установлено с помощью РСА (Рис. 2, стр. 283), сигнал третичного атома фтора (F^3) находится в более слабом поле (5.2 м.д.) по сравнению с аналогичным сигналом в *E*-изомере (-5.9 м.д.). С учетом этого, изомерам инданов **41**, **203** и **204** со сдвигом атома F^3 в более слабом поле приписывали *Z*-конфигурацию, а изомерам со сдвигом атома F^3 в более сильном поле – *E*-конфигурацию.



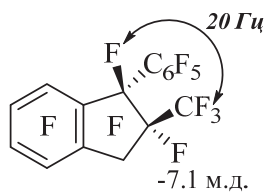
Z-**38**, *Z*-**41**, *Z*-**203**, *Z*-**204**



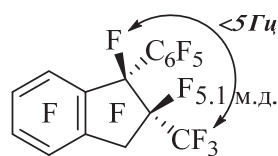
E-**38**, *E*-**41**, *E*-**203**, *E*-**204**

E-,*Z*-конфигурация изомеров соединения **276** установлена на основании величины константы между атомом F^1 и CF_3 -группой, которая для *E*-**276** равна 20 Гц (атом F^1 и CF_3 -группа находятся в *цис*-положении), а для *Z*-**276** – <5 Гц (атом F^1 и CF_3 -группа находятся в *транс*-положении). Близкие величины соответствующих констант наблюдались ранее для полифторметил-инданов [65, 129].

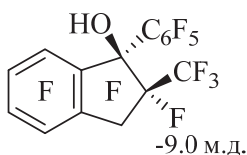
Принимая во внимание различие в сдвигах третичного атома фтора F^2 изомеров *E*-**276** (-7.1 м.д.) и *Z*-**276** (5.1 м.д.), в случае соединения **277** *E*-конфигурация приписана изомеру с сигналом атома F^2 в более сильном поле (-9.0 м.д.), а *Z*-конфигурация – изомеру с сигналом атома F^2 в более слабом поле (2.3 м.д.).



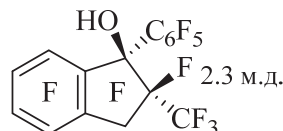
E-276



Z-276



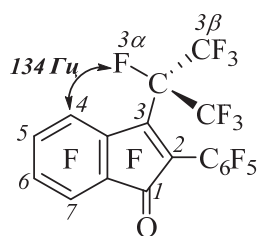
E-277



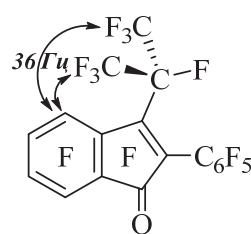
Z-277

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{19}F полифторированных фенил-инденов, -инденонов и фенилинденильных катионов (Табл. 15, стр. 199) проводили аналогично тому, как это делалось для полифторированных инденов [130, 131], инденонов [132, 133] и инденильных катионов [133, 134, 135].

В спектре инденона **413** наблюдаются сигналы двух конформационных изомеров **а** и **б**. Сигналы атомов F^4 и $\text{F}^{3\alpha}$ конформера **413а** имеют большую константу $J_{3\alpha,4}$ 134 Гц, что указывает на близкое расположение этих атомов в пространстве. В конформере **413б** эта константа $<5\text{ Гц}$, а константа между атомом F^4 и группами CF_3 – $J_{3\beta,4}$ 36 Гц.



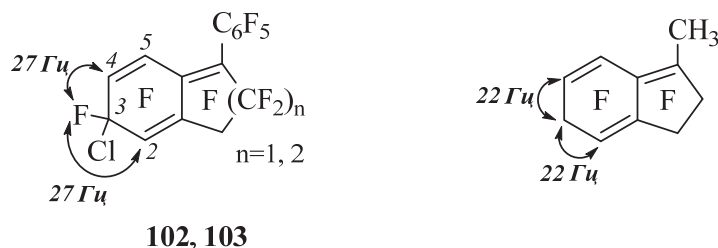
413а



413б

Анализ спектров ЯМР ^{19}F полифторфлуоренов и полифторфлуоренильных катионов (Табл. 20, стр. 210), полифторированных производных антрацена (Табл. 21, стр. 212) проводили с учетом данных работы [39] для перфторированных флуорена, 9-фенилфлуорена, флуоренильного и 9-фенилфлуоренильного катионов и работы [136] для перфторированных 9,10-дигидроантрацена, антрацен-9(10*H*)-она и 9,10-антрахинона.

В спектрах ЯМР ^{19}F бициклотриенов **102** и **103** (Табл. 17, стр. 203) сигнал атома F^3 представляет собой триплет с константой $J_{2,3}=J_{3,4}=27$ Гц. Аналогичная константа в спектре 7-метилперфторбицикло[4.3.0]гепта-1,4,6-триена равна 22 Гц [137].

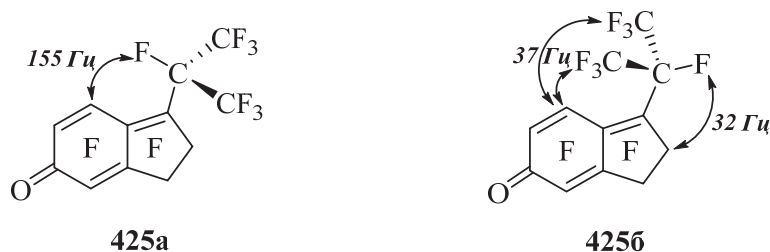


В спектрах ЯМР ^{19}F полифторированных бициклотриенонов (Табл. 17, стр. 203) сигналы атомов фтора шестичленного цикла F^2 , F^4 и F^5 содержат константы $J_{2,4}$, $J_{2,5}$, $J_{4,5}$, равные 5-9 Гц, например:



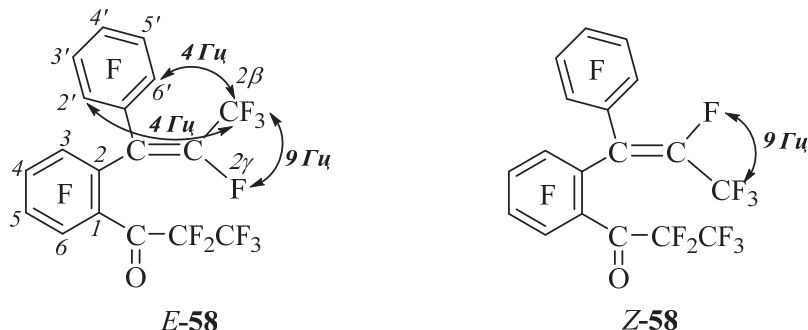
Следует отметить, что константа $J_{4,5}$ в этих соединениях заметно меньше (6-9 Гц), чем константа между *орто*-атомами фтора полифторбензольного кольца (обычно около 20 Гц).

В спектре ЯМР ^{19}F бициклотриенона **425** наблюдаются сигналы двух конформационных изомеров **а** и **б**, подобно тому, как это имело место в случае катиона **150** (стр. 144) и соединения **413** (стр. 180), содержащих перфторизопротильную группу у sp^2 -гибридизованного атома углерода.

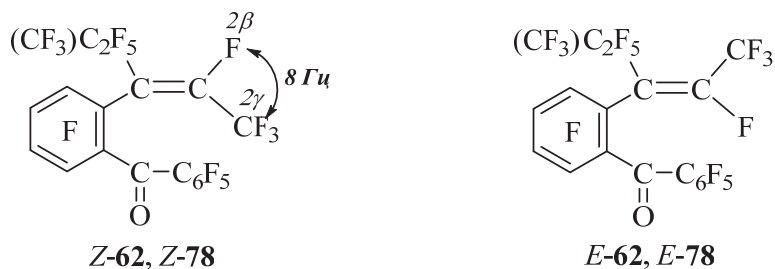


Конфигурация геометрических изомеров соединений **58**, **62**, **78** и **97** установлена по спектрам ЯМР ^{19}F (Табл. 18, стр. 206) на основании тонкой структуры сигналов атомов фтора и трифторметильных групп, находящихся у

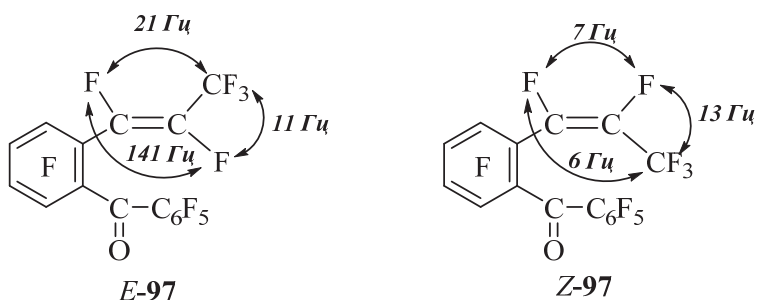
двойной связи. В спектре изомера *E*-58 сигнал CF_3 -группы у двойной связи представляет собой дублет триплетов с константами $J_{2\beta,2\gamma}$ 9 Гц и $J_{2\beta,2'(6')}$ 4 Гц, что свидетельствует о *цис*-расположении групп CF_3 и C_6F_5 . Аналогичный сигнал изомера *Z*-58 – дублет с константой $J_{2\beta,2\gamma}$ 9 Гц.



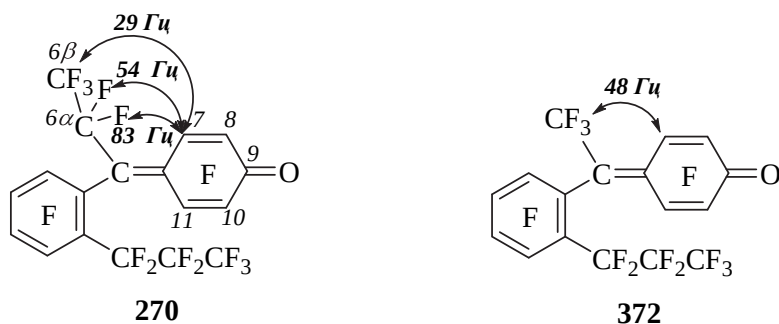
В спектрах *Z*-изомеров соединений **62** и **78** сигнал группы $2\gamma\text{-CF}_3$ представляет собой дублет с константой $J_{2\beta,2\gamma}$ 8 Гц, а в случае *E*-изомеров **62** и **78** аналогичный сигнал имеет более сложное строение, что указывает на *цис*-расположение перфторалкильных групп у двойной связи.



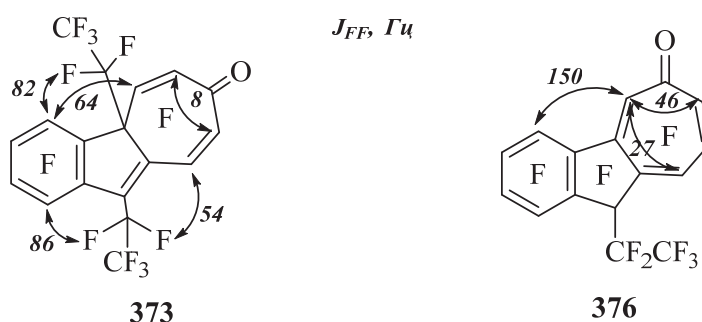
В спектре соединения *E*-97 сигналы атомов фтора, находящиеся в *транс*-положении относительно двойной связи, имеют дублетное расщепление с характерной константой 141 Гц. В случае изомера *Z*-97 с *цис*-расположением атомов фтора при двойной связи соответствующая константа равна 7 Гц. Химические сдвиги винильных атомов фтора и КССВ согласуются с таковыми для полифторстиролов [138] и перфтор-1-фенилпропенов [80].



При анализе спектров ЯМР ^{19}F соединений **275**, **372**, **396**, **406**, **412** (Табл. 23, стр. 215), содержащих алкилиденциклогексадиеновый фрагмент, проводили их сравнение со спектром соединения **270**, строение которого установлено с помощью РСА (Рис. 11, стр. 288). При отнесении между собой сигналов атомов F^7 и F^{11} (которые имеют близкие химические сдвиги) принимали во внимание, что атом F^7 имеет большие константы на атомах $\text{F}^{6\alpha}$ и $\text{F}^{6\beta}$ близко расположенных алкильных групп, например:



При анализе спектров ЯМР ^{19}F полифторированных производных бензоазулена **374**, **375**, **377-379** (Табл. 24, стр. 217) проводили их сравнение со спектрами бензоазуленонов **373** и **376**, строение которых установлено с помощью РСА (Рис. 13, 14, стр. 289). Ниже приведены некоторые характерные КССВ в спектрах ЯМР ^{19}F соединений **373**, **376**.

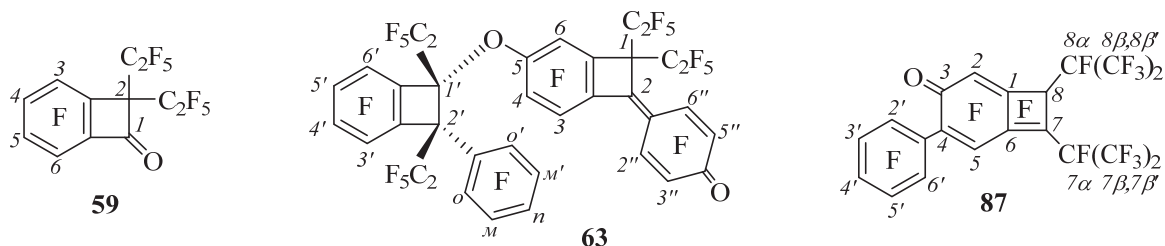


Спектры соединений, не вошедшие в Таблицы

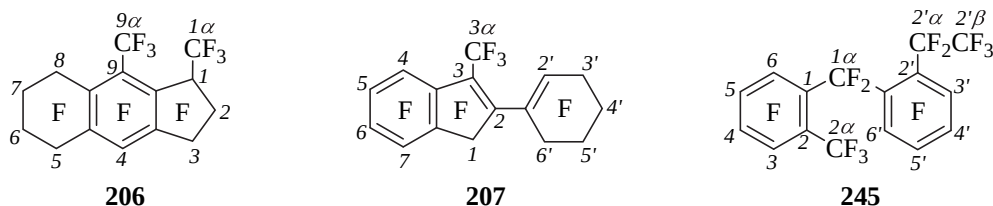
Перфтор-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-он (59). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 80.8 (6F, $2\text{CF}_2\text{CF}_3$), 50.6 (6F, $2\text{CF}_2\text{CF}_3$), 37.0 (1F, F^6), 29.6 (1F, F^4), 29.3 (1F, F^3), 19.8 (1F, F^5); $J_{3,4}$ 19, $J_{3,5}$ 8, $J_{3,6}$ 23, $J_{4,5}$ 17, $J_{4,6}$ 13, $J_{5,6}$ 20 Гц.

Перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-5-(2-фенил-цис-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-илокси)-1,1-диэтилбензоциклобутен (63). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker AC-200), δ , м.д.: 86.0 (3F, $\text{CF}_2\text{CF}_3^{1'}$), 81.3 (9F, $2\text{CF}_2\text{CF}_3^1$, $\text{CF}_2\text{CF}_3^{2'}$), 57.8

(1F, F_A) и 47.5 (1F, F_B, $\underline{\text{CF}_2\text{CF}_3^{2'}}$), 56.1 (1F, F_{1A}) и 50.4 (1F, F_{1B}, $\underline{\text{CF}_2\text{CF}_3^{1'}}$), 55.1 (1F, F_{2A}) и 47.3 (1F, F_{2B}, $\underline{\text{CF}_2\text{CF}_3^{1'}}$), 52.3 (1F, F_{3A}) и 49.0 (1F, F_{3B}, $\underline{\text{CF}_2\text{CF}_3^{1'}}$), 39.8 (1F, F³), 37.7 (1F, F^{0'}), 33.0 (1F, F^{3'}), 31.7 (1F, F⁴), 31.0 (1F, F^{6'}), 28.0 (1F, F⁶), 26.5 (1F, F^{6''}), 25.4 (1F, F^{2''}), 19.9 (1F, F⁰), 21.3 (1F) и 16.8 (1F, F^{4',5'}), 15.2 (1F) и 14.2 (1F, F^{3'',5''}), 14.6 (1F, Fⁿ), 2.2 (1F) и 1.6 (1F, F^{m,m'}); J_{AB} 272, $J_{1A,1B}$ 297, $J_{2A,2B}$ 282, $J_{3A,3B}$ 284, $J_{3',4'}=J_{4',5'}=J_{5',6'}=19$, $J_{3',5'}$ 10, $J_{3',6'}$ 22, $J_{4',6'}$ 9, $J_{2'',3}$ 180, $J_{6,2B}=J_{6,3B}=89$, $J_{A,1B}$ 65, $J_{B,1A}$ ~50, $J_{3',o}$ ~55 Гц.



Перфтор-7,8-диизопропил-4-фенилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (87). Спектр ЯМР ¹³C ((CD₃)₂CO, Bruker AV-300), δ, м.д. (J , Гц): 175.5 д.д (C³, ² J_{CF} 24, ³ J_{CF} 7), 155.3 д (C² или C⁵, ¹ J_{CF} 289), 146.6 и 123.7 (C^{4,6}), 145.5 д (C^{2'}, ¹ J_{CF} 252), 144.0 д.т.т (C^{4'}, ¹ J_{CF} 256, ² J_{CF} 14, ³ J_{CF} 5), 142.0 д (C² или C⁵, ¹ J_{CF} 284), 138.9 д.т (C^{3'}, ¹ J_{CF} 250, ² J_{CF} 14), 132.8 т (C⁷, ² J_{CF} 30), 120.9 м (C¹), 120.2 кв.м (C^{7β,7β',8β,8β'}, ¹ J_{CF} 288), 98.5 д.д (C⁸, ¹ J_{CF} 244, ² J_{CF} 25), ~91 м (C^{7α,8α}).

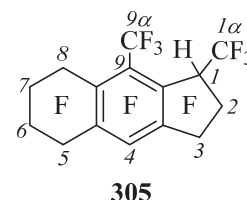
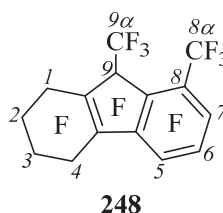
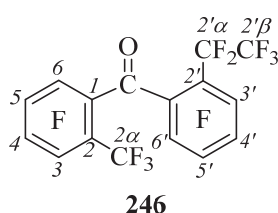


1,9-Диметил-5,6,7,8-тетрагидро-β-нафтиндан (206). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ, м.д.: 108.3 (3F, F^{9α}), 89.2 (3F, F^{1α}), 61.5 (1F, F⁴), 60.0 (1F_A, F⁸) и 56.2 (1F_B, F⁸, J_{AB} 300 Гц), 58.7 (1F_A, F⁵) и 56.3 (1F_B, F⁵, J_{AB} 300 Гц), 56.4 (1F_A, F³) и 50.0 (1F_B, F³, J_{AB} 275 Гц), 41.6 (1F_A, F²) и 30.5 (1F_B, F², J_{AB} 250 Гц), 29.1 (1F_A, F⁶ или F⁷) и 26.8 (1F_B, F⁶ или F⁷, J_{AB} 280 Гц), 27.8 (1F_A, F⁶ или F⁷) и 25.6 (1F_B, F⁶ или F⁷, J_{AB} 275 Гц), -10.9 (1F, F¹); $J_{1,9α}$ 52, $J_{1α,9α}$ 13, $J_{8,9α}$ 34 Гц.

Перфтор-2-(циклогексен-1-ил)-3-метиленден (207). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ, м.д.: 96.6 (3F, F^{3α}), 60.9 (1F_A, F^{6'}) и 37.1 (1F_B, F^{6'}, J_{AB} 290 Гц), 46.6 (1F,

$F^{2'}$), 43.7 (2F, $F^{3'}$), 34.2 (1F_A, $F^{4'}$ или $F^{5'}$) и 22.3 (1F_B, $F^{4'}$ или $F^{5'}$, J_{AB} 280 Гц), 32.7 (1F_A, $F^{4'}$ или $F^{5'}$) и 22.3 (1F_B, $F^{4'}$ или $F^{5'}$, J_{AB} 280 Гц), 27.7 (1F, F^4), 24.4 (1F, F^7), 16.9 (1F, F^5), 14.7 (1F, F^6); $J_{3\alpha,4}$ 21, $J_{2',3'}$ 20 Гц.

Перфтор-2-метил-2'-этилдифенилметан (245). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 108.7 (3F, $F^{2\alpha}$), 92.3 (2F, $F^{1\alpha}$), 80.7 (3F, $F^{2'\beta}$), 62.5 (1F_A, $F^{2'\alpha}$) и 59.4 (1F_B, $F^{2'\alpha}$, J_{AB} 280 Гц), 35.0 (1F, $F^{3'}$), 30.6 (1F, F^6 или $F^{6'}$), 30.1 (1F, F^3), 29.3 (1F, F^6 или $F^{6'}$), 17.0 (1F, F^5 или $F^{5'}$), 15.8 (2F), 15.3 (1F, F^4 или $F^{4'}$); $J_{1\alpha,2\alpha}$ 20, $J_{1\alpha,A}$ ~42, $J_{1\alpha,B}$ 19, $J_{1\alpha,2'\beta}$ 17, $J_{2\alpha,3}$ 32, $J_{B,3'}$ 50, $J_{2'\beta,3'}$ 15, $J_{3,4}=J_{4,5}=J_{5,6}=J_{3',4'}=J_{4',5'}=J_{5',6'}=20$, $J_{3,5}=J_{3',5'}=10$ Гц.

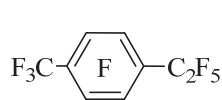


Перфтор-2-метил-2'-этилбензофенон (246). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 107.5 (3F, $F^{2\alpha}$), 78.9 (3F, $F^{2'\beta}$), 57.9 (1F_A, $F^{2'\alpha}$) и 56.5 (1F_B, $F^{2'\alpha}$, J_{AB} 280 Гц), 32.3 (1F, $F^{3'}$), 29.6 (1F, F^3), 25.3 (1F, F^6 или $F^{6'}$), 24.1 (1F, F^6 или $F^{6'}$), 17.3 (1F, F^4 или $F^{4'}$), 17.0 (1F, F^5 или $F^{5'}$), 16.0 (1F, F^4 или $F^{4'}$), 15.9 (1F, F^5 или $F^{5'}$); $J_{2\alpha,3}$ 26, $J_{A,3'}$ 16, $J_{B,3'}$ 32, $J_{2'\beta,3'}$ 17, $J_{3,4}=J_{4,5}=J_{5,6}=J_{3',4'}=J_{4',5'}=J_{5',6'}=20$, $J_{3,5}=J_{3,6}=J_{3',5'}=J_{3',6'}=10$, $J_{4,6}=J_{4',6'}=8$ Гц.

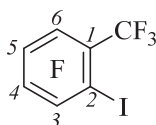
Перфтор-8,9-диметил-1,2,3,4-тетрагидрофлуорен (248). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 104.6 (3F, $F^{8\alpha}$), 89.1 (3F, $F^{9\alpha}$), 55.9 (1F_A, F^1) и 41.7 (1F_B, F^1 , J_{AB} 301 Гц), 50.8 (1F_A, F^4) и 47.3 (1F_B, F^4 , J_{AB} 309 Гц), 41.2 (1F, F^5), 39.2 (1F, F^7), 33.9 (1F_A, F^2) и 24.8 (1F_B, F^2 , J_{AB} 277 Гц), 31.2 (1F_A, F^3) и 22.7 (1F_B, F^3 , J_{AB} 275 Гц), 15.8 (1F, F^6), -20.9 (1F, F^9); $J_{5,4A}$ 24, $J_{5,4B}$ 40, $J_{5,6}$ 20, $J_{5,7}$ 16, $J_{6,7}=J_{7,8\alpha}=18$, $J_{8\alpha,9}$ 34, $J_{8\alpha,9\alpha}$ 10 Гц.

1-Н-перфтор-1,9-диметил-2,3,5,6,7,8-гексагидро-1H-циклопента[b]нафталин (305). Спектр ЯМР ^1H (Bruker AV-400), δ , м.д.: 5.0. Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker AV-300), δ , м.д.: 107.9 (3F, $F^{9\alpha}$), 97.2 (3F, $F^{1\alpha}$), 67.5 (1F, F_A) и 48.0 (1F, F_B, F^8 , J_{AB} 302 Гц), 64.6 (1F, F_A) и 51.1 (1F, F_B, F^5 , J_{AB} 300 Гц), 60.5 (1F, F_A) и 41.4 (1F, F_B, F^3 , J_{AB} 270 Гц), 60.0 (1F, F^4), 54.7 (1F, F_A) и 35.0 (1F, F_B, F^2 , J_{AB} 255 Гц), 36.2 (1F, F_A)

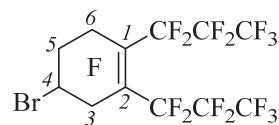
и 20.7 (1F, F_B, F⁶ или F⁷, J_{AB} 276 Гц), 33.8 (1F, F_A) и 19.0 (1F, F_B, F⁶ или F⁷, J_{AB} 278 Гц); J_{1 α ,9 α} 9, J_{4,5A} = J_{4,3B} = 12, J_{4,5B} 35, J_{9 α ,8A} 27, J_{9 α ,8B} 31 Гц.



319



320

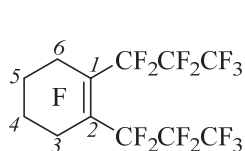


346

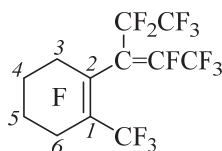
Перфтор-1-метил-4-этилбензол (319). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker AV-300), δ , м.д.: 104.9 (3F, CF₃), 76.5 (3F, CF₂CF₃), 50.4 (2F, CF₂CF₃), 26.1 (2F), 24.8 (2F).

2-Иодперфтортолуол (320). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker AV-300), δ , м.д.: 106.1 (3F, CF₃), 56.3 (1F, F⁴), 28.5 (1F, F¹), 15.4 (1F, F³), 10.9 (1F, F²); J_{1,6} 34, J_{3,4} 23, J_{2,4} 6, J_{1,4} 10, J_{1,2} = J_{2,3} = 19, J_{1,3} 9 Гц (ср. [128]).

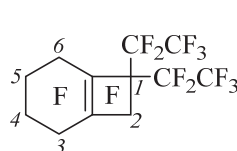
4-Бромперфтор-1,2-дипропилциклогекс-1-ен (346). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 81.1 (6F, 2CF₃); 79.8, 67.7 (2F, А-компоненты двух АВ-систем) и 51.9, 44.8 (2F, В-компоненты двух АВ-систем, F^{3,6}, J_{AB} 320 Гц); 62.8 (2F_A) и 58.3 (2F_B, 2CF₂CF₂CF₃, J_{AB} 290 Гц); 44.0 (4F, 2CF₂CF₂CF₃); 44.4 (1F_A) и 32.3 (1F_B, F⁵, J_{AB} 280 Гц); 24.4 (1F, F⁴).



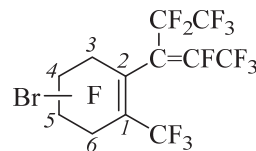
347



351



352



353

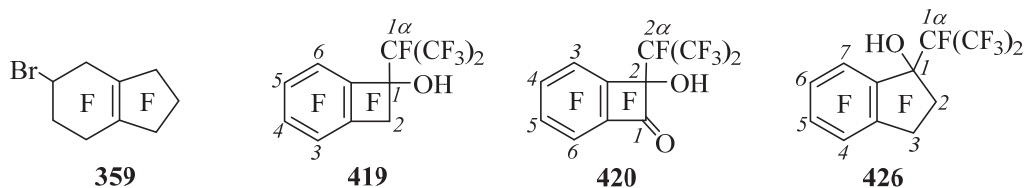
Перфтор-1,2-дипропилциклогекс-1-ен (347). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 81.1 (6F, 2CF₃); 60.5 (4F, 2CF₂CF₂CF₃); 53.7 (4F, F^{3,6}); 43.8 (4F, 2CF₂CF₂CF₃); 26.7 (4F, F^{4,5}).

Перфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)циклогекс-1-ен (351). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 103.6 (3F, CF₃¹); 92.4 (3F, CF₂CF₃); 81.2 (3F, CF₂CF₃); 66.3 (1F, CF₂CF₃); 57.8 (1F_A) и 54.1 (1F_B, CF₂CF₃, J_{AB} 290 Гц); 56.4, 55.5 (2F, А-компоненты двух АВ-систем) и 46.9, 46.1 (2F, В-компоненты двух АВ-систем, F^{3,6}, J_{AB} 310 Гц); 32.2, 31.1 (2F, А-компоненты двух АВ-систем) и 23.2, 22.7 (2F, В-компоненты двух АВ-систем, F^{4,5}, J_{AB} 280 Гц).

Перфтор-1,1-диэтил-3,4,5,6-тетрагидробензоциклобутен (352). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ , м.д.: 82.7 (6F, 2CF₃); 62.0 (2F, F²); 55.6 (2F_A) и 52.7

(2F_B, 2CF₂CF₃, J_{AB} 300 Гц); 46.1 (2F, F³ или F⁶); 45.6 (2F, F³ или F⁶); 29.3 (2F, F⁴ или F⁵); 28.7 (2F, F⁴ или F⁵).

Бромперфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)циклогекс-1-ены (353). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ, м.д.: для одного изомера: ~104 (3F, CF₃¹); ~92 (3F, CF₂CF₃); 82.9 (3F, CF₂CF₃); для другого изомера: ~104 (3F, CF₃¹); ~92 (3F, CF₂CF₃); 80.8 (3F, CF₂CF₃) (соотношение изомеров ~1:2). Сигналы других атомов фтора находятся в области 76.7-23.5 м.д.

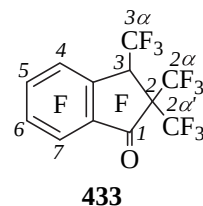
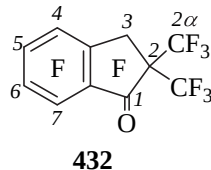
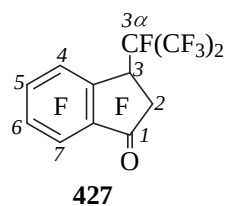


5-Бромперфтор-4,5,6,7-тетрагидроиндан (359). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker WP-200), δ, м.д.: 72.2, 59.3 (2F, А-компоненты двух АВ-систем) и 45.7, 40.0 (2F, В-компоненты двух АВ-систем, J_{AB} ~320 Гц); 46.1 (1F_A) и 33.2 (1F_B, ~ J_{AB} 280 Гц); 49.9 (4F); 30.6 (2F); 24.8 (1F).

Перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ол (419). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker AV-300), δ, м.д.: 90.8 (3F, CF₃), 87.7 (3F, CF₃), 66.0 (1F, F²_A) и 61.9 (1F, F²_B), 30.2 (1F, F⁶), 27.3 (1F, F³), 20.7 (1F, F⁵), 18.8 (1F, F⁴), -18.2 (1F, F^{1α}); $J_{A2,B2}$ 205, $J_{1α,2A}$ 49, $J_{3,4}$ 20, $J_{3,5}$ 8, $J_{3,6}$ 24, $J_{4,5}$ 18, $J_{4,6}$ 9, $J_{5,6}$ 19 Гц.

2-Гидроксиперфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-он (420). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker AV-300), δ, м.д.: 90.4 (3F, CF₃), 87.0 (3F, CF₃), 35.3 (1F, F⁶), 29.5 (1F, F³), 27.8 (1F, F⁴), 18.7 (1F, F⁵), -15.3 (1F, F^{2α}); $J_{3,4}$ 19, $J_{3,5}$ 8, $J_{3,6}$ 25, $J_{4,5}$ 18, $J_{4,6}$ 11, $J_{5,6}$ 20 Гц.

Перфтор-1-изопропилиндан-1-ол (426). Спектр ЯМР ¹⁹F (Bruker AV-300), δ, м.д.: 93.1 (3F, CF₃), 90.1 (3F, CF₃), 59.8 (1F, F³_A) и 54.2 (1F, F³_B), 42.7 (1F, F²_A) и 39.6 (1F, F²_B), 29.2 (1F, F⁷), 23.2 (1F, F⁴), 18.3 (1F, F⁶), 16.8 (1F, F⁵), -13.8 (1F, F^{1α}); $J_{A2,B2}$ 246, $J_{A3,B3}$ 261, $J_{4,5}$ 21, $J_{4,6}$ 8, $J_{4,7}$ 16, $J_{5,6}$ 19, $J_{5,7}$ 9, $J_{6,7}$ 19 Гц.

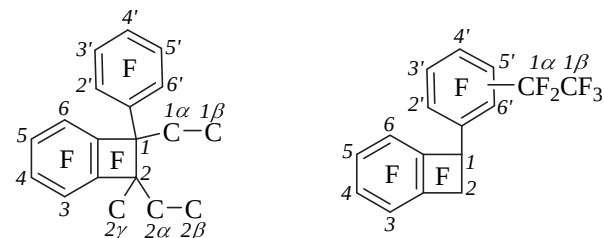


Перфтор-3-изопропилиндан-1-он (427). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker AV-300), δ , м.д.^{*}: 91.3 (3F, CF_3), 91.0 (3F, CF_3), 50.3 (1F, F^2_{A}) и 39.0 (1F, F^2_{B}), 32.2 (1F, F^4), 30.2 (1F, F^7), 27.5 (1F, F^5), 19.9 (1F, F^6), -14.1 (1F, $\text{F}^{3\alpha}$); $J_{\text{A2,B2}}$ 283, $J_{3\alpha,4}$ 61, $J_{4,5}$ 20, $J_{4,6}$ 10, $J_{4,7}$ 17, $J_{5,6}$ 18, $J_{5,7}$ 13, $J_{6,7}$ 21 Гц.

Перфтор-2,2-диметилиндан-1-он (432). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker AV-300), δ , м.д.: 98.3 (6F, $\text{F}^{2\alpha}$), 65.4 (2F, F^3), 29.6 (1F, F^7), 27.2 (1F, F^5), 25.4 (1F, F^4), 19.7 (1F, F^6); $J_{2\alpha,3}$ 11, $J_{3,4}$ 7, $J_{4,5}=J_{6,7}=20$, $J_{4,6}$ 8, $J_{4,7}=J_{5,6}=18$, $J_{5,7}$ 13 Гц.

Перфтор-2,2,3-триметилиндан-1-он (433). Спектр ЯМР ^{19}F (Bruker AV-300), δ , м.д.: 101.1 (3F, $\text{F}^{2\alpha}$), 99.5 (3F, $\text{F}^{2\alpha'}$), 87.7 (3F, $\text{F}^{3\alpha}$), 29.8 (1F, F^7), 27.8 (1F, F^4), 27.0 (1F, F^5), 19.0 (1F, F^6), -14.2 (2F, F^3); $J_{2\alpha,2\alpha'}$ 12, $J_{2\alpha,3}$ 17, $J_{2\alpha',3\alpha}=J_{3\alpha,4}=16$, $J_{3,3\alpha}$ 9, $J_{3,4}$ 8, $J_{4,5}=J_{6,7}=20$, $J_{4,6}$ 9, $J_{4,7}=J_{5,6}=18$, $J_{5,7}$ 13 Гц.

Таблица 13

Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилбензоциклобутенов^а.

Соеди- нение	δ_F , м.д.																	
	1	1 α		1 β	2		2 α		2 β	2 γ	3	4	5	6	2', 6'	3', 5'	4'	
		A'	B'		A	B	A	B										
2	32.8				67.6	58.3					27.3	19.8	20.3	30.8	21.9	2.2	14.3	
3					65.7	55.8					26.5	16.6	19.2	28.9	20.3	1.4	11.5	
E-16	31.8				8.8					86.8	27.0	19.8	20.4	29.4	22.2	2.2	14.9	
Z-16 ^б	30.7				1.2					84.6	27.3	20.0	20.1	29.0	23.1 ^б	2.2	14.7	
E-17					9.1					87.5	26.4	16.9	19.2	27.3	20.7	1.7	12.3	
Z-17					0.3					85.1	26.5	16.6	19.1	27.2	16.9, 25.5	1.6	12.2	
18 ^г			92.2		70.6	60.5					26.4	17.5	20.2	31.9	19.0, 28.9	2.0, 2.3	13.4	
E-26 ^д	32.4				11.3			45.2	36.7	80.9		29.2	19.7	20.4	28.2	22.8 ^е	2.2	14.8
Z-26 ^ж	31.1				5.5			41.3	33.6	80.3		29.7	19.8	20.2	27.5	~18 ^е , ~29 ^е	~2 ^е	14.4
E-27 ^з					11.5			46.7	35.6	80.7		28.4	16.7	19.0	26.0	20.9	1.7	12.2
Z-27 ^и					4.5			41.8	33.8	80.6		29.2	16.3	19.3	25.7	18.2, 26.2	1.3	12.0

Таблица 13 (продолжение)

Соеди- нение	δ_F , м.д.																
	1	1α		1β	2		2α		2β	2γ	3	4	5	6	$2', 6'$	$3', 5'$	4'
		A'	B'		A	B	A	B									
28		49.4	43.5	81.0	72.9	63.8				25.5	17.6	20.3	34.9	20.6, 30.5	2.0, 2.2	13.7	
29		47.8		80.9						34.6	17.8	28.2	35.2	26.9	2.4	13.2	
33					15.6		-22.7		90.0, 87.1	30.4	15.9	19.6	23.4	22.6, 26.6	0.9, 1.5	12.1	
E-56		53.5	47.6	81.1	22.7		46.6	41.1	81.0		27.9	17.3	20.0	33.3	19.9, 30.2	2.0, 2.1	14.4
Z-56		56.9	45.8	81.5	7.5		42.1	34.1	80.7		27.6	17.4	19.8	33.0	18.7, 35.4	2.1	14.6
61							53.8	48.0	81.6		27.9	26.1	19.9	39.6	25.4, 27.3	13.3, 14.1	
73		93.8			17.4		49.9	40.3	80.9		27.2	17.2	20.1	31.1	18.4, 28.6	2.2	13.9
74		95.9					49.9	40.7	81.6		24.9	15.2	16.2	29.9	18.0, 30.8	1.3, 1.7	12.4
E-82 ^к		56.2	46.1	80.8	18.3					87.5	26.4	17.1	20.0	31.4	19.4, 29.7	2.0, 2.5	14.5
Z-82 ^л		55.0	44.2	81.4	2.4					85.7	25.1	17.7	19.8	34.0	18.7, 33.4	2.6	14.7
100					69.1	62.6					26.8	17.9	20.4	29.6	не проявляются	1.9	12.6
242	30.8		50.8		76.6	68.0	59.2				27.7	20.5	20.8	31.0	23.9	25.5	
244			50.7		76.4	66.1	56.6				26.9	17.3	19.8	29.2	22.4	24.6	
247		62.4	51.2	81.4	68.6	56.3					25.9	15.6	18.5	27.4	24.3	15.8, 33.1	12.8

Таблица 13 (продолжение)

Соединение	$J_{FF}^M, \Gamma_{\Sigma}$										
	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{3,6}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	$J_{6,2'}$	$J_{6,6'}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	другие
2	19	8	24	18	9	19	21	21	200		$J_{1,A} 19, J_{1,B} 11, J_{1,4} 5$
3	20	7	24	18	8	20	20	20	198		$J_{2'(6'),A} 7$
E-16	18	8	23	18	9	18	15	15			$J_{1,2\gamma} 14, J_{1,4} 4, J_{2,5} 2, J_{2'(6'),2\gamma} 9$
Z-16	18	7	23	18	8	18					$J_{1,2\gamma} 4, J_{2'(6'),2\gamma} 7$
E-17	19	8	24	19	8	19	12	12			$J_{2'(6'),2\gamma} 9, J_{2,2\gamma} 9, J_{2\gamma,3} 4, J_{2,5} 3$
Z-17	19	7	24	18	7	19	12	12			$J_{2'(6'),2\gamma} 5, J_{2,2\gamma} 10, J_{2,3} 4, J_{2,5} 4, J_{2\gamma,3} 4$
18	20	8	23	18	9	18	86		206		$J_{1\alpha,B} 13, J_{A,6'} 31$
E-26	18	9	23	18	8	18	12	12	293		$J_{1,4} 4, J_{2,5} 3, J_{2\beta,3} 18$
Z-26			24		9	19	9	9	290		$J_{2\beta,3} 20$
E-27	18	8	24	19	7	19	12	12	291		$J_{2,5} 4, J_{2\beta,3} 19$
Z-27	18	9	24	19	7	19			290		$J_{2,5} 4, J_{2\beta,3} 21$
28	20	8	23	18	10	18	95		203	280	$J_{A,6'} 33, J_{B',6'} 61, J_{A',B} 21, J_{B,B'} 21, J_{1\beta,6} 20$
29	20	11	23	18	11	18	39	39			$J_{1\beta,6} 9$

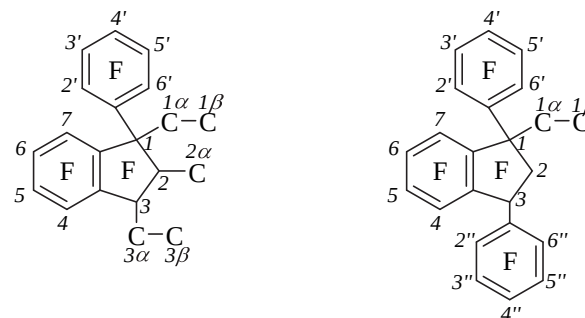
Таблица 13 (продолжение)

Соединение	$J_{FF}^M, \Gamma\text{Ц}$										
	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{3,6}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	$J_{6,2'}$	$J_{6,6'}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	Другие
33	19	9	25	18	6	20					$J_{2,5}$ 5
E-56	19	9	22	19	9	18	69		288	274	$J_{A,A'}$ 52, $J_{A,B'}$ 11, $J_{A',B}$ 13, $J_{B,6'}$ 57, $J_{B,B'}$ 56, $J_{B',6'}$ 59, $J_{1\beta,6}$ 27, $J_{2,5}$ 5, $J_{2,6'}$ 22, $J_{2\beta,3}$ 24
Z-56	19	9	22	19	10	19	67		280	271	$J_{B',6'}$ 130, $J_{B,6'}$ 62, $J_{1\beta,6}$ 28, $J_{2,5}$ 3, $J_{2\beta,3}$ 21
61	19	8	22	18	13	18	178		290		$J_{B,3}$ 90
73	20	9	22	18	9	19	69		285		$J_{1\alpha,A}$ 17, $J_{1\alpha,B}$ 19, $J_{1\alpha,6'}$ 18, $J_{1\alpha,6}$ 8, $J_{B,6'}$ 56, $J_{2,2\beta}$ 19, $J_{2,5}$ 4, $J_{2\beta,3}$ 20
74	20	7	23	18	8	19	60		284		$J_{1\alpha,A}$ 23, $J_{1\alpha,B}$ 18, $J_{1\alpha,6'}$ 20, $J_{1\alpha,6}$ 8, $J_{B,6'}$ 55, $J_{2\beta,3}$ 22
E-82	20	8	23	18	9	18	53		274		$J_{A',2\gamma}$ 20, $J_{B',2\gamma}$ 19, $J_{B',6'}$ 64, $J_{1\beta,6}$ 23, $J_{2,5}$ 4, $J_{2\gamma,3}$ 8
Z-82	20	8	23	18	10	18	84			271	$J_{B',6'}$ 116, $J_{1\beta,6}$ 25, $J_{2,5}$ 2, $J_{2\gamma,3}$ 7, $J_{2\gamma,6'}$ 23
100	20	8	24	18	9	19	27	27	188		$J_{2'(6'),A}$ 9
242	19	8	24	18	9	18	20	20	200		$J_{1,A}$ 19, $J_{1,B}$ 10, $J_{A,2'(6')}$ 6, $J_{1\alpha,3'(5')}$ 31, $J_{1\beta,3'(5')}$ 14
244	20	8	24	18	8	19	20	20	199		$J_{A,2'(6')}$ 7, $J_{1\alpha,3'(5')}$ 31, $J_{1\beta,3'(5')}$ 7
247	19	7	23	19	7	19	23		202	284	$J_{2',3'} = J_{3',4'} = J_{4',5'} = J_{1\beta,5'} = 21$, $J_{2',4'}$ 7, $J_{2',5'} = J_{3',5'} = 10$, $J_{A',5'}$ 56, $J_{B,B'}$ 70, $J_{A,B'}$ 17

Таблица 13 (продолжение)

^а Нумерация атомов для некоторых соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектры соединений **33**, **73**, **74**, *E,Z*-**82** записывали на приборе Bruker AV-300, остальных соединений – на Bruker WP-200. ^б Спектр записан для смеси изомеров *E*-**16** и *Z*-**16** (67:33). ^в Сдвиг сигнала в спектре, записанном при 90°C (при комнатной температуре сигналы не видны). ^{г,д} Спектр записан для смеси ^г соединений **18** и **20** (67:33), ^д изомеров *E*-**26** и *Z*-**26** (83:17). ^е Сигнал уширен. ^{ж,з,и,к,л} Спектр записан для смеси ^ж изомеров *Z*-**26** и *E*-**26** (55:45), ^з изомеров *E*-**27** и *Z*-**27** (92:8), ^и изомеров *Z*-**27** и *E*-**27** (86:14), ^к изомеров *E*-**82** и *Z*-**82** (80:20), ^л изомеров *E*-**82** и *Z*-**82** (55:45). ^м Для всех соединений $J_{4',2'(6')}$ 4-5, $J_{4',3'(5')}$ 21 Гц.

Таблица 14

Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилиндианов^a

Соеди- нение	δ_F , м.д.															
	1	1 α		1 β	2(2 α)		3(3 α)		3 β	4	5	6	7	2', 6' (2'', 6'')	3', 5' (3'', 5'')	4' (4'')
		A	B		A'	B'	A''	B''								
5	18.7				43.8	33.6	62.8	51.0		24.0	18.2	18.6	23.6	22.7 ^б , 25.1 ^б	2.5 ^б	14.4
6					45.0	32.5	64.8	50.4		23.0	14.6	17.3	22.0	22.7 ^б	2.2	12.5
E-38					51.5	39.9	-5.9 (45.7)	(44.3)	82.3	29.1	14.7	17.9	21.6	22 ^б	2.3	12.7
Z-38					48.0	40.4	5.2 (45.4)	(43.7)	82.1	30.7	14.9	18.0	22.2	21.9, 23.1	1.9, 2.5	12.7
39		63.1	59.4	86.2	56.2	49.3				20.7	13.3	11.3	30.4	25.1, 34.3 (20.7, 23.4)	1.0, 1.3, 1.6, 1.6	12.6 (11.6)
40		60.0	58.7	86.0	55.3	48.1	59.2	56.9		23.3	16.4	18.1	29.1	28.4, 33.6	2.6, 3.2	14.5
E-41 ^В	18.7				50.6	40.5	-7.3 (45.8)	(43.7)	82.6	30.3	18.1	18.7	23.8	не проявляются	не проявляются	14.3

Таблица 14 (продолжение)

Соеди- нение	δ_F , м.д.															
	1	1α		1β	$2(2\alpha)$		$3(3\alpha)$		3β	4	5	6	7	$2', 6'$ ($2'', 6''$)	$3', 5'$ ($3'', 5''$)	$4'$ ($4''$)
		A	B		A'	B'	A''	B''								
Z-41 ^Б	24.5				47.9	42.6	2.2 (45.6)	(43.5)	82.3	31.1	18.0	18.9	24.1	22.1, 27.3	1.5, 3.2	14.6
42		64.3	61.7	82.3	59.7	55.4	26.5			24.2	16.7	17.4	30.8	26.4, 33.5 (23.8, 25.1)	2.0, 3.1, 3.1, 3.5	15.4 (14.8)
46		58.1	57.1	85.4	61.2	47.1				29.4	16.6	25.9	28.6	31.8 ^б	3.1 ^б	14.3
48					67.8	57.4	(58.1)		85.8, 85.2	33.1	14.8	16.3	22.5	21.8	2.2	12.4
49	25.9				64.9	55.7	(57.8) (59.5)	(58.1)	85.9, 85.3	34.0	18.1	17.3	24.1	21.3, 26.6	1.6, 3.1	14.4
101					49.1	43.3	61.5	52.5		22.7	15.4	18.0	25.4	не проявляются	2.1	13.8
E-203 ^Г					51.1	38.3	-7.1 (86.8)			27.5	14.9	17.7	21.9	не проявляются	2.3	12.6
Z-203					46.7	38.9	5.1 (88.1)			28.6	14.8	17.9	22.3	20.3, 24.2	2.0, 2.5	12.7
E-204 ^Д	17.5				49.5	38.1	-9.0 (86.4)			28.4	18.3	18.9	23.9	не проявляются	не проявляются	14.4
Z-204 ^Д	24.0				45.9	40.5	2.3 (87.6)			29.2	18.3	19.0	24.2	22.4, 26.2	1.6, 3.3	14.6
E-276 ^Е	16.6				-11.2 (89.7)		66.5	58.6		23.7	18.4	19.1	22.7	24.3, 25.7	1.7, 3.1	14.6
Z-276 ^Ж	17.4				-14.6 (88.6)		62.9			23.4	18.2	19.2	23.0	23.6, 27.9	2.0, 3.6	14.9

Таблица 14 (продолжение)

Соеди- нение	δ_F , м.Д.															
	1	1α		1β	$2(2\alpha)$		$3(3\alpha)$		3β	4	5	6	7	$2', 6'$ ($2'', 6''$)	$3', 5'$ ($3'', 5''$)	$4'$ ($4''$)
		A	B		A'	B'	A''	B''								
$E-277^3$				-8.5 (90.5)	68.5	55.9		22.4	14.4	17.4	20.5	21.6, 26.3	1.5, 1.9	12.5		
$Z-277^u$				-12.9 (89.0)	63.6	62.8		21.9	14.7	17.7	21.5	24.0, 25.8	1.6, 2.4	12.6		
380				-10.3 (91.2)	-4.2 (45.7)	83.0 (42.8)	26.1	14.6	17.5	21.5	21.1, 25.5	2.0, 2.1	13.0			
Соеди- нение	J_{FF}^K , Гц															
	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{4,7}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	$J_{1,6'}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	$J_{A''B''}$	другие					
5	20	8	16	18	7	20			243	263	$J_{1,5}$ 7					
6	20	7	16	19	6	20			235	260						
$E-38$	20	9	16	20	6	21			245	295	$J_{A'',4}$ 42, $J_{3,6}$ 5					
$Z-38$	20	9	16	19	6	21			248	296	$J_{A'',4}$ 60, $J_{3,6}$ 6					
39	20	5		20	7	19		280	240		$J_{A,6'}$ 90, $J_{2'(6'),4'}$ 6, $J_{3'(5'),4'}$ 22, $J_{2''(6''),4''}$ 4, $J_{3''(5''),4''}$ 21					
40	20	7	16	20	8	19		280	245	260	$J_{A,6'}$ 66, $J_{B,6'}$ 67, $J_{1\beta,B'}$ 15, $J_{2'(6'),4'}$ 7, $J_{3'(5'),4'}$ 22					
$E-41$	19		16	19	7	21			250	296	$J_{A'',4}$ 42, $J_{1,5}$ 7					
$Z-41$	19	9	16	19	7	20	54		250	298	$J_{A'',4}$ 52, $J_{1,5}$ 7, $J_{3,6}$ 5					

Таблица 14 (продолжение)

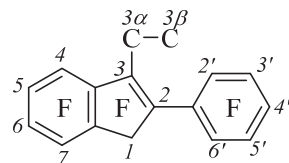
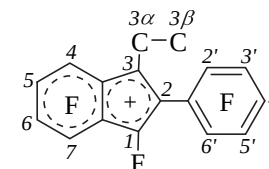
Соединение	$J_{FF}^K, \Gamma \Pi$										
	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{4,7}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	$J_{1,6'}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	$J_{A''B''}$	другие
42	20	8		20	8	19		282	245		$J_{A,6'} 82, J_{3,6''} 62, J_{3,6} 8, J_{2'(6'),4'} 7, J_{3'(5'),4'} 22, J_{2''(6''),4''} 5, J_{3''(5''),4''} 21$
46	21	12	16	19	7	20		282	285		$J_{A,B'} 37, J_{A,2''}=J_{A,6''}=45, J_{A,7} 20, J_{B,B'}=J_{B,2''}=J_{B,6''}=J_{B,7''}=29, J_{1\beta,B'} 14$
48	20	9	15	20	6	21			269		
49	19	9	16	20	7	21	56		267	296	$J_{1,5} 7$
101	20	7	16	19	7	20			232	262	
<i>E-203</i>	19	8	16	19	6	21			246		$J_{3,6} 4, J_{3\alpha,4} 20, J_{3\alpha,B} 15$
<i>Z-203</i>	19	8	16	19	6	21			252		$J_{3,6} 6, J_{3\alpha,4} 22, J_{A,3\alpha} 16$
<i>E-204</i>									252		
<i>Z-204</i>	19	9	16	19	7	21	60		255		$J_{1,5} 7, J_{3,6} 5, J_{3\alpha,4} 21$
<i>E-276</i>	20	6	17	20	7	21	70			273	$J_{1,5} 7, J_{1,2\alpha} 19, J_{2\alpha,A''} 16$
<i>Z-276</i>	20	7	17	20	7	20	72				$J_{1,5} 6$
<i>E-277</i>	21	7	17	19	6	21				271	$J_{2\alpha,A''} 15$
<i>Z- 277</i>	20	7	17	19	6	19				273	
380	20	9	17	20	6	20				294	

Таблица 14 (продолжение)

Соединение	$J_{\text{FF}}^{\text{к}}, \text{Гц}$									
	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{4,7}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	$J_{1,6'}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	$J_{A''B''}$ другие
397	19	8	14	16	11	21				$J_{2'(6'),4'} 3$, $J_{3'(5'),4'} 21$, $J_{3\alpha,4} 40$, $J_{3\beta,4} 15$
413a	19	8	13	16	11	21				$J_{2'(6'),4'} 3$, $J_{3'(5'),4'} 21$, $J_{3\beta,4} 36$
413б	19	9	13	16	11	21				$J_{3'(5'),4'} 21$, $J_{3\alpha,4} 134$

^а Нумерация атомов в некоторых соединениях не соответствует номенклатурным правилам. Спектры соединений **6**, **39**, **40**, **42**, **48**, **49**, **101**, **Z-203** записывали на приборе Bruker WP-200, остальных соединений – на приборе Bruker AV-300. ^б Сигнал уширен. ^{в-и} Спектр записан для смеси изомеров ^в **E-41** и **Z-41** (14:86), ^г **E-203** и **Z-203** (25:75), ^д **E-204** и **Z-204** (15:85), ^е **E-276** и **Z-276** (80:20), ^ж **Z-276** и **E-276** (82:18). ^з **E-277** и **Z-277** (88:12), ^и **Z-277** и **E-277** (80:20). ^к Для всех соединений (за исключением **39**, **40**, **42**, **46**) $J_{2'(6'),4'} 4-5$, $J_{3'(5'),4'} 21$ Гц.

Таблица 15

Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилинденон, -инденонови полифторфенилинденильных катионов^a

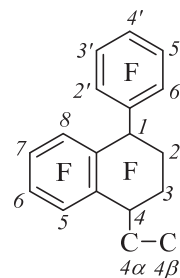
Соединение (катион)	δ_F , м.д.									
	1	3 α	3 β	4	5	6	7	2', 6'	3', 5'	4'
201		96.1		28.6	20.8	14.7	29.7	25.5	1.6	13.1
202	42.9	96.9		26.5	16.2	13.2	23.9	24.6	2.1	13.4
(216)	181.2	95.2		73.6, 71.9		25.1	105.0	31.2	5.5	20.7
(395)	177.9	47.5	82.0	79.0	73.4	25.5	106.2	30.0	5.5	20.0
397		47.8	78.8	32.5	21.2	14.9	29.4	24.8	1.3	12.6
(411)	174.4	-8.6	92.5	81.1	73.1	25.7	~104	29.2	5.3	19.5
413a		-10.5	89.1	38.9	22.0	14.5	28.1	25.0	1.3	13.0
413b		-7.3	89.6	34.2	21.0	15.0	28.7	23.9	1.0	11.6

Таблица 15 (продолжение)

Соединение (катион)	J_{FF} , Гц						
	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{4,7}$	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{6,7}$	другие
201	20	7	14	16	11	21	$J_{3\alpha,4}$ 22, $J_{2'(6'),4'}$ 3, $J_{3'(5'),4'}$ 21
202	20	7	16	17	8	21	$J_{1,7}$ 5, $J_{3\alpha,4}$ 21, $J_{2'(6'),4'}$ 3, $J_{3'(5'),4'}$ 21
(216)	$J_{1,7} \sim 90$, $J_{1,4} \sim J_{5,7} \sim 55$						
(395)	$J_{1,7} \sim 90$, $J_{1,4} \sim 65$, $J_{5,7} \sim 55$						
397	19	8	14	16	11	21	$J_{2'(6'),4'}$ 3, $J_{3'(5'),4'}$ 21, $J_{3\alpha,4}$ 40, $J_{3\beta,4}$ 15
413a	19	9	13	16	11	21	$J_{3'(5'),4'}$ 21, $J_{3\alpha,4}$ 134
413b	19	8	13	16	11	21	$J_{2'(6'),4'}$ 3, $J_{3'(5'),4'}$ 21, $J_{3\beta,4}$ 36

^a Нумерация атомов катионов не соответствует номенклатурным правилам. Спектры соединений **201**, **202** записывали на приборе Bruker WP-200, соединения **397** – на Bruker AV-400, остальных соединений и катионов – на Bruker AV-300.

Таблица 16

Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилтетралинов^a.

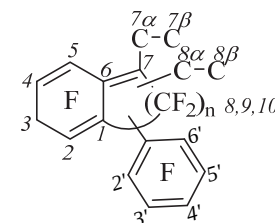
Соединение	δ_F , м.д.														
	1	2		3		4(4 α)		4 β	5	6	7	8	2', 6'	3', 5'	4'
		A	B	A'	B'	A''	B''								
8	12.5	41.2	29.5	32.8	22.4	61.4	50.2		27.6	17.0	17.7	28.7	25.2, 25.4	1.8, 3.6	14.4
9		45.1	27.3	37.4	20.4	64.7	46.6		26.2	13.8	16.6	27.9	17.8, 27.1	2.4, 2.8	12.8
<i>E</i> - 51 ^б	12.8	43.9	31.8	40.6	36.1	-12.5 (49.6)		82.4	33.2	16.9	17.9	30.6	23.0, 28.1	2.0, 3.2	14.5
<i>Z</i> - 51	20.6	~48 или ~45	~29 или ~28	~48 или ~45	~29 или ~28	-16.4 (48.0)		82.2	32.6	17.3	17.7	29.9	24.5, 25.4	1.8, 3.6	14.2
<i>E</i> - 52		42.1	34.0	40.3	38.8	-11.3 (49.3)		82.6	32.4	14.0	17.0	30.4	23.5, 24.3	2.1, 2.5	12.6
<i>Z</i> - 52		~49 или ~47	~30 или ~29	~49 или ~47	~30 или ~29	-15.8 (48.4)		82.3	31.3	13.8	16.5	29.3	17.8, 27.1	2.4, 2.8	12.7
104		48.4	37.9	39.3	23.7	63.1	48.9		26.6	14.4	17.1	26.8	32.4, 32.7	1.4, 3.5	14.0

Таблица 16 (продолжение)

Соединение	J_{FF} , Гц									
	$J_{5,6}$	$J_{5,7}$	$J_{5,8}$	$J_{6,7}$	$J_{6,8}$	$J_{7,8}$	J_{AB}	$J_{A'B'}$	$J_{A''B''}$	другие
8	20	9	11	20	8	20	282	275	292	$J_{1,2'}$ 72, $J_{5,A''}$ 10, $J_{5,B''}$ 35, $J_{4',2'(6')}$ 5, $J_{4',3'(5')}$ 21
9	20	8	11	20	7	20	280	275	290	$J_{5,B''}$ 42, $J_{4',2'(6')}$ 5, $J_{4',3'(5')}$ 21
<i>E</i> - 51	20	10	16	21	8	21	282	267		$J_{1,6'}$ 72, $J_{4',2'(6')}$ 5, $J_{4',3'(5')}$ 21
<i>Z</i> - 51	20	9		20	8	21	280	280		$J_{1,2'}$ 71, $J_{4',2'(6')}$ 5, $J_{4',3'(5')}$ 21
<i>E</i> - 52	21	10	11	21	7	21	282	265		$J_{4',2'(6')}$ 5, $J_{4',3'(5')}$ 21
<i>Z</i> - 52	21	9	11	21	7	21	275	275		$J_{4',2'(6')}$ 4, $J_{4',3'(5')}$ 21
104	21	8		21	8	21	270	260		$J_{4',2'(6')}$ 6, $J_{4',3'(5')}$ 21

^a Спектры соединений (кроме *E*-**51**) записаны на приборе Bruker WP-200. ^b Спектр записан для смеси изомеров *E*-**51** и *Z*-**51** (33:67) на приборе Bruker AV-400.

Таблица 17

Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных бициклотриенов и -триенонов^а.

Соеди- нение	δ_F , м.д.															
	2	4	5	$7\alpha(3)$		7β	$8(8\alpha)$		8β	9		10	2', 6'	3', 5'	4'	
				A	B		A	B			A'					B'
53	53.7	21.2	33.7				56.8	25.6	46.6		43.4	-28.1, 44.1 ^б , 82.3 ^в	23.5, 24.9	2.8	14.6	
57	43.4	32.0	28.2	48.8		79.4	(61.0)	(45.6)	81.7			27.2			2.9	15.0
60	33.8	30.4	27.9				(51.0)	(48.9)	81.6			28.3			3.4	19.8
75	38.8	32.4	28.4	54.9	48.2	79.1	(91.4)						26.1	3.1	14.7	
85	29.2	33.0	27.9	-22.5		86.1, 86.9	(94.2)						27.1	3.2	14.8	
87	35.4	63.6		-16.9 или -15.8		г	(-16.9 или -15.8)		г					27.8	1.5	13.4
102	41.8	~26	11.2	(57.3)			53.6	52.1	49.0		48.0	~26			2.4	14.6
103 ^д	54.9	21.8	17.9	(52.8)			47-50			24.2		47-50	24.2, 25.0	2.0	13.7	
288	40.4	24.0	25.9				-5.3 (87.1)			57.0		52.5	24.3, 27.4	2.9, 3.1	15.9	
421 ^е	33.7	38.4	30.2	-17.2		88.5	71.7									

Таблица 17 (продолжение)

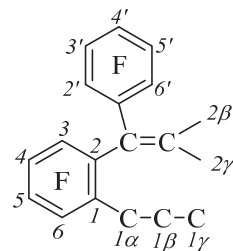
Соеди- нение	δ _F , м.д.														
	2	4	5	7 α(3)		7β	8(8α)		8β	9		10	2', 6'	3', 5'	4'
				A	B		A	B		A'	B'				
424	33.6	38.8	29.1	-18.8		86.8, 86.5	8.7 (84.5)								
425a ^ж	41.9	29.6	39.3	-6.5		88.5	57.1 49.7								
425б ^ж	42.2	28.8	34.1	-15.5		89.2	57.8 49.7								
434	41.4	27.2	32.3	105.8		97.5 59.1									
J _{FF} , Гц															
53	J _{2,4} 7, J _{4,5} 9, J _{2,10} 55, J _{AB} 305, J _{A'B'} 267														
57	J _{2,4} =J _{4,5} =7, J _{2,2'(6')} 42, J _{B,2'(6')} 47, J _{AB} 288														
60	J _{2,4} =J _{2,5} =J _{4,5} =8, J _{5,2'(6')} 31, J _{AB} 290														
75	J _{2,4} =J _{4,5} =7, J _{2,2'(6')} 33, J _{AB} 292														
85	J _{2,4} =J _{4,5} =7														
87	J _{7α,8α} 48														
102	J _{2,3} =J _{3,4} =27, J _{AB} 259, J _{A'B'} 263														
103	J _{2,3} =J _{3,4} =27														

Таблица 17 (продолжение)

Соединение	J_{FF} , Гц
288	$J_{2,A'}=J_{2,4}=J_{5,2'(6')}=7$, $J_{2,B'}$ 8, $J_{4,5}$ 9, $J_{6',8}$ 37, $J_{8,8\alpha}$ 12, $J_{8,B}$ 17, $J_{4',2'(6')}$ 4, $J_{4',3'(5')}$ 21, $J_{A'B'}$ 277
421	$J_{2,4}=J_{2,5}=9$, $J_{4,5}$ 7
424	$J_{2,4}=J_{2,5}=9$, $J_{4,5}=J_{4,8}=6$
425a	$J_{5,7\alpha}$ 155
425б	$J_{5,7\beta}$ 37, $J_{7\alpha,8}$ 32
434	$J_{2,4}$ 5, $J_{2,5}$ 4, $J_{2,9}$ 12, $J_{4,5}$ 7, $J_{5,7\alpha}$ 29, $J_{7\alpha,8\alpha}$ 8, $J_{8\alpha,9}$ 11

^а Спектр соединения **60** записывали на приборе Bruker AV-400, соединений **53**, **57**, **102**, **103** – на приборе Bruker WP-200, остальных соединений – на приборе Bruker AV-300. ^б $\underline{\text{CF}_2\text{CF}_3}$. ^в $\text{CF}_2\underline{\text{CF}_3}$. ^г 4 группы CF_3 – 88.4, 89.8, 90.8, 91.9 м.д. ^{д,е,ж} Спектр записан для смеси ^д изомеров **103** и **104** (67:33), ^е соединений, приведенных на стр. 264, ^ж изомеров **425** (конформеры **а:б**=63:37) и **427** в соотношении 71:29.

Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных диарилалкенов



и алкенилбензофенонов^а

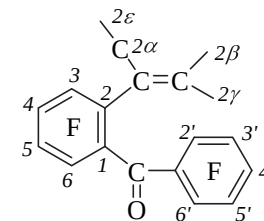


Таблица 18

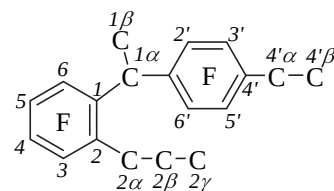
Соеди- нение	δ_F , м.д.												
	1α (1γ)	1β (2α)		3	4	5	6	2β	2γ	2ϵ	$2', 6'$	$3', 5'$	$4'$
		A	B										
20^б	105.2			26.4 или 28.4	12.3 или 14.8	12.3 или 14.8	26.4 или 28.4	86.2 или 87.2	86.2 или 87.2		23.4	0.9	10.5
<i>E</i> - 58	(80.9)	41.7		29.9	18.0	13.5	29.6	91.2	56.3		24.0 ^б , 25.0 ^б	1.8	13.5
<i>Z</i> - 58	(80.7)	42.2	40.8	30.7	17.6	13.7	28.9	57.6	92.7		24.9 ^б	1.9	13.2
<i>E</i> - 62^г		(53.3)	(52.0)	28.9	17.6	13.8	25.8	95.7	67.9	78.7	21.4	2.6	16.8
<i>Z</i> - 62		(50.3)	(49.5)	29.6	18.2	14.4	26.2	58.7	92.5	77.9	21.1	2.6	16.7
<i>E</i> - 78^д		(104.5)		28.8	18.0	13.8	25.5	93.9	57.6		21.2	2.8	16.9
<i>Z</i> - 78^д		(100.9)		29.2	18.2	14.2	25.9	53.9	92.6		21.2	2.8	16.9
79^д		(50.3)	(49.2)	29.5	16.7	13.2	24.5	94.5	96.4	76.8	21.4	2.5	16.9
93^с	(80.8)	41.4 ^б		29.7	17.1	12.3	28.1	89.3	88.3		23.5	1.3	11.2
<i>E</i> - 97		(29.6)		30.9	17.2	16.0	24.7	93.7	0.8		21.7	2.8	17.5
<i>Z</i> - 97^ж		(50.8)		29.8	17.7	16.5	25.4	15.5	92.9		21.5	2.8	17.2

Таблица 18 (продолжение)

Соединение	J_{FF} , Гц										
	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{3,6}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	J_{AB}	$J_{2\alpha,2\beta}$	$J_{2\alpha,2\gamma}$	$J_{2\beta,2\gamma}$	другие
E-58	20	7	10	21	8	21				9	$J_{3,2'(6')}$ 10, $J_{2\beta,2'(6')}$ 4
Z-58	21	7	10	20	8	21	302			9	$J_{3,2'(6')}$ 10, $J_{2\beta,2'(6')}$ 17, $J_{A,6}$ 22, $J_{B,6}$ 28, $J_{1\gamma,6}$ 7, $J_{4',2'(6')}$ 5, $J_{4',3'(5')}$ 21
E-62	21	7	10	20	9	22	285			8	$J_{2\beta,B}$ 24, $J_{4',2'(6')}$ 6, $J_{4',3'(5')}$ 21
Z-62	22	7	11	20	9	23	278			8	$J_{2\beta,A}$ 29, $J_{2\beta,B}$ 16, $J_{2\beta,2\epsilon}$ 15, $J_{3,2\epsilon}$ 9, $J_{4',2'(6')}$ 6, $J_{4',3'(5')}$ 21
E-78	22	6	11	20	9	23		11	11	8	$J_{2\alpha,3}$ 4
Z-78	22	6	11	20	9	23		19		8	
79	22	6	11	20	8	23					$J_{2\beta,B}$ 28
93	21	7		20	8	22					$J_{2\beta,2'(6')}$ 15
E-97	21	8	12	19	8	22		21	141	11	$J_{2\alpha,3}$ 4, $J_{2\gamma,3}$ 18
Z-97	22	8	11	19	8	22		7	6	13	

^a Спектры соединений **E**, **Z-78**, **79**, **93** записывали на приборе Bruker AV-300, остальных соединений – на Bruker WP-200. ^b Спектр записан для смеси изомеров **E-16**, **18** и **20** (10:60:30). ^c Сигнал уширен. ^{г,д,е,ж} Спектр записан для смеси ^г изомеров **E-62** и **Z-62** (34:66), ^д изомеров **E-78**, **Z-78** и **79** (29:45:26), ^е соединений **93** и **94** (83:17), ^ж изомеров **E-97** и **Z-97** (82:18).

Спектры ЯМР¹⁹F и ¹H полифторированных диарилалканов



и бензофенонов^a

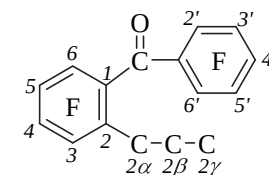


Таблица 19

Соединение	$\delta_F(\delta_H)$, м.д.												
	1α	1β	2α	2β	2γ	3	4	5	6	2', 6'	3', 5'	4'[4'\alpha]	$4'\beta$
19^b	(5.7)	96.4	108.1			28.2	13.0	15.8	~32	23.9	1.4	10.8	
94^b		96.3		42.9 и 42.1 ^r	81.3	29.0	12.7	18.3	32.6	23.8	1.9	11.7	
98			-38.4 (6.4)	40.6 и 32.5 ^r	79.1	28.8	14.9	13.8	23.7	21.9	2.5	17.7	
99			-37.5 (6.1)	84.9		28.2	14.5	13.6	23.4	22.0	2.5	17.7	
249	84.7		108.3			29.1	15.8	16.3	29.7	24.2	25.8	[50.4]	76.5
250			106.9			27.5	14.9	16.8	22.2	23.6	26.2	[50.4]	76.6
292			59.0	37.1	81.7	30.5	13.7	17.5	22.2	22.5	2.7	19.0	
298	87.5		63.9	40.5	81.2	32.8	15.4	17.0	30.7	22.2	2.4	14.6	
304			56.2	78.1		30.3	13.7	17.3	22.2	22.7	2.7	19.0	
310	87.9		60.9	80.7		32.8	15.3	16.9	30.6	22.3	2.4	14.5	
317			106.8			26.9	13.8	16.3	21.6	22.4	2.9	19.0	
318	86.7		108.3			28.7	15.1	15.9	29.4	22.2	2.4	14.6	

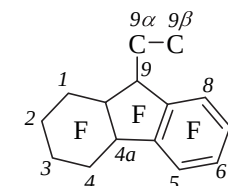
Таблица 19 (продолжение)

Соединение	J_{FF} , Гц										
	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{3,6}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	$J_{2\alpha,3}$	$J_{2\beta,3}$	$J_{4',2'(6')}$	$J_{4',3'(5')}$	другие
19	21	9	9	21	8	21	28				$J_{1\beta,6}$ 22, $J_{1\beta,2'(6')}$ 13, $J_{H^{1\alpha},F^{1\beta}}$ 9
94	23	8		20	8	20		25	4	21	J_{AB} 299
98	20	7	11	21	7	23			6	21	J_{AB} 285, $J_{H^{2\alpha},F^{2\alpha}}$ 43, $J_{H^{2\alpha},F^B}$ 20
99	21	8	11	20	6	22	15	13	6	21	$J_{2\alpha,2\beta}$ 13, $J_{H^{2\alpha},F^{2\alpha}}$ 43, $J_{H^{2\alpha},F^{2\beta}}$ 6
249	21	9	9	21	9	21	32				$J_{1\alpha,2\alpha}=J_{1\alpha,2'(6')}=17$, $J_{1\alpha,6}$ 34, $J_{4'\alpha,3'(5')}$ 31, $J_{4'\beta,3'(5')}$ 7
250	21	9	11	20	6	22	18				$J_{4'\alpha,3'(5')}$ 31, $J_{4'\beta,3'(5')}$ 7
292	20	10	11	20	6	22	22	22	7	21	$J_{2\alpha,2\gamma}$ 10
298	21	10	9	21	9	21	33	24	5	21	$J_{1\alpha,2\alpha}=J_{1\alpha,2\beta}=23$, $J_{1\alpha,6}$ 39, $J_{1\alpha,2'(6')}$ 15, $J_{2\alpha,2\gamma}$ 10
304	20	10	11	20	6	22	21	16	7	21	
310	21	10	9	21	9	21	32	18	5	21	$J_{1\alpha,2\beta}$ 16, $J_{1\alpha,6}$ 41, $J_{1\alpha,2'(6')}$ 15
317	20	9	11	20	6	22	18		7	21	
318	21	9	10	21	9	21	32		5	21	$J_{1\alpha,2\alpha}$ 17, $J_{1\alpha,6}$ 35, $J_{1\alpha,2'(6')}$ 15

^a Спектры соединений **94**, **292**, **298**, **310**, **317**, **318** записывали на приборе Bruker AV-300, остальных соединений – на Bruker WP-200.

^{б,в} Спектр записан для смеси ^б соединений **E-16**, **Z-16** и **19** (51:34:15), ^в соединений **93** и **94** (83:17). ^г АВ-система.

Таблица 20

Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных производных флуорена и полифторфлуоренильных катионов^a

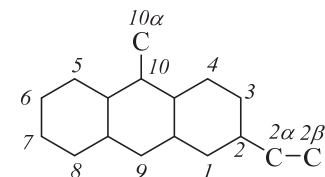
Соеди- нение (катион)	δ_F , м.д.																
	1		2		3		4		4a	5	6	7	8	9	9α		9β
	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B							A	B	
221	26.9		12.1		16.2		30.1			30.1	16.2	12.1	26.9	-17.9	85.7 ^б		
222	23.2		10.7		13.2		29.1			29.1	13.2	10.7	23.2		85.0 ^б		
(237) ^б	89.1 (62.2)		19.5 (7.4)		70.2 (54.0)		54.1 (24.0)			54.1	70.2	19.5	89.1		99.0 ^а (13.3)		
248	55.9	41.7	33.9	24.8	31.2	22.7	50.8	47.3		41.2	15.8	39.2	104.6 ^б	-20.7	89.1 ^б		
272			21.5		27.8		69.9	52.6	97.1 ^б	30.3	16.5	16.9	33.2		52.2	51.4	79.2
273 ^г	~52		21.8				57.7	46.7	96.1 ^б	31.3	15.8, 16.9		32.7		~52		78.6
274	34.7		15.5		51.3	44.3	51.6	43.7	96.7 ^б	30.1	16.2	14.7	31.7		52.1	50.9	78.5
278	58.2	38.8	38.3	20.1	39.6	24.0	54.1	42.5		31.8	16.2	16.6	34.6	99.1 ^б	58.3	57.3	80.3
279 ^д	70.5	61.6	12.6, 13.9				68.4	50.3	97.0 ^б	30.9	15.6, 16.7		32.6		56.3	54.8	80.7
(290) ^б	145.2 (110.5)		29.3 ^е (13.8)		93.4 (45.6)		77.3 (25.7)	50.3 (6.6)	98.8 ^б (2.1)	41.5 (11.4)	64.7 (48.5)	29.4 ^е (14.7)	68.8 (37.1)		57.9 (6.4)	56.8 (5.3)	83.4 (4.9)
293	28.1		12.1		16.6		30.3			30.3	16.6	12.1	28.1	-18.5	43.3		81.2

Таблица 20 (продолжение)

Соеди- нение (катион)	δ_F , м.д.																
	1		2		3		4		4a	5	6	7	8	9	9 α		9 β
	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B							A	B	
294	24.3		10.8		13.8		29.4			29.4	13.8	10.8	24.8		43.2		81.7
295	52.5		26.5, 29.5				50.5			31.6	16.6	17.7	33.7	97.8 ^б	97.8 ^б		
(302) ^б	90.1 (62.0)		19.7 (7.6)		70.3 (53.7)		53.9 (23.6)			53.9	70.3	19.7	90.1		50.9 (7.7)		82.5 (1.3)
	J_{FF} , Гц																
221	$J_{9,9\alpha}$ 11, $J_{9\alpha,1(8)}$ 21																
222	$J_{9\alpha,1(8)}$ 19																
(237)	$J_{9\alpha,1(8)}$ 43																
248	$J_{4A,5}$ 24, $J_{4B,5}$ 40, $J_{5,6}$ 20, $J_{5,7}$ 16, $J_{6,7}$ 18, $J_{7,8}$ 18, $J_{8,9}$ 34, $J_{8,9\alpha}$ 10, $J_{1A,1B}$ 301, $J_{2A,2B}$ 277, $J_{3A,3B}$ 275, $J_{4A,4B}$ 309																
272	$J_{2,4A}$ 11, $J_{2,4B}=J_{3,4B}=15$, $J_{3,4A}$ 29, $J_{4B,4a}$ 14, $J_{4B,5}$ 32, $J_{4a,5}$ 19, $J_{5,6}$ 20, $J_{5,7}$ 7, $J_{5,8}$ 15, $J_{6,7}=J_{7,8}=19$, $J_{6,8}$ 8, $J_{8,A}$ 67, $J_{8,B}$ 34, $J_{A,B}$ 279, $J_{4A,4B}$ 285																
273	$J_{4B,4a}$ 9, $J_{4B,5}$ 50, $J_{4a,5}$ 18, $J_{5,6}=J_{6,7}=J_{7,8}=20$, $J_{5,7}=J_{6,8}=8$, $J_{4A,4B}$ 286																
274	$J_{1,2}$ 8, $J_{1,3A}$ 11, $J_{1,3B}$ 10, $J_{1,B}$ 77, $J_{1,A}$ 31, $J_{1,9\beta}$ 10, $J_{2,3A(3B)}$ 23, $J_{2,4B}$ 9, $J_{3A,4B}$ 7, $J_{3A,4a}$ 15, $J_{3B,4A(4B)}$ 10, $J_{4A,4a}$ 6, $J_{4B,4a}$ 10, $J_{4B,5}$ 54, $J_{5,6}$ 20, $J_{5,7}$ 8, $J_{5,8}$ 15, $J_{6,7}$ 18, $J_{6,8}$ 7, $J_{7,8}$ 21, $J_{8,B}$ 30, $J_{8,A}$ 78, $J_{8,9\beta}$ 13, $J_{A,B}$ 281, $J_{3A,3B}$ 282, $J_{4A,4B}$ 266																
278	$J_{1B,A}$ 100, $J_{8,B}$ 85, $J_{5,6}=J_{6,7}=J_{7,8}=20$, $J_{5,7}=J_{6,8}=8$, J_{AB} 285, $J_{1A,1B}=J_{2A,2B}=J_{3A,3B}=J_{4A,4B}=280$																
(290)	$J_{A,B}$ 287, $J_{4A,4B}$ 301																
295	$J_{1,9(9\alpha)}$ 13, $J_{4,5}$ 35, $J_{5,6}$ 21, $J_{5,7}$ 8, $J_{5,8}$ 15, $J_{6,7}=J_{7,8}=20$, $J_{6,8}$ 9, $J_{8,9(9\alpha)}$ 24																
(302)	$J_{1,3}=J_{6,8}=45$, $J_{9\alpha,1(8)}$ 59																

^а Спектры соединений **248**, **272**, **295** и катиона **237** записывали на приборе Bruker WP-200, остальных соединений и катионов – на Bruker AV-300. ^б Группа CF₃. ^в В скобках приведены изменения химических сдвигов сигналов катиона относительно предшественника. ^{г,д} Спектр записан для смеси ^г изомеров **273** и **272** (34:66), ^д соединений **279**, **278** и **274** (29:34:37). ^е Сдвиги можно поменять местами.

Таблица 21

Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных производных антрацена^a

Соединение	$\delta_F(\delta_H)$, м.д.												
	1	2 α	2 β	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10 α
205	56.9			25.9, 28.4		28.2	56.9	25.9, 28.4		56.9	67.1		109.4
223^b	54.4			27.2	27.2	54.4	54.4	27.2	27.2	54.4	51.9	51.9	
224	25.2			15.2	19.5	28.4	28.4	19.5	15.2	25.2		-11.4	82.3
225	25.1			11.9	16.5	22.2	22.2	16.5	11.9	25.1		(5.4)	90.9
251	53.5	51.1	76.7		32.7	20.4	55.6 или 56.0	27.0	27.0	55.6 или 56.0	52.2	48.6	
252	51.8	50.5	76.6		39.0	25.0	25.7 или 26.0	16.2, 16.5		25.7 или 26.0	78.4	78.0	
253	52.0	50.6	76.7		43.8	25.9	26.5	20.5	15.9	25.6		77.4	
254^b	49.5	52.6	78.4		41.0	22.6	23.9	17.3, 18.0		23.9			
321	68.7	50.5	77.2		45.2	41.4	54.4	27.3	27.3	54.2	52.2	49.8	
322	76.8 и 68.5 ^г	50.0 и 48.3 ^г		(3.8)	43.3 и 36.0 ^г	61.9 и 34.0 ^г	54.5	27.3	27.3	54.5	52.2	50.6	

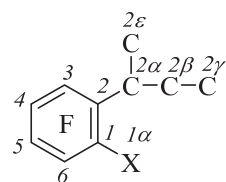
Таблица 21 (продолжение)

Соединение	J_{FF} , Гц
205	$J_{9,1(8)} 25, J_{10,4(5)} 30$
224	$J_{1,2}=J_{2,3}=J_{3,4}=20, J_{1,3} 9, J_{1,4} 14, J_{2,4} 12, J_{10,4(5)} 58, J_{10\alpha,4(5)} 13, J_{10,10\alpha} 10$
225	$J_{1,2}=J_{2,3}=J_{3,4}=20, J_{1,3} 10, J_{1,4} 14, J_{2,4} 5, J_{10\alpha,4(5)} 19, J_{H^{10},F^{10\alpha}} 7$
251	$J_{1,9} 92, J_{2\alpha,1(3)} 34, J_{2\beta,1(3)} 7, J_{1,3} 5, J_{1,4} 16, J_{4,10} 72, J_{3,4} 20, J_{5,10}=J_{8,9}=J_{9,10}=23$
252	$J_{2\alpha,1(3)} 33, J_{2\beta,1(3)} 7, J_{1,4}=J_{3,4}=J_{4,10}=18, J_{5,6}=J_{6,7}=J_{7,8}=20, J_{5,7}=J_{6,8}=7, J_{9,1(8)} 19$
253	$J_{1,2\alpha} 34, J_{1,2\beta} 8, J_{1,3} 6, J_{1,4} 18, J_{3,2\alpha} 33, J_{3,2\beta} 6, J_{3,4}=J_{4,10}=J_{5,10}=J_{5,6}=J_{6,7}=J_{7,8}=20, J_{5,7} 8, J_{6,8}=J_{5,8}=13$
254	$J_{2\alpha,1(3)} 34, J_{1,2\beta} 9, J_{3,2\beta} 6, J_{1,3} 3, J_{1,4}=J_{3,4}=18$
321	$J_{1,2\alpha} 26, J_{1,2\beta} 10, J_{1,3} 18, J_{1,9} 86, J_{1,10} 8, J_{3,2\alpha} 13, J_{3,2\beta} 7, J_{3,4} 7, J_{4,10} 34, J_{5,10} 23, J_{8,9} 24, J_{9,10} 21$
322	$J_{1A,1B} 299, J_{2\alpha A,2\alpha B} 291, J_{3A,3B} 271, J_{4A,4B} 291$

^a Нумерация атомов для некоторых соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектры соединений **321**, **322** записывали на приборе Bruker AV-300, остальных – на Bruker WP-200. ^b Спектр согласуется с описанным в работе [139]. ^в Спектр записан для раствора в $(CH_3)_2CO$. ^г Компоненты АВ-системы.

Таблица 22

Спектры ЯМР¹⁹F и ¹H полифторалкилбензолов^a

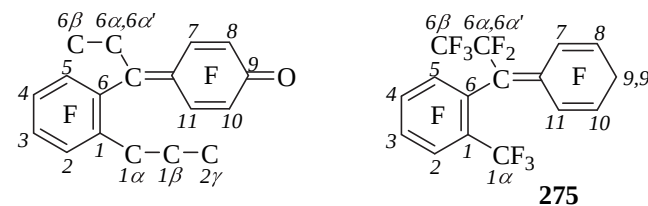


Соединение	$\delta_F(\delta_H)$, м.д.								
	1α	$2\alpha(2\varepsilon)$	2β	2γ	3	4	5	6	
334	108.9	61.6	39.3	81.4	33.8	17.1	18.2	30.7	
335		55.2	78.3		31.6	11.2	16.5	57.9	
336		54.8	77.5		30.2	9.6	16.1	40.2	
339		-10.3 (87.9)	87.9		33.8	9.1	15.8	43.1	
340		-12.8 (89.5)	43-45	82.4	35.4	9.4	16.1	43-45	
362	(7.31)	49.2	77.3		26.0	10.6	14.7	26.0	
365	(7.31)	-14.9 (86.9)	86.9		28.7	10.7	13.7	26.3	
366	(7.35)	-15.5 (88.8)	42.5	82.3	30.2	10.7	13.8	26.5	
Соединение	J_{FF} , Гц								
	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{3,6}$	$J_{4,5}$	$J_{4,6}$	$J_{5,6}$	$J_{2\alpha,3}$	$J_{2\beta,3}$	другие
334	22	11	10	20	10	21	37	22	$J_{1\alpha,2\alpha}$ 23, $J_{1\alpha,2\beta}$ 14, $J_{1\alpha,6}$ 38, $J_{2\alpha,2\gamma}$ 10
335	20	9	9	20	6	25	38	11	
336	20	10	10	20	5	20	40	10	
339	19	8	6	19	6	22		27	$J_{2\varepsilon,3}$ 27, $J_{2\alpha,2\beta(2\varepsilon)}$ 5
340	20	8		20	6	23			$J_{2\varepsilon,3}$ 30, $J_{2\gamma,3}$ 16, $J_{2\gamma,2\varepsilon}$ 5

^a Спектры соединений **334**, **335** записывали на приборе Bruker AV-300, соединений **339**, **340** – на Bruker WP-200, соединений **336**, **362**, **365**, **366** (в CCl₄) – на приборе Varian A56-60A.

Таблица 23

Спектры ЯМР¹⁹F полифтор[(алкилфенил)алкилиден]циклогексадиенонов и соединения **275**^a.



Соеди- нение	δ_F , м.д.														
	1α		1β		1γ (9, 9')	2	3	4	5	$6\alpha, 6\alpha'$	6β	7	8	10	11
	A	B	A'	B'											
270^b	107.6					27.0	15.6	16.6	28.5	63.04, 62.98	85.2	32.2	16.3	15.9	30.8
275	105.4				(53.9, 53.7)	26.8	14.3	15.4	27.4	60.39, 60.35	82.7	25.3	12.3	12.6	21.9
372	58.7	57.7	37.4		81.8	31.7	15.2	17.3	29.3	62.24, 62.20	83.7	34.8	17.3	16.4	31.7
396	58.6	57.8	37.0	36.5	81.8	31.3	15.0	17.5	28.9	105.3		32.6	16.8, 16.6		30.7
406^b	56.0	53.4	78.1			31.2	15.4	17.1	29.1	61.9, 61.8	83.6	34.8	17.3, 16.4		31.2
412	66.5	65.7	-20.8		89.8, 89.5	32.6	14.9	17.3	29.7	105.6		32.6	16.8, 16.4		30.6

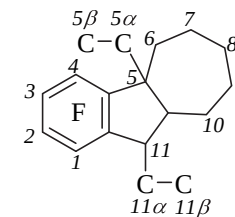
Таблица 23 (продолжение)

Соединение	J_{FF} , Гц												Другие
	$J_{1\alpha,2}$	$J_{2,3}$	$J_{2,4}$	$J_{2,5}$	$J_{3,4}$	$J_{3,5}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6\beta}$	$J_{6\alpha,7}$	$J_{6\alpha',7}$	$J_{6\beta,7}$	J_{AB}	
270	16	21	9	10	21	7	21	9	54	83	29		$J_{7,8} \sim 5, J_{7,11} \sim 7, J_{10,11} \sim 7$
275	16	21	8	10	21	6	21	9	57	81	28		
372		20	10	10	21	7	22	12	62	79	26	290	$J_{A,2} 30, J_{B,2} \sim J_{A,1\gamma} \sim J_{B,1\gamma} \sim J_{6\alpha,11} \sim J_{6\alpha',11} \sim 11$
396		21	10	8	21	6	22		48			290	$J_{A'B'} 291$
406		21	10		21	6	21		52	88	26	285	
412		21	10	7	21	6	23		49			301	$J_{1\beta,2} 4$

^a Нумерация атомов соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектр соединения **396** записывали на приборе Bruker AV-400, остальных соединений – на Bruker AV-300. ^b Спектр записан для раствора в (CD₃)₂CO. ^в Спектр записан для смеси изомеров **406** и **396** (30:70).

Таблица 24

Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных производных бензоазулена и бензоазуленониевого катиона **371**^а.



Соеди- нение	δ_F , м.д.																
	1	2	3	4	5α		5β	6		7	8	9	10	11	11α		11β
					A	B		A'	B'						A''	B''	
371^б	55.3	24.9	45.1	41.4	57.1	56.2	84.9	117.7		30.8 или 31.1	129.1	30.8 или 31.1	136.3		58.2	57.4	84.1
373	32.3	17.0	17.0	34.2	54.5	51.4	82.0	57.4		29.3		25.1	55.1		54.3	48.6	80.5
374^в	32.3	17.1, 16.4		33.6	60.5 ^г	55.8	82.2	56.2	54.8	35.9 ^г	55.0 ^г , 44.5 ^г	18.1 ^г	50.9		51.7	47.6	80.0
375	32.6	17.7, 17.3		34.1	62.7	56.6	82.2	56.3	54.2	45.8 и 38.6 ^д		23.4	65.9		51.2	47.2	79.5
376	27.5	17.9	19.1	40.3				73.4			44.1	29.6	54.0	-9.3	43.3		81.6
377^е	27.6	16.9	18.7	37.8				58.7		34.2	41.2		68.5	-11.2	43.8		81.7
378	26.6	41.5	50.8 ^ж , 76.6 ^з	65.5				75.2			44.6	29.5	54.1	-10.6	43.4		81.6
379^и	26.7	40.5	50.8 ^ж , 76.6 ^з	63.1				60.5		34.8	41.9		68.6	-12.7	43.8		81.7

Таблица 24 (продолжение)

Соединение	J_{FF} , Гц												другие
	$J_{1,2}$ ($J_{1,A''}$)	$J_{1,3}$ ($J_{1,B''}$)	$J_{2,3}$ ($J_{1,11\beta}$)	$J_{2,4}$ ($J_{10,B''}$)	$J_{3,4}$ ($J_{10,11\beta}$)	$J_{4,6}$	$J_{6,7}$ ($J_{6,8}$)	$J_{7,8}$ ($J_{8,9}$)	$J_{6,10}$ (J_{AB})	$J_{7,9}$ ($J_{A'B'}$)	$J_{8,10}$ ($J_{A''B''}$)	$J_{9,10}$	
371	(~80)	(23)		(~70)		~60	(~60)		(278)		~80 (290)		
373	(86)		(21)	(54)	(21)	64			(278)	8	(284)	12	$J_{4,A}$ 82, $J_{6,A}$ 8, $J_{10,A''}$ 7
374	19 (59)	9	19	9	19				(280)		(282)		$J_{10,A''}$ 20
375	19-20 (62)	8-9 (24)	19-20 (18)	8-9 (24)	19-20 (12)				(280)	(279)	(284)	12	$J_{4,A}$ ~65, $J_{4,B'}$ ~50
376	20	8	19	10	20	150	(46)	(14)	27		14	14	$J_{1,4}$ 15
377	20	8	19	8	20	146	13	13	27		46		$J_{1,4}$ 15, $J_{6,8}$ 12
378						156	(46)	(14)	26		14	14	
379						156	12	12	26		46		$J_{6,8}$ 12

^a Нумерация атомов соединений не соответствует номенклатурным правилам. Спектры записывали на приборах Bruker AV-400 (**373**, **374**), Bruker AV-300 (**371**, **375-377**), Bruker AC-200 (**278**, **279**). ^b Спектр записан для смеси катионов **371** и **370** (80:20). ^c При 60°C (в спектре, записанном при 20°C, некоторые сигналы не проявляются из-за значительного уширения). ^d Сигнал уширен. ^e АВ-система, J_{AB} 282 Гц. ^f Спектр записан для смеси соединений **377** и **376** (80:20). ^g $\underline{\text{CF}}_2\text{CF}_3$ -группа. ^h $\text{CF}_2\underline{\text{CF}}_3$ -группа. ⁱ Спектр записан для смеси соединений **379** и **378** (75:25).

ГЛАВА 8

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8.1. Физико-химические методы анализа

Спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C растворов соединений в CDCl_3^* и растворов катионов в $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ записывали на приборах Bruker WP-200SY, AC-200 (188.3 и 50.3 МГц), Bruker AV-300 (282.4 и 75.5 МГц), Bruker AV-400 (376.5 и 100.6 МГц) и Bruker AV 600 (564.8 и 150.9 МГц). Сдвиги приведены в слабое поле относительно C_6F_6 (^{19}F) и ТМС (^{13}C). В качестве внутреннего стандарта при записи спектров растворов соединений применяли C_6F_6 и CDCl_3 (76.9 м.д. от ТМС). Для спектров катионов внутренний стандарт – SO_2ClF (262.8 м.д. от C_6F_6), внешний стандарт – $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (29.8 м.д. от ТМС), находящийся в капилляре, помещенном в ампулу с раствором соли катиона.

Элементный состав соединений определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения на приборах Finnigan MAT 8200, Thermo Electron Corporation DFS.

Анализ методом ГЖХ проводился на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности с линейным программированием температуры 10°C в минуту, колонка 4000×4 мм с фазой ВС-1 или СКТФТ-50 на Chromosorb W. Отношение стационарной фазы к твердому носителю 15:100 и 25:100 соответственно. Температура колонки $70\text{--}270^\circ\text{C}$, температура детектора 280°C . Газ-носитель – гелий, расход 60 мл/мин. Количественный анализ проводили методом внутренней нормализации.

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

Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометрах Syntex P2₁ и Bruker P4. Монокристаллы соединений выращивали при $30\text{--}50^\circ\text{C}$ в

* Использование других растворителей оговаривается отдельно.

вакуумированной (2 мм рт. ст.) запаянной ампуле (53, 61, 270, 272) или получали медленным испарением растворителей из растворов соединений в гексане (*E*-17, Z-38, Z-51, Z-52), CHCl_3 (39), ацетоне (42), смеси гексан- CH_2Cl_2 (57, 63, 373) и смеси гексан-бензол (376). Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов приведены в Табл. 26 (стр. 278), молекулярная структура соединений – на Рис. 1-14 (стр. 283-289)

Элементный состав (элементный анализ) и температуры плавления соединений приведены в Табл. 25 (стр. 268).

Спектры ЯМР ^{19}F соединений приведены в Таблицах 13-24 на стр. 189-218 (названия Таблиц перечислены на стр. 310).

Спектры ЯМР ^{19}F полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов приведены в Табл. 1 (стр. 153),

спектры ЯМР ^{19}F полифторбензоциклобутенов – предшественников полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов – в Табл. 2 (стр. 155),

спектры ЯМР ^{19}F полифториндан-1-ильных катионов – в Табл. 3 (стр. 156),

спектры ЯМР ^{19}F полифторинданов – предшественников полифториндан-1-ильных катионов – в Табл. 4 (стр. 159),

спектры ЯМР ^{13}C полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов – в Табл. 5 (стр. 160),

спектры ЯМР ^{13}C полифторбензоциклобутенов – предшественников полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов – в Табл. 6 (стр. 162),

спектры ЯМР ^{13}C полифториндан-1-ильных катионов – в Табл. 7 (стр. 164),

спектры ЯМР ^{13}C полифторинданов – предшественников полифториндан-1-ильных катионов – в Табл. 8 (стр. 166),

спектры ЯМР ^{19}F перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов – в Табл. 9 (стр. 167),

спектры ЯМР ^{19}F перфторалкилфенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов – в Табл. 10 (стр. 170),

спектры ЯМР ^{19}F перфтордиарилалкильных катионов – в Табл. 11 (стр. 172),

спектры ЯМР ^{13}C перфтор-2-алкилдифенилметильных катионов – в Табл. 12 (стр. 175).

8.2. Исходные соединения

Перфторбензоциклобутен (1), т.кип. 117-118°C. Получен сопирилизом тетрафторфталевого ангидрида с тетрафторэтиленом по методике [140, 141].

Перфториндан (4). Использовался промышленный продукт.

Перфтортетралин (7), т.кип. 165-167°C. Синтезирован из октафторнафталина с пятифтористой сурьмой по методике [142].

Перфтор-1-метилбензоциклобутен (15), т.кип. 126-127°C. Получен сопирилизом тетрафторфталевого ангидрида с гексафторпропиленом по методике [140, 143].

Перфтор-1-этилбензоциклобутен (25), а также смесь *перфторированных 1,1-диэтил- и 1,2-диэтилбензоциклобутенов (54) и (55)* получены из перфторбензоциклобутена (**1**) в реакции с тетрафторэтиленом по методике [58].

Индивидуальный *перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутен (55)* получен по методике [144].

Перфтор-1-изопропилбензоциклобутен (32) и перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутен (86) синтезированы из перфторбензоциклобутена (**1**) в реакции с гексафторпропиленом по методике [60].

Перфтор-1-этилиндан (37) и перфтор-1,1-диэтилиндан (47) получены из перфториндана (**4**) в реакции с тетрафторэтиленом по методике [58].

Смесь *перфтор-1-метил-1-этилбензоциклобутена (76) и перфтор-1-метил-2-этилбензоциклобутена (71)* получена из перфтор-1-метилбензоциклобутена (**15**) в реакции с тетрафторэтиленом по методике [60].

Перфтор-1-метил-2-изопропилбензоциклобутен (83) синтезирован из перфтор-1-метилбензоциклобутена (**15**) с гексафторпропиленом по методике [60].

Перфтор-1-метилиндан (106) получен из перфтортетралина (**7**) с пятифтористой сурьмой по методике [79].

Перфтор-2-метилиндан (142) получен из перфтор-1-этилбензоциклобутена (**25**) с пятифтористой сурьмой по методике [86].

Перфтор-1-изопропилиндан (146) получен из перфтор-1-метил-2-изопропилбензоциклобутена (**83**) с пятифтористой сурьмой по методике [66].

Перфтор-1,2,2-триметилиндан (148) получен из перфтор-1-изопропилиндана (**146**) с пятифтористой сурьмой по методике [66].

Перфтор-1,1-диметилиндан (154) получен из перфтор-1-этилиндана (37) с пятифтористой сурьмой по методике [82].

Перфтор-2,2-диметилиндан (191) получен из перфтор-1-изопропилбензоциклобутена (146) с пятифтористой сурьмой по методике [66].

Пентафторбензол получен из пентафторхлорбензола по методике [145].

1,2,4,5-Тетрафтор-3-(пентафторэтил)бензол получен из перфторэтилбензола по методике [146], характеристики продукта совпадают с описанными в работе [147].

Пятифтористая сурьма. Применялся дважды перегнанный продукт с т.кип. 143-143.5°C. По литературным данным т.кип. 142.6°C [148].

Фтористый водород. Промышленный продукт, перед употреблением перегонялся.

Фторид цезия квалификации «хч» перед употреблением прокаливался при 400°C.

Остальные реактивы использовались квалификации не ниже «ч».

8.3. Взаимодействие перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина с пентафторбензолом в присутствии SbF_5

Реакция перфторбензоциклобутена (1) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. К перемешиваемой смеси бензоциклобутена **1** (5.31 г, 21.4 ммоль), SbF_5 (13.95 г, 64.2 ммоль) и C_6F_6 (15 мл) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3.96 г, 23.6 ммоль) в течение 10 мин при 23°C. Смесь перемешивали при 23°C 4 ч, затем обрабатывали водой при 0-10°C, органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 , получали 8.15 г продукта **3** (спектр ЯМР ^{19}F). Аналитический образец (вязкая жидкость) получали возгонкой в вакууме (130°C, 5 мм рт.ст.).

б. Аналогично предыдущему эксперименту из бензоциклобутена **1** (1.58 г, 6.4 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.18 г, 7.0 ммоль), SbF_5 (1.66 г 7.7 ммоль) в C_6F_6 (6 мл) получали (50°C, 10 ч и 20°C, 15 ч) смесь, содержащую соединения **3**, **1** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в соотношении 24:37:39 (спектр ЯМР ^{19}F). Отгоняли C_6F_6 и непрореагировавшие исходные соединения, получали 0.98 г продукта **3** (спектр ЯМР ^{19}F).

в. К перемешиваемой смеси бензоциклобутена **1** (2.82 г, 11.4 ммоль), SbF_5 (7.4 г, 4.1 ммоль) и C_6F_6 (3.5 мл) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2.1 г, 12.5 ммоль) в течение 5 мин при 20°C. Смесь перемешивали при 20°C 4 ч, затем обрабатывали безводным HF (15 мл) и выливали на лед, органический слой отделяли, промывали водой, сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 и избыток $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, получали 3.6 г смеси продуктов **2** и **3** в соотношении 50:50 (спектр ЯМР ^{19}F), из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3) выделяли 1.3 г фенилбензоциклобутена **2** и 1.3 г спирта **3**.

г. Аналогично эксперименту а. из бензоциклобутена **1** (0.48 г, 1.9 ммоль), индана **4** (0.58 г, 1.9 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.32 г, 1.9 ммоль), SbF_5 (2.53 г, 11.7 ммоль) и C_6F_6 (2 мл) получали (28°C, 3 ч) смесь, из которой отгоняли C_6F_6 и индан **4**. Получали 0.57 г продукта, содержащего соединения **3** и **6** в соотношении 93:7 (спектр ЯМР ^{19}F).

Взаимодействие перфториндана (4) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. К перемешиваемой смеси индана **4** (3.38 г, 1.1 ммоль), SbF_5 (7.37 г, 3.4 ммоль) и C_6F_6 (3.5 мл) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.9 г, 1.1 ммоль) в течение 5 мин при 20°C. Смесь перемешивали при 22°C 3.5 ч, затем обрабатывали безводным HF (12 мл) и выливали на лед, органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 . Получали 4.03 г смеси, содержащей* 83% фенилиндана **5** и 16% спирта **6**, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3) выделяли 3.3 г фенилиндана **5**.

б. Аналогично предыдущему эксперименту из смеси индана **4** (4.36 г, 1.5 ммоль), SbF_5 (9.58 г, 4.4 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2.72 г, 1.6 ммоль) в C_6F_6 (8 мл), получали (25°C, 3 ч) после обработки водой и отгонки C_6F_6 5.95 г соединения **6**.

Реакция перфтортетралина (7) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. Смесь тетралина **7** (2.67 г, 7.7 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.42 г, 8.5 ммоль), SbF_5 (8.3 г, 38.3 ммоль) и C_6F_6 (4 мл) перемешивали при 50-55°C 6 ч, обрабатывали безводным HF (18 мл), затем выливали на лед, органический слой отделяли, промывали водой, сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 и избыток $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$. Получали

* Здесь и далее состав смесей (в мас.%) приводится по данным ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^{19}F

3.21 г продукта, содержащего 97% фенилтетралина **8**, из которого с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4) выделяли 3.11 г соединения **8**.

б. Смесь тетралина **7** (1.68 г, 4.8 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.9 г, 5.4 ммоль) и SbF_5 (5.27 г, 24.3 ммоль) перемешивали при 50-55°C 6 ч, добавляли C_6F_6 (2.5 мл), обрабатывали водой при 0-10°C, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 и CHCl_3 . Получали 1.91 г продукта, содержащего 96% спирта **9**, из которого с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3) выделяли 1.73 г соединения **9**.

в. К перемешиваемой смеси тетралина **7** (1.51 г, 4.3 ммоль), SbF_5 (2.38 г, 11.0 ммоль) и C_6F_6 (1.5 мл) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.8 г, 4.8 ммоль) при 20°C. Смесь перемешивали при 25°C 4.5 ч, обрабатывали водой при 0-10°C, отделяли органический слой, сушили MgSO_4 . По данным спектра ЯМР ^{19}F , смесь содержала соединения **7**, **9** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в соотношении 27:41:32. После отгонки растворителя и исходных соединений получали 1.16 г продукта **9**.

Перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (10)

а. Бензоциклобутен **1** (0.2 г, 0.8 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.07 г, 4.9 ммоль), затем добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.15 г, 0.9 ммоль) при 20°C, перемешивали, выдерживали при этой температуре 3 ч, получали раствор соли катиона **10** (спектр ЯМР ^{19}F). Выливали на лед, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.23 г продукта, содержащего соединения **2** и **3** в соотношении 9:91 (спектр ЯМР ^{19}F).

б. Фенилбензоциклобутен **2** (0.2 г, 0.5 ммоль) растворяли в SbF_5 (0.77 г, 3.5 ммоль) и SO_2ClF (0.2 мл). По данным спектра ЯМР ^{19}F , в растворе содержалась соль катиона **10**, а предшественник **2** отсутствовал.

в. Фенилиндан **5** (0.12 г, 0.3 ммоль) добавляли к помещенному в ампулу для записи спектров ЯМР раствору SbF_5 (0.09 г, 0.4 ммоль) в SO_2ClF (0.5 мл) при -10°C, перемешивали, записывали спектр ЯМР ^{19}F при -10°C. Раствор содержал соль катиона **11** и фенилиндан **5** в соотношении 59:41. Добавляли фенилбензоциклобутен **2** (0.11 г, 0.3 ммоль), SbF_5 (0.04 г, 0.2 ммоль) и SO_2ClF

(0.2 мл), перемешивали, получали гетерогенную смесь (соль катиона **10** частично выпала в осадок), записывали спектр ЯМР ^{19}F при -10°C . В спектре присутствуют сигналы катиона **10** и фенилиндана **5** в соотношении 22:78. Смесь обрабатывали водой, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.2 г смеси, содержащей соединения **2**, **3** и **5** в соотношении 5:43:52 (спектр ЯМР ^{19}F).

Перфтор-1-фенилиндан-1-ильный катион (11)

а. К раствору индана **4** (0.24 г, 0.8 ммоль) в SbF_5 (1.05 г, 4.8 ммоль) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.15 г, 0.9 ммоль) при 20°C , перемешивали, выдерживали при 20°C 3 ч, записывали спектр ЯМР ^{19}F , получали соль катиона **11**. Выливали на лед, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.34 г смеси, содержащей 21% фенилиндана **5** и 71% спирта **6**.

б. Фенилиндан **5** (0.24 г, 0.5 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.16 г, 5.4 ммоль) и SO_2ClF (0.2 мл), записывали спектр ЯМР ^{19}F . Раствор содержал соль катиона **11** в отсутствие предшественника **5**.

Перфтор-1-фенилтетралин-1-ильный катион (12)

а. Тетралин **7** (0.24 г, 0.7 ммоль) растворяли в SbF_5 (0.9 г, 4.2 ммоль), затем добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.13 г, 0.76 ммоль), перемешивали, нагревали при 50°C 2.5 ч, получали раствор соли катиона **12** (спектр ЯМР ^{19}F). Выливали на лед, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.28 г смеси, содержащей 44% фенилтетралина **8** и 45% спирта **9**.

б. Фенилтетралин **8** (0.24 г, 0.5 ммоль) добавляли к раствору SbF_5 (0.72 г, 3.3 ммоль) в SO_2ClF (0.2 мл), перемешивали. По данным спектра ЯМР ^{19}F , в растворе содержалась соль катиона **12**, а предшественник **8** отсутствовал.

в. Фенилтетралин **8** (0.09 г, 0.18 ммоль) добавляли к раствору SbF_5 (0.11 г, 0.5 ммоль) в SO_2ClF (0.5 мл) при -10°C , перемешивали, записывали спектр ЯМР ^{19}F при -10°C . Раствор содержал соль катиона **12**, в отсутствие предшественника **8**. Добавляли фенилиндан **5** (0.09 г, 0.2 ммоль), перемешивали, записывали спектр ЯМР ^{19}F при -10°C . В растворе содержались соли катионов **11**, **12** и фенилтетралин **8** в соотношении 50:17:33. Обрабатывали водой, экстрагировали

CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.15 г смеси, содержащей 4% фенилиндана **5**, 39% спирта **6**, 44% фенилтетралина **8** и 11% спирта **9**.

8.4. Пентафторфенилирование перфтор-1-алкилбензоциклоалкенов

Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (15) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. К перемешиваемой смеси соединения **15** (1.95 г, 6.5 ммоль), SbF_5 (4.26 г, 19.6 ммоль) и C_6F_6 (3.5 мл) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.21 г, 7.2 ммоль) в течение 5 мин при 23-27°C. Смесь перемешивали при 23-27°C 4 ч, затем обрабатывали водой при 0-20°C, экстрагировали CHCl_3 , органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 , C_6F_6 и избыток $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, получали 2.8 г смеси, содержащей соединения **16** (6%, $E:Z = 80:20$), **17** (74%, $E:Z = 57:43$), **18** (8%), **19** (2%) и **20** (2%). С помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3 , который перед употреблением встряхивали с $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ (10:1 по объему) и отделяли) выделяли 0.4 г смеси соединений *E*-**16**, *Z*-**16**, **18**, **19** и **20** в соотношении 24:5:47:12:12 (спектр ЯМР ^{19}F), 0.42 г индивидуального изомера *Z*-**17**, 1.31 г смеси *E*-**17** и *Z*-**17** в соотношении 60:40 (спектр ЯМР ^{19}F) и 0.39 г индивидуального изомера *E*-**17**.

Кроме того, хроматографией на силикагеле (элюент – гексан) смесей соединений **16**, **18-20**, полученных из нескольких экспериментов, выделяли индивидуальный изомер *E*-**16**, а также фракции, обогащенные другими компонентами.

Так, из 0.79 г смеси, содержащей соединения *E*-**16** (60%), *Z*-**16** (25%) и **19** (8%), получено 0.14 г соединения *E*-**16**, 0.1 г смеси соединений *E*-**16** (46%), *Z*-**16** (35%) и **19** (16%), а также несколько фракций (0.39 г), содержащих соединения *E*-**16**, *Z*-**16** и **19** в различных соотношениях. Аналогичным образом из 0.62 г смеси, содержащей *E*-**16** (11%), *Z*-**16** (9%), **18** (65%), **19** (5%), **20** (5%) получено 0.13 г смеси изомеров *E*-**16** (21%), **18** (42%) и **20** (31%) и несколько фракций (0.33 г), содержащих соединения *E*-**16**, *Z*-**16**, **18-20** в различных соотношениях. Состав указанных смесей устанавливали по данным хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^{19}F .

б. К перемешиваемой смеси соединения **15** (2.82 г, 9.5 ммоль), SbF_5 (6.16 г, 28.4 ммоль) и C_6F_6 (5 мл) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.75 г, 10.4 ммоль) в течение 0.5 ч при 8-12°C. Смесь перемешивали при 23-24°C 4 ч, затем обрабатывали безводным HF (15 мл) и выливали на лед, экстрагировали CHCl_3 . Органический слой отделяли, промывали водой, сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 , C_6F_6 и избыток $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, получали 3.8 г смеси, содержащей соединения **16** (65%, $E:Z=78:22$), **17** (19%, $E:Z=57:43$), **18** (5%) и **19** (5%). С помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3 , обработанный как в предыдущем эксперименте) выделяли 2.7 г смеси соединений **16**, **18**, **19** и 0.82 г спирта **17**.

Перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (23)

Соединение **16** (0.21 г, 0.47 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.04 г, 4.80 ммоль), добавляли SO_2ClF (0.27 г), получали раствор соли катиона **23**, соединение **16** отсутствовало (спектр ЯМР ^{19}F).

Раствор охлаждали до 2°C, выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , экстракт сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 , получали 0.17 г смеси соединений **16** ($E:Z=75:25$) и **17** ($E:Z=50:50$) в соотношении 5:95 (спектр ЯМР ^{19}F).

Реакция перфтор-1-этилбензоциклобутена (25) с пентафторбензолом в среде SbF_5

Смесь бензоциклобутена **25** (4.02 г, 11.55 ммоль), SbF_5 (7.52 г, 34.69 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (2.14 г, 12.74 ммоль) и C_6F_6 (6 мл) перемешивали при 25-27°C 4 ч в сосуде из фторопласта-4, затем обрабатывали безводным HF (16 мл) и выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 . Органический слой отделяли, промывали водой, сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель и C_6F_6 . Получали 5.2 г смеси, содержащей соединения E -**26** (38%), Z -**26** (16%), Z -**27** (18%), E -**27** (13%) и **28** (6%).

Из 2.57 г этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3 , который перед употреблением встряхивали с конц. HCl (10:1 по объему) и отделяли), выделяли 1.3 г соединения **26** ($E:Z=71:29$) и две фракции, содержащие спирт **27** с преимущественным содержанием E - или Z -изомера – 0.14 г ($E:Z=92:8$) и 0.34 г ($E:Z=14:86$).

Из 1.3 г продукта **26** (*E*:*Z*=71:29) повторной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан) выделяли фракцию 0.45 г с преимущественным содержанием *E*-изомера (*E*:*Z*=83:17) и фракцию 0.07 г с преобладанием *Z*-изомера (*E*:*Z*=45:55).

Перфтор-1-фенил-1-этилбензоциклобутен (28)

Смесь бензоциклобутена **1** (1.87 г, 7.54 ммоль), SbF₅ (4.9 г, 22.6 ммоль), C₆F₅H (1.39 г, 8.27 ммоль) и C₆F₆ (6 мл) перемешивали при 25°C 3.5 ч. Затем через перемешиваемую смесь пропускали CF₂=CF₂ (1.5 г, 15 ммоль) при 27-29°C 2.5 ч. Обработывали водой при 10-20°C, подкисляли 5%-ной HCl, экстрагировали CHCl₃, отделяли органический слой, сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃ и C₆F₆. Получали 3.5 г смеси, содержащей соединения **28** и **29** в соотношении 86:14 (спектр ЯМР ¹⁹F), а также незначительное количество (<5%) диэтилпроизводного **56** (*E*:*Z*=67:33). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан, затем CHCl₃, обработанный HCl как в предыдущем эксперименте) выделяли 2.9 г продукта, содержащего соединения **28** (88%), *E*-**56** (5%) и *Z*-**56** (2%), и 0.4 г кетона **29**.

Из 9.57 г смеси соединений **28** (74%), *E*-**56** (9%) и *Z*-**56** (5%), полученной из нескольких аналогичных экспериментов, с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан) выделяли 0.25 г индивидуального изомера *Z*-**56**, 5.2 г бензоциклобутена **28** и 4 г фракций, содержащих соединения **28** и **56** в различных соотношениях.

Перфтор-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (30)

Бензоциклобутен **26** (0.23 г, 0.46 ммоль) растворяли в SbF₅ (0.99 г, 4.57 ммоль), добавляли SO₂ClF (0.3 г), получали раствор соли катиона **30** в отсутствие предшественника **26** (спектр ЯМР ¹⁹F). Выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl₃, сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃. Получали 0.17 г смеси соединений **27** (*E*:*Z*=45:55) и **26** (*E*:*Z*=70:30) в соотношении 93:7 (спектр ЯМР ¹⁹F).

Перфтор-2-фенил-2-этил-1-бензоциклобутенильный катион (31)

Бензоциклобутен **28** (0.24 г, 0.48 ммоль) растворяли в SbF₅ (1.09 г, 5.03 ммоль), добавляли SO₂ClF (0.19 г), получали соль катиона **31** в отсутствие

предшественника **28** (спектр ЯМР ^{19}F). Выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 . Получали 0.22 г смеси соединений **28** и **29** в соотношении 50:50 (спектр ЯМР ^{19}F).

Взаимодействие перфтор-1-изопропилбензоциклобутена (32) с пентафторбензолом в среде SbF_5 . Перфтор-2-изопропил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (36)

К раствору соединения **32** (0.1 г, 0.25 ммоль) в SbF_5 (1.13 г, 5.21 ммоль) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.05 г, 0.30 ммоль) и SO_2ClF (0.32 г), выдерживали при 20°C 3 сут., получали соль катиона **36** (данные ЯМР ^{19}F). Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 , получали 0.1 г спирта **33**.

Реакция перфтор-1-этилиндана (37) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. К перемешиваемой при 20-25°C смеси соединения **37** (4.16 г, 10.45 ммоль), SbF_5 (6.79 г, 31.33 ммоль) и C_6F_6 (4 мл) добавляли по каплям $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.75 г, 10.42 ммоль) в течение 10 мин. Смесь перемешивали при 25°C 4 ч и обрабатывали водой при 0-10°C. Органический слой отделяли, сушили MgSO_4 . Отфильтровывали осушитель вместе с выпавшим твердым продуктом, который растворяли в CHCl_3 , отгоняли растворитель. Получали 0.51 г смеси, содержащей спирты **38** (5%), **39** (90%) и соединение **40** (3%). Из фильтрата отгоняли C_6F_6 , добавляли 1 мл гексана и выдерживали при 5°C 24 ч. Отфильтровывали 0.65 г кристаллов спирта **39** 94%-ной чистоты, т. пл. 156-157°C (из ацетона). Из фильтрата отгоняли растворитель, получали 3.55 г смеси, содержащей 8% исходного соединения **37**, 45% спирта **38** (Z:E=91:9), 4% спирта **39** и 27% соединения **40**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4) выделили 0.4 г соединения **40** (вязкая жидкость, которую дополнительно очищали "возгонкой" в вакууме (115°C, 5 мм рт.ст.)) и несколько фракций (0.71 г), содержащих 70-80% соединения **40**. Затем элюировали CHCl_3 , получали 0.07 г смеси соединений E-**38** (68%) и **39** (29%) (по данным ГХ-МС и спектроскопии ЯМР ^{19}F), 0.5 г спирта Z-**38** и несколько фракций (0.4 г), содержащих изомеры E-**38** и Z-**38** в различных соотношениях.

б. Смесь соединения **37** (2.9 г, 7.29 ммоль), SbF_5 (7.91 г, 36.5 ммоль) и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (3.68 г, 21.9 ммоль) перемешивали при 20-25°C 25 ч в емкости из фторопласта-4. Затем добавляли 3 мл C_6F_6 , обрабатывали безводным HF (15 мл) и выливали в воду со льдом. Добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , органический слой отделяли, промывали водой, сушили MgSO_4 . Раствор выдерживали при 5°C 24 ч, отфильтровывали 0.53 г осадка, содержащего 14% спирта **39** и 86% соединения **42**. Из фильтрата отгоняли растворитель, C_6F_6 и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ добавляли 1 мл гексана и выдерживали при 5°C 24 ч. Выпавший осадок (1.0 г), содержащий 17% спирта **39** и 79% соединения **42**, отфильтровывали и хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CCl_4). Выделили 0.4 г соединения **42**. Из фильтрата отгоняли растворитель, получали 2.14 г смеси, содержащей соединения **38** (9%), **41** (67%) и **42** (17%). Полученную смесь хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – гексан). Выделили 0.78 г соединения **41** (Z:E=86:14) и несколько фракций (0.78 г), содержащих соединения **41** и **42** в различных соотношениях.

в. Соединение **41** (0.21 г, 0.38 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.01 г, 4.66 ммоль), добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.13 г, 0.77 ммоль), перемешивали, выдерживали при 20-25°C 50 ч. Обрабатывали водой, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, получали 0.20 г продукта, содержащего 95% спирта Z-**38**.

Перфтор-1-фенил-3-этилиндан-1-ильный катион (43)

Соединение **41** (0.11 г, 0.20 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.01 г, 4.66 ммоль), добавляли SO_2ClF (0.19 г), получали раствор соли катиона **43** в отсутствие предшественника **41** (спектр ЯМР ^{19}F). Выливали в воду со льдом, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 , получали 0.1 г смеси, содержащей соединения **38** (78%) и **41** (12%).

Перфтор-1,3-дифенил-3-этилиндан-1-ильный катион (44)

Соединение **42** (0.11 г, 0.16 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.03 г, 4.75 ммоль), добавляли SO_2ClF (0.20 г), получали раствор соли катиона **44** в отсутствие предшественника **42** (спектр ЯМР ^{19}F). Обрабатывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.1 г смеси, содержащей соединения **39** (82%) и **42** (10%).

Перфтор-3-фенил-3-этилиндан-1-ильный катион (45)

Соединение **40** (0.05 г, 0.09 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.1 г, 5.07 ммоль), добавляли SO_2ClF (0.19 г), получали соль катиона **45** в отсутствие предшественника **40** (спектр ЯМР ^{19}F). Обработывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.04 г смеси, содержащей соединения **46** и **40** в соотношении 78:22 (спектр ЯМР ^{19}F), из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4) выделили 0.02 г кетона **46**.

Пентафторфенилирование перфтор-1,1-диэтилиндана (47)

а. К перемешиваемой при 20°C смеси соединения **47** (2.1 г, 4.22 ммоль), SbF_5 (2.74 г, 12.64 ммоль) и C_6F_6 (1.5 мл) добавляли по каплям $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.78 г, 4.64 ммоль) в течение 5 мин. Смесь перемешивали при 20°C 4 ч и обрабатывали водой при 0-10°C. Органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 . Получали 2.02 г смеси, содержащей 71% спирта **48** и 25% исходного соединения **47**.

б. Аналогично предыдущему эксперименту из соединения **47** (2.36 г, 4.74 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.88 г, 5.24 ммоль), SbF_5 (3.08 г, 14.21 ммоль) и C_6F_6 (1.5 мл) при 50-55°C (4 ч) получали 2.5 г смеси, содержащей 82% спирта **48** и 14 % соединения **47**.

в. Смесь соединения **47** (2.2 г, 4.42 ммоль), SbF_5 (4.78 г, 22.05 ммоль) и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.82 г, 4.88 ммоль) перемешивали при 50-55°C 6 ч. Затем добавляли 2 мл C_6F_6 и обрабатывали как в опыте а. Получали 2.45 г продукта, содержащего 95% спирта **48**, который хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент CHCl_3). Выделили 2.3 г спирта **48** (вязкая жидкость).

г. Смесь соединения **47** (3.04 г, 6.1 ммоль), SbF_5 (6.62 г, 30.54 ммоль) и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.03 г, 6.13 ммоль) перемешивали при 50-55°C 6 ч в емкости из фторопласта-4. Затем добавляли 3 мл C_6F_6 , обрабатывали безводным HF (12 мл) и выливали в воду со льдом. Органический слой промывали водой, сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 . Получали 3.13 г смеси, содержащей 21% спирта **48** и 73% соединения **49**, которую хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – CCl_4). Выделили 2.18 г соединения **49** (вязкая жидкость).

Взаимодействие перфтор-1-этилтетралина (50) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. Смесь соединения **50** (1.38 г, 3.08 ммоль), SbF_5 (3.35 г, 15.46 ммоль) и C_6F_5H (0.57 г, 3.39 ммоль) перемешивали при 50-55°C 6 ч, добавляли 2.5 мл C_6F_6 и обрабатывали водой при 0-10°C. Экстрагировали $CHCl_3$, экстракт сушили $MgSO_4$, отгоняли растворитель и C_6F_6 . Получали 1.68 г смеси, содержащей 82% спирта **52** ($Z:E=91:9$) и 12% кетона **53**, добавляли к ней 2 мл гексана и выдерживали при -18°C 12ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывали (1.02 г, 95% Z -**52**), затем возгоняли (110-140°C, 5 мм рт.ст.) и перекристаллизовывали из гексана, получили индивидуальный изомер Z -**52**. Из 0.57 г фильтрата, содержащего 45% спирта **52** ($Z:E=75:25$) и 35% кетона **53**, с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент $CHCl_3$) выделили 0.11 г кетона **53** (после кристаллизации из гексана и возгонки (30-40°C, 1-2 мм рт.ст.)), 0.13 г соединения Z -**52** и 0.05 г соединения E -**52** 90% чистоты (вязкая жидкость).

б. Смесь соединения **50** (2.95 г, 6.58 ммоль), SbF_5 (7.14 г, 32.94 ммоль) и C_6F_5H (1.22 г, 7.26 ммоль) перемешивали при 50-55°C 6 ч в емкости из фторопласта-4. Затем добавляли 3.5 мл C_6F_6 , обрабатывали безводным HF (15 мл) и выливали в воду со льдом. Экстрагировали $CHCl_3$, отделяли, промывали водой, сушили $MgSO_4$, отгоняли растворитель и C_6F_6 . Получали 3.55 г твердого продукта, содержащего 86% Z - и 9% E -изомеров соединения **51**, который перекристаллизовывали из гексана, получили индивидуальный изомер Z -**51**. Из 0.89 г смеси, выделенной из маточных растворов, содержащей 58% Z -**51** и 28% E -**51**, хроматографией на колонке с силикагелем (элюент гексан) получили 0.65 г соединения **51** (66% Z -изомера и 33% E -изомера, по данным ГХ-МС и спектроскопии ЯМР¹⁹F).

8.5. Реакции перфторированных 1,1- и 1,2-диалкилбензоциклобутенов с пентафторбензолом в среде SbF_5

Взаимодействие перфторированных 1,1-диэтил- (54) и 1,2-диэтилбензоциклобутенов (55) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. Смесь изомеров **54** и **55** (45:55, 1.02 г, 2.28 ммоль) растворяли в SbF_5 (4.93 г, 22.74 ммоль). По данным спектра ЯМР ^{19}F , раствор содержал соль катиона **64** и соединение **55**. Добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.2 г, 1.19 ммоль), выдерживали при 23°C 23 ч, получали смесь солей катионов **64** и **69** (50:50) в отсутствие других продуктов (спектр ЯМР ^{19}F). Обработывали водой при 0-5°C, подкисляли 5%-ной HCl , экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель. Получали 1.06 г смеси, содержащей соединения **54** (8%), **56** (7%), **57** (26%), *E*-**58** (20%), *Z*-**58** (4%) и **59** (28%). Из 0.93 г этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4 , затем CHCl_3 , растворители перед употреблением встряхивали с конц. HCl (10:1 по объему) и отделяли) выделяли 0.19 г соединения **58** (*E*:*Z*=80:20), 0.16 г кетона **59** и 0.16 г соединения **57**.

Из 0.19 г смеси изомеров **58** с помощью повторной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделяли 0.02 г изомера *E*-**58** и 0.03 г *Z*-**58**.

б. К раствору соединений **54** и **55** (55:45, 1.13 г, 2.52 ммоль) в SbF_5 (2.74 г, 12.64 ммоль) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.47 г, 2.8 ммоль), перемешивали при 27°C 11 ч, выдерживали при этой температуре без перемешивания еще 14 ч, записывали спектр ЯМР ^{19}F . Реакционная смесь содержала соли катионов **66** и **69** (50:50) в отсутствие других продуктов. Добавляли C_6F_6 (1 мл), обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получали 1.36 г смеси, содержащей соединения **54** (5%), *E*-**56** (44%), **57** (3%), **58** (<3%), **59** (2%), **60** (12%), **61** (7%), *E*-**62** (5%), *Z*-**62** (7%) и **63** (6%). Из 1.23 г этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.42 г изомера *E*-**56**, 0.11 г соединения **62** (*E*:*Z*=40:60), 0.9 г кетона **60**, 0.03 г продукта **63** и 0.05 г кетона **61**, который дополнительно очищали возгонкой в вакууме (30°C, 2 мм рт. ст.). Из 0.11 г смеси изомеров **62** с помощью повторной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделяли 0.025 г индивидуального изомера *Z*-**62**.

Перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильный катион (69)

Бензоциклобутен **56** (0.17 г, 0.28 ммоль) растворяли в SbF_5 (0.88 г, 4.06 ммоль), добавляли SO_2ClF (0.21 г), получали раствор соли катиона **69** в отсутствие предшественника **56** (спектр ЯМР ^{19}F). Выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 , получали 0.14 г смеси, содержащей соединения *E*-**56** (57%), **57** (23%) и **58** (8%).

Взаимодействие перфтор-1-метил-2-этилбензоциклобутена (71) с пентафторбензолом в среде SbF_5

Соединение **71** (0.54 г, 1.36 ммоль) растворяли в SbF_5 (2.95 г, 13.61 ммоль), добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.27 г, 1.61 ммоль) при 0°C и перемешивали при этой температуре 30 мин., получали соль катиона **72** (спектр ЯМР ^{19}F). Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 , получали 0.54 г смеси, содержащей соединения **71**, **73**, **74** и **75** в соотношении 10:39:31:20 (спектр ЯМР ^{19}F). Из 0.2 г этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3) выделили 0.04 г соединения **73**, 0.02 г смеси, содержащей соединения **93** (78%) и **94** (18%), и 0.02 г кетона **75**.

Из 0.12 г этой же смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CHCl_3 , который перед употреблением встряхивали с конц. HCl (10:1 по объему) и отделяли) выделили 0.03 г спирта **74**.

Взаимодействие перфтор-1-метил-2-этилбензоциклобутена (71) и перфтор-1-метил-1-этилбензоциклобутена (76) с пентафторбензолом в среде SbF_5

а. Смесь изомеров **71** и **76** (48:52, 0.98 г, 2.46 ммоль) растворяли в SbF_5 (5.35 г, 24.68 ммоль) при 0°C , добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.21 г, 1.25 ммоль) в течение 5 мин и перемешивали при 0°C 30 мин. Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 , получали 1.03 г смеси, содержащей соединения **71**, **73**, **74**, **75**, **76**, **77** в соотношении 12:27:5:4:31:21 (спектр ЯМР ^{19}F).

б. Смесь изомеров **71** и **76** (48:52, 0.90 г, 2.26 ммоль) растворяли в SbF_5 (2.46 г, 11.35 ммоль) при 0°C , добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.38 г, 2.26 ммоль) в течение 5 мин, выдерживали при 20°C 72 ч. Обработывали как в методе *a*, получали 1.1 г смеси, содержащей соединения **Z-78** (22%), **E-78** (19%), **79** (11%), **396** (20%) и **397** (18%). Из 0.54 г этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.17 г смеси изомеров **Z-78** (45%), **E-78** (29%) и **79** (25%). Выделение соединений **396** и **397** описано на стр. 261.

Перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутен (82)

К перемешиваемому раствору соединения **15** (2.16 г, 7.25 ммоль) в SbF_5 (7.85 г, 36.21 ммоль), добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (1.34 г, 7.98 ммоль) при $20\text{--}25^\circ\text{C}$ в течение 5 мин, выдерживали при этой температуре 3 ч (получали соединение **16** [61]), добавляли 6 мл C_6F_6 , затем через перемешиваемую смесь пропускали $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (4.87 г, 48.7 ммоль) при $25\text{--}30^\circ\text{C}$ в течение 16 ч. Реакционную смесь обрабатывали водой (перед обработкой добавляли еще 6 мл C_6F_6), отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли C_6F_6 , получали 4.7 г смеси, содержащей соединения **E-82**, **Z-82**, **16** и **17** в соотношении 55:12:17:16 (спектр ЯМР ^{19}F). Из 1.8 г этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан) выделили 0.9 г соединения **82** (**E**:**Z**=80:20).

Взаимодействие перфтор-1-метил-2-изопропилбензоциклобутена (83) с пентафторбензолом в среде SbF_5

К раствору соединения **83** (0.11 г, 0.25 ммоль) в SbF_5 (0.93 г, 4.29 ммоль) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.05 г, 0.30 ммоль) и SO_2ClF (0.4 г), выдерживали при 25°C 3 сут., получали соль катиона **84** (спектры ЯМР ^{19}F , ^{13}C).

Катион **84**. Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (J , Гц)*: 185.3 д (C^1 , $^2J_{\text{CF}}$ 33), 177.4 д.т.д (C^4 , $^1J_{\text{CF}}$ 342, $^2J_{\text{CF}}$ 13, $^3J_{\text{CF}}$ 13), 153.7 д.д.д (C^6 , $^1J_{\text{CF}}$ 324, $^2J_{\text{CF}}$ 12, $^3J_{\text{CF}}$ 12), 148.3 д.д.д (C^5 , $^1J_{\text{CF}}$ 289, $^2J_{\text{CF}}$ 11,12), 144.9 д ($\text{C}^{2',4',6'}$, $^1J_{\text{CF}}$ 257), 142.8 д.д (C^3 , $^1J_{\text{CF}}$ 291, $^2J_{\text{CF}}$ 8), 140.5 ($\text{C}^{1\alpha}$), 136.5 д.д ($\text{C}^{2\alpha}$, $^2J_{\text{CF}}$ 12, $^3J_{\text{CF}}$ 12), 119.7 к ($\text{C}^{2\beta}$, $^1J_{\text{CF}}$ 285), 117.8 к.д ($\text{C}^{1\gamma}$, $^1J_{\text{CF}}$ 290, $^2J_{\text{CF}}$ 28), 117.5 к.д ($\text{C}^{1\gamma'}$, $^1J_{\text{CF}}$ 290, $^2J_{\text{CF}}$ 27), 101.2 т ($\text{C}^{1'}$, $^2J_{\text{CF}}$ 13), 92.5 д.к.к ($\text{C}^{1\beta}$, $^1J_{\text{CF}}$ 224, $^2J_{\text{CF}}$ 37, 37), 66.4 к (C^2 , $^2J_{\text{CF}}$ 40).

* Спектр записывали на приборе Bruker AV-400. Нумерация атомов приведена на схеме на стр. 50.

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 0.14 г смеси, содержащей 85 % кетона **85**, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.09 г соединения **85**.

Взаимодействие перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутена (86) с пентафторбензолом в среде SbF_5

К раствору соединения **86** (0.32 г, 0.58 ммоль) в SbF_5 (0.93 г, 4.29 ммоль) добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.1 г, 0.60 ммоль), нагревали при 90°C 24 ч. Обрабатывали ледяной водой, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 0.35 г смеси, содержащей 22% кетона **87**, 54% кетона **88** и 10% соединения **86**. К смеси добавляли гексан и охлаждали до 5°C , отделяли выпавшие кристаллы кетона **87** (0.06 г, чистота 85%). Аналитический образец получили перекристаллизацией из смеси гексан- CH_2Cl_2 .

8.6. Реакции гидроксипроизводных полифторфенилбензоциклоалкенов с K_2CO_3 и SOCl_2

Реакция перфтор-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ола (27) с водным раствором K_2CO_3

К раствору соединения **27** (0.21 г, 0.43 ммоль) в CHCl_3 (2.5 мл) добавляли 2.5 г 10%-ного водного раствора K_2CO_3 (0.25 г, 1.81 ммоль), перемешивали при 25°C 2 ч. Разбавляли водой, подкисляли 5%-ной HCl , экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 . Получали 0.2 г смеси соединений **97** ($E:Z=90:10$) и **98** в соотношении 62:38 (спектр ЯМР ^{19}F).

Полученную смесь растворяли в CHCl_3 (2 мл) добавляли 2 г 10%-ного водного раствора K_2CO_3 , перемешивали при 22°C 4 ч, обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получали 0.19 г соединений **97** и **98** в том же соотношении.

Из 1.13 г смеси указанного состава с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан) выделяли 0.15 г соединения **97** ($E:Z=82:18$), 0.48 г индивидуального изомера *E*-**97** и 0.36 г соединения **98**.

Реакция перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (17) с водным раствором K₂CO₃

Раствор соединения **17** (0.25 г, 0.56 ммоль) в CHCl₃ (2.5 мл) добавляли к 2 г 10%-ного водного раствора K₂CO₃ (0.2 г, 1.45 ммоль), перемешивали 2.5 ч при 21°C. Разбавляли водой, подкисляли 5%-ной HCl, экстрагировали CHCl₃, органический слой отделяли, сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃, получали 0.24 г кетона **99**.

1-Хлорперфтор-1-фенилбензоциклобутен (100)

а. К смеси спирта **3** (1.84 г, 4.7 ммоль), SOCl₂ (1.09 г, 9.2 ммоль) в CCl₄ (10 мл) добавляли 3 капли ДМФА, перемешивали при 23°C 5.5 ч. По данным спектра ЯМР ¹⁹F, смесь содержала соединения **3** и **100** в соотношении 72:28. Затем смесь перемешивали при 75°C 7 ч, отгоняли CCl₄ и избыток SOCl₂, промывали водой, экстрагировали CHCl₃, сушили MgSO₄. После отгонки растворителя получили 1.8 г соединения **100** (спектр ЯМР ¹⁹F).

б. Смесь соединения **3** (0.36 г, 0.9 ммоль), SOCl₂ (1.08 г, 9.0 ммоль), ДМФА (2 капли) и CCl₄ (2 мл) перемешивали при 75°C 11 ч, обрабатывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.33 г соединения **100**.

3-Хлорперфтор-7-фенилбицикло[4.3.0]гепта-1,4,6-триен (102)

Аналогично предыдущему эксперименту из спирта **96** (0.4 г, 0.9 ммоль), SOCl₂ (1.08 г, 9.0 ммоль), ДМФА (2 капли) в CCl₄ (2 мл) получали (75°C, 11 ч) 0.4 г смеси продуктов **101** и **102** в соотношении 29:71 (спектр ЯМР ¹⁹F). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан) выделили 0.2 г триена **102**.

1-Хлорперфтор-1-фенилиндан (101)

Спирт **6** (0.5 г 1.1 ммоль), SOCl₂ (0.66 г, 5.5 ммоль) и ДМФА (2 капли) нагревали в запаянной ампуле при 90°C 20 ч. По данным спектра ЯМР ¹⁹F, смесь содержала соединения **101** и **102** в соотношении 71:29. Добавляли SOCl₂ (0.17 г, 1.4 ммоль), нагревали при 90°C еще 20 ч, затем обрабатывали водой, экстрагировали CHCl₃, сушили MgSO₄, отгоняли растворитель, получали 0.53 г продукта, содержащего 91% соединения **101**. Из этой смеси с помощью

колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.35 г соединения **101**.

3-Хлорперфтор-7-фенилбицикло[4,4,0]окта-1,4,6-триен (103) и 1-хлорперфтор-1-фенилтетралин (104)

а. Спирт **9** (0.45 г, 0.9 ммоль), SOCl_2 (1.08 г, 9 ммоль), ДМФА (2 капли) в CCl_4 (2 мл) перемешивали при 75°C 11 ч. По данным спектра ЯМР ^{19}F , реакционная смесь содержала соединения **9** и **103** в соотношении 89:11 (в отсутствие тетралина **104**). Перемешивали при 75°C еще 67 ч, затем обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получали 0.38 г смеси соединений **9**, **103** и **104** в соотношении 28:46:26 (спектр ЯМР ^{19}F), из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент гексан) выделили 0.2 г смеси изомеров **103** и **104** в соотношении 60:40 (спектр ЯМР ^{19}F).

б. Спирт **9** (0.62 г, 1.3 ммоль), SOCl_2 (1.01 г, 8.5 ммоль), ДМФА (4 капли) нагревали в запаянной ампуле при 100°C. По данным спектра ЯМР ^{19}F , через 147 ч реакционная смесь содержала соединения **9**, **103** и **104** в соотношении 7:33:60, через 300 ч – соединения **103** и **104** в соотношении 20:80, через 470 ч – тетралин **104** в отсутствие триена **103**. Отгоняли SOCl_2 , остаток растворяли в CHCl_3 , промывали водой, сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.61 г продукта, содержащего 64% тетралина **104** наряду с неидентифицированными примесями. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.28 г соединения **104**.

Взаимодействие 1-хлорперфтор-1-фенилбензоциклобутена (100) с CsF

Соединение **100** (0.5 г, 1.2 ммоль), CsF (0.96 г, 6.3 ммоль) и CH_3CN (0.5 мл) нагревали в запаянной ампуле при 100°C 15 ч, затем обрабатывали водой, экстрагировали CCl_4 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 0.48 г фенилбензоциклобутена **2** (спектр ЯМР ^{19}F).

Взаимодействие 1-хлорперфтор-1-фенилиндана (101) с CsF

Аналогично предыдущему эксперименту из соединения **101** (0.53 г, 1.1 ммоль) и CsF (0.9 г, 5.9 ммоль) в CH_3CN (0.5 мл) получали (100°C, 14 ч) 0.5 г

осмоленного вещества, которое перегоняли с паром, получали 0.41 г продукта, содержащего 90% фенилиндана **5**.

8.7. Взаимодействие перфтор-1-фенилтетралина (**8**) с пятифтористой сурьмой

а. Раствор фенилтетралина **8** (1.44 г, 2.90 ммоль) в SbF_5 (3.78 г, 17.44 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 130°C 15ч. Реакционную смесь охлаждали до 0°C, обрабатывали ледяной водой, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 1.24 г продукта, содержащего соединения **8** (17%), **201** (25%), **202** (2%), **203** (6%), **204** (6%), **205** (5%), **206** (5%) и **9** (16%). Выходы соединений **201-206** в расчете на прореагировавший фенилтетралин **8** приведены на схеме на стр. 79. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.17 г кетона **201**.

б. Пентафторбензол (0.78 г, 4.64 ммоль) прибавляли при 20°C к раствору тетралина **7** (1.47 г, 4.22 ммоль) в SbF_5 (6.4 г, 29.52 ммоль), помещенному в никелевый автоклав (10 мл). Нагревали при 50°C 5ч, получали фенилтетралин **8** и HF [57], затем нагревали при 130°C 15 ч и обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получали 1.89 г смеси, содержащей соединения **8** (14%), **9** (20%), **201** (16%), **202** (2%), **203** (19%) и **204** (10%). Выходы соединений **201-204** в расчете на прореагировавший фенилтетралин **8** приведены на схеме на стр. 79. В этом и предыдущем эксперименте соотношение *E,Z*-изомеров для спирта **203** равно 40:60, а для соединения **204** – 15:85.

в. Смесь фенилтетралина **8**, HF и SbF_5 , приготовленную из тетралина **7** (1.63 г, 4.68 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.87 г, 5.18 ммоль) и SbF_5 (7.11 г, 32.80 ммоль), нагревали при 130°C 59.5 ч, затем охлаждали до -10°C, обрабатывали безводным HF (3 мл), выливали на лёд, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 2.2 г продукта, содержащего соединения **201** (4%), **202** (13%), **203** (22%), **204** (27%) и **207** (3%).

г. Аналогично предыдущему эксперименту из тетралина **7** (1.54 г, 4.43 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.82 г, 4.88 ммоль) и SbF_5 (7.26 г, 33.49 ммоль) получили (170°C,

14.5 ч) 1.94 г смеси, содержащей соединения **201** (3%), **202** (8%), **203** (23%), **204** (28%) и **207** (10%).

д. Аналогично эксперименту *в* из тетралина **7** (2.34 г, 6.72 ммоль), C_6F_5H (1.24 г, 7.38 ммоль) и SbF_5 (10.22 г, 47.14 ммоль) получили (200 °С, 10 ч) 3.28 г смеси, содержащей соединения **202** (4%), **203** (23%), **204** (22%) и **207** (12%).

Из объединенной смеси, полученной в экспериментах *в-д*, с помощью препаративной ГЖХ (200°С, СКТФТ-50 на хроматоне, N_2) выделили соединения **202**, **203** ($E:Z=25:75$), **204** ($E:Z=15:85$) и **207**. Индивидуальный изомер *Z*-**203** получили кристаллизацией смеси изомеров **203** из гексана.

8.8. Взаимодействие перфтор-1-фенилиндана (**5**) с пятифтористой сурьмой

а. Раствор фенилиндана **5** (1.53 г, 3.43 ммоль) в SbF_5 (5.20 г, 23.99 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 170°С 15 ч. Реакционную смесь охлаждали до 0°С, обрабатывали ледяной водой, экстрагировали $CHCl_3$, сушили $MgSO_4$, отгоняли растворитель, получали 1.32 г продукта, содержащего соединения **221** (20%), **222** (39%), **205** (5%), **206** (18%), **223** (3%) и **224** (<1%). Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 82.

б. Раствор фенилиндана **5** (1.55 г, 3.48 ммоль) в SbF_5 (5.28 г, 24.35 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 170°С 15 ч. Реакционную смесь охлаждали до -10°С, обрабатывали безводным HF (6 мл), выливали на лёд, экстрагировали CH_2Cl_2 , сушили $MgSO_4$, отгоняли растворитель, получали 1.28 г продукта, содержащего 42% (выход 39%) соединения **221**, 10% (9%) **222**, 6% (4%) **205**, 22% (14.5%) **206** и 4% (3%) **223**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.29 г флуорена **221** и 0.08 г смеси, содержащей соединения **205** (15%) и **206** (85%). Выделение индивидуального соединения **205** описано на стр. 252.

в. Пентафторбензол (0.65 г, 3.87 ммоль) прибавляли при 20°С к раствору индана **4** (1.15 г, 3.86 ммоль) в SbF_5 (6.7 г, 30.90 ммоль), помещенному в никелевый автоклав (10 мл), выдерживали при этой температуре 50 ч, получали фенилиндан **5** и HF (см стр. 223), затем нагревали при 170°С 15 ч. Обрабатывали

как в эксперименте *a*, получали 1.41 г смеси соединений **221** (13%), **222** (32%), **223** (2%), **224** (14%) и **225** (15%). Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 82.

г. В аналогичном эксперименте из индана **4** (1.05 г, 3.52 ммоль), C₆F₅H (0.59 г, 3.51 ммоль) и SbF₅ (5.36 г, 24.72 ммоль) получали 1.3 г продукта, содержащего 6% (выход 5.5%) соединения **221**, 44% (41%) **222**, 5% (3.5%) **223**, 15% (13%) **224** и 11% (10%) **225**.

Из объединенной смеси, полученной в нескольких аналогичных экспериментах, с помощью препаративной ГЖХ (220°C, СКТФТ-50 на хроматоне, N₂) выделили индивидуальные соединения **222**, **223**, **224** и соединение **225** 85%-ной чистоты.

Перфтор-9-метилфлуорен-9-ильный катион (237)

Флуорен **221** (0.2 г, 0.51 ммоль) растворяли в SbF₅ (0.97 г, 4.47 ммоль), добавляли SO₂ClF (0.24 г). По данным спектра ЯМР¹⁹F, раствор содержал соль катиона **237** в отсутствие предшественника **221**.

8.9. Реакции перфтор-1-арилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой

Получение перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутена (242)

Смесь бензоциклобутена **1** (1.89 г, 7.62 ммоль), этилбензола **243** (2.25 г, 8.40 ммоль) и SbF₅ (8.26 г, 38.10 ммоль) перемешивали при 50°C 6 ч. Затем добавляли C₆F₆ (2 мл) и обрабатывали безводным HF (14 мл), выливали на лёд, экстрагировали CHCl₃, сушили MgSO₄. Отгоняли CHCl₃ и C₆F₆, получали 3.7 г смеси, содержащей соединения **242** и **244** в соотношении 80:20 (спектр ЯМР¹⁹F). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄, затем CH₂Cl₂) выделили 2.88 г (выход 76%) бензоциклобутена **242** и 0.67 г (выход 18%) спирта **244**.

Реакция перфтор-1-фенилбензоциклобутена (2) с пятифтористой сурьмой

Раствор бензоциклобутена **2** (1.24 г, 3.13 ммоль) в SbF₅ (4.74 г, 21.86 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 170°C 7 ч. Охлаждали до 0°C,

обрабатывали ледяной водой, экстрагировали CHCl_3 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 . Отгоняли растворитель, получали 1.1 г спирта **3** (выход 89%).

Реакция перфтор-1-(2-этилфенил)бензоциклобутена (161), образующегося из перфторбензоциклобутена (1) [79] с пятифтористой сурьмой

а. Раствор соединения **1** (0.88 г, 3.55 ммоль) в SbF_5 (5.37 г, 24.77 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 130°C 58 ч. Реакционную смесь охлаждали до -10°C, обрабатывали безводным HF (14 мл), выливали на лёд, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 . Отгоняли растворитель, получали 0.48 г смеси, содержащей соединения **161** (22%), **245** (44%), **246** (7%) и **247** (13%)*.

б. Аналогично предыдущему эксперименту, из бензоциклобутена **1** (1.66 г, 6.69 ммоль) в SbF_5 (5.09 г, 23.48 ммоль) получали (170°C, 7 ч, обработка 5 мл HF) 1.37 г смеси соединений **245** (42%), **246** (17%) и **248** (26%)*. Диарилметан **245** выделяли с помощью препаративной ГЖХ (175°C, СКТФТ-50 на хроматоне, N_2). Выделение бензофенона **246** описано на стр. 250.

в. Аналогично эксперименту а, из бензоциклобутена **1** (1.87 г, 7.54 ммоль) в SbF_5 (5.73 г, 26.43 ммоль) получали (170°C, 15 ч, обработка 5 мл HF) 1.51 г смеси, содержащей 18% (выход 13.5%) соединения **245**, 5% (4%) кетона **246** и 51% (39%) флуорена **248**. Флуорен **248** выделяли с помощью препаративной ГЖХ (175°C, СКТФТ-50 на хроматоне, N_2).

Взаимодействие перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутена (242) с пятифтористой сурьмой

а. Раствор бензоциклобутена **242** (1.87 г, 3.77 ммоль) в SbF_5 (5.76 г, 26.57 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 130°C 30 ч. Реакционную смесь охлаждали до -10°C, обрабатывали безводным HF (5 мл), выливали на лёд, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 . Отгоняли растворитель, получали 1.64 г смеси соединений **242** и **244** в соотношении 50:50 (спектр ЯМР ^{19}F).

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 87.

б. Аналогично предыдущему эксперименту, из бензоциклобутена **242** (2.03 г, 4.09 ммоль) в SbF_5 (6.22 г, 28.69 ммоль) получали (170°C, 7 ч) 1.59 г смеси соединений **242** (14%), **244** (4%), **249** (6%), **250** (2%), **251** (26%), **252** (19%) и **253** (13%)*, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4 , затем CHCl_3) выделили фракцию (0.43 г), содержащую соединения **242** (30%), **249** (13%), **251** (54%), и 0.13 г дигидроантрацена **252**. Повторным хроматографированием указанной фракции на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.02 г диарилметана **249** и 0.14 г тетрагидроантрацена **251**.

в. Раствор бензоциклобутена **242** (1.67 г, 3.37 ммоль) в SbF_5 (5.12 г, 23.62 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 170°C 14 ч. Охлаждали до 0°C, обрабатывали ледяной водой (100 мл), добавляли CHCl_3 (20 мл), отделяли выпавший осадок (0.5 г), содержащий соединения **253** и **254** в соотношении 27:73 (спектр ЯМР ^{19}F). Этот осадок перекристаллизовывали из ацетона, получали антрахинон **254**. Органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , отгоняли растворитель, получали 1.0 г смеси соединений **251** (47%) и **253** (14%)*, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан, затем CHCl_3) выделили 0.2 г тетрагидроантрацена **251** и 0.09 г кетона **253**.

г. Аналогично эксперименту а, из бензоциклобутена **242** (1.05 г, 2.12 ммоль) в SbF_5 (3.21 г, 14.81 ммоль) получали (170°C, 30 ч) 0.97 г смеси, содержащей 40% (выход 34%) соединения **251**, 20% (18%) кетона **253** и 11% (11%) антрахинона **254**.

Перфтор-1-(2-этилфенил)бензоциклобутен-1-ильный (266) катион

Бензоциклобутен **161** (0.15 г, 0.30 ммоль) добавляли к раствору SbF_5 (1.14 г, 5.26 ммоль) в SO_2ClF (0.24 г) при -10°C, перемешивали. По данным спектра ЯМР ^{19}F (спектр записывали при 20°C) раствор содержал соль катиона **266** в отсутствие предшественника **161**. Выливали в воду со льдом, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 , получали 0.11 г спирта **247**.

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 88.

Перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутен-1-ильный (267) катион

Аналогичным образом из бензоциклобутена **242** (0.23 г, 0.46 ммоль), SbF₅ (1.17 г, 5.40 ммоль) и SO₂ClF (0.19 г) получали раствор, содержащий соль катиона **267** в отсутствие предшественника **242** (спектр ЯМР¹⁹F). Обработывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.17 г спирта **244**.

Перфтор-2-метил-2'-этилдифенилметильный катион (268)

Аналогичным образом из соединения **245** (0.2 г, 0.37 ммоль), SbF₅ (1.01 г, 4.66 ммоль) и SO₂ClF (0.2 г) генерировали катион **268** (спектр ЯМР¹⁹F) и затем получали 0.16 г кетона **246**.

Перфтор-2-метил-4'-этилдифенилметильный катион (269)

Аналогичным образом из соединения **249** (0.03 г, 0.06 ммоль), SbF₅ (1.01 г, 4.66 ммоль) и SO₂ClF (0.28 г) генерировали катион **269** (спектр ЯМР¹⁹F) и затем получали 0.02 г кетона **250**.

8.10. Скелетные превращения перфторированных 1,1- и 1,2-алкилфенил-бензоциклобутенов в среде SbF₅.

Взаимодействие перфтор-1-фенил-1-этилбензоциклобутена (28) со SbF₅

а. Раствор бензоциклобутена **28** (0.98 г, 1.98 ммоль) в SbF₅ (4.94 г, 22.79 ммоль) выдерживали в запаянной стеклянной ампуле при 20-25°C 4 мес., получали смесь катионов **284** и **290** (80:20) в отсутствие других продуктов (спектр ЯМР ¹⁹F). Добавляли C₆F₆ (2 мл), обрабатывали 5%-ной HCl при 0-5°C, экстрагировали CHCl₃, сушили MgSO₄. Отгоняли растворители, получали 0.99 г смеси соединений **270** (70%), **271** (7%), **272** (15%) и **273** (2%)*. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄) выделили 0.55 г кетона **270**, 0.09 г кетона **272** и 0.04 г смеси изомеров **272** и **273** (88:12), из которой повторным хроматографированием на силикагеле (элюент – гексан) выделили фракцию (0.016 г), содержащую изомеры **272** и **273** в соотношении 66:34.

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 93.

б. Раствор бензоциклобутена **28** (0.92 г, 1.85 ммоль) в SbF_5 (2.32 г, 10.70 ммоль) нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 50°C 1 мес. Добавляли C_6F_6 (3 мл), полученную смесь переносили во фторопластовый контейнер, приливали безводный HF (7.5 мл), выдерживали при 25°C 5 ч, выливали на лёд, экстрагировали CHCl_3 , сушили MgSO_4 . Отгоняли растворители, получали 0.91 г смеси соединений **270** (4%), **274** (52%), **275** (12%), *E*-**276** (14%) и **202** (8%)*. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.21 г флуорена **274** и 0.15 г смеси изомеров **274** и **275** (75:25), из которой повторным хроматографированием на силикагеле (элюент – гексан) выделили фракцию (0.03 г), содержащую изомеры **274** и **275** в соотношении 41:59.

в. Раствор бензоциклобутена **28** (0.9 г, 1.81 ммоль) в SbF_5 (2.3 г, 10.61 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 95°C 72 ч. Обработывали как в эксперименте *a*, получали 0.88 г смеси соединений **201** (11%), **202** (3%), **271** (9%), **272** (15%), **273** (2%), **274** (5%), **276** (7%, *E*:*Z*=63:37), **277** (22%, *E*:*Z*=60:40), **278** (12%) и **279** (3%)*. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.064 г фталида **271** и 0.1 г смеси, содержащей 61% флуорена **278** и 27% изомеров **274** и **279** (60:40), из которой повторным хроматографированием на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.02 г флуорена **278** и фракцию (0.011 г), содержащую соединения **274**, **278** и **279** в соотношении 37:34:29.

Выделение индена **202** и инденона **201** описано на стр. 239, 240.

Соединение **271** идентифицировано сравнением его спектра ЯМР¹⁹F со спектром заведомого образца [149].

Реакция перфтор-2-метилендана (142) с пентафторбензолом в присутствии SbF_5

К смеси индана **142** и SbF_5 , приготовленной нагреванием этилбензоциклобутена **25** (1.7 г, 4.89 ммоль) и SbF_5 (5.95 г, 27.44 ммоль) в никелевом автоклаве (10 мл) при 130°C 12 ч [85], добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.95 г, 5.65 моль) и C_6F_6

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 93.

(3 мл), выдерживали при 25°C 48 ч. Обрабатывали 5%-ной HCl при 0-5°C, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Отгоняли растворители, получали 2.2 г смеси, содержащей 11% индана **276** (*E:Z*=50:50), 66% спирта **277** (*E:Z*=57:43) и 5% кетона **288**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – CCl₄, затем CHCl₃) выделили 0.2 г индана **276** (*E:Z*=50:50), 0.03 г кетона **288** и спирт **277** (0.06 г, *E:Z*=20:80; 0.9 г, *E:Z*=54:46; 0.05 г, *E:Z*=88:12). Повторным хроматографированием 0.2 г индана **276** (*E:Z*=50:50) на силикагеле (элюент – гексан) выделили фракции с преимущественным содержанием *E*- или *Z*-изомера **276** (0.04 г, *E:Z*=80:20; 0.012 г, *E:Z*=18:82).

Перфтор-2-метил-1-фенилиндан-1-ильный катион (285)

Индан **276** (0.07 г, 0.14 ммоль) растворяли в SbF₅ (1.22 г, 5.63 ммоль), затем добавляли SO₂ClF (0.1 г) при 0°C. По спектру ЯМР¹⁹F, раствор содержал соль катиона **285** в отсутствие предшественника **276**. Обрабатывали водой со льдом, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄. Отгоняли растворитель, получали 0.065 г смеси, содержащей 10% индана **276** (*E:Z*=67:33), 60% спирта **277** (*E:Z*=38:62) и 20% кетона **288**.

Перфтор-1-метил-2-фенилинденильный катион (216)

Аналогичным образом из индена **202** (0.06 г, 0.13 ммоль), SbF₅ (1.14 г, 5.26 ммоль) и SO₂ClF (0.21 г) получали раствор, содержащий соль катиона **216** в отсутствие предшественника **202** (спектр ЯМР¹⁹F). Обрабатывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.055 г кетона **201**.

Перфтор-9-этил-4а-метил-4,4а-дигидро-3H-флуорен-3-ильный катион (290)

Аналогичным образом из флуорена **274** (0.085 г, 0.16 ммоль), SbF₅ (1.29 г, 5.95 ммоль) и SO₂ClF (0.17 г) генерировали катион **290** (спектр ЯМР¹⁹F) и, после обработки, получали смесь соединений **272** (75%), **273** (12%), **274** (4%) и **279** (2%).

Взаимодействие перфтор-2-фенил-1-этилбензоциклобутена (26) со SbF₅

а. Смесь соединения **26** (1.21 г, 2.44 ммоль) и SbF₅ (3.56 г, 16.42 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 170°C 15 ч, охлаждали до 0°C, добавляли 2 мл C₆F₆, перемешивали, переносили в воду со льдом, экстрагировали CH₂Cl₂, экстракт сушили MgSO₄. Отгоняли CH₂Cl₂ и C₆F₆, получали 0.97 г смеси соединений **27**, **278**, **292**, **293**, **294** в соотношении 51:11:24:5:9 (спектр ЯМР ¹⁹F).

б. К раствору перфтор-1-этилбензоциклобутена (**25**) (1.57 г, 4.51 ммоль) в SbF₅ (6.86 г, 31.64 ммоль), помещённому в никелевый автоклав (10 мл), добавляли C₆F₅H (0.76 г, 4.52 ммоль), перемешивали, выдерживали при 25°C 4 ч. Полученную смесь, содержащую соединение **26** и HF [63], нагревали при 200°C 10 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CH₂Cl₂, экстракт сушили MgSO₄. Отгоняли CH₂Cl₂, получали 1.68 г смеси, содержащей соединения **223** (9%), **278** (8%), **293** (4%), **294** (44%) и **295** (8%)*, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – гексан, затем CHCl₃) выделили 0.06 г флуорена **293**, 0.7 г флуоренола **294** и 0.16 г смеси соединений **278** и **295** в соотношении 1:1 (спектр ЯМР ¹⁹F), из которой повторным хроматографированием на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.05 г флуорена **295**.

Выделение соединения **292** будет описано на стр. 252.

Перфтор-9-этилфлуоренильный катион (302)

Соединение **293** (0.11 г, 0.24 ммоль) растворяли в SbF₅ (1.04 г, 4.81 ммоль), добавляли SO₂ClF (0.23 г), получали раствор соли катиона **302** в отсутствие предшественника **293** (спектр ЯМР ¹⁹F). Выливали в воду со льдом, экстрагировали CH₂Cl₂, сушили MgSO₄, отгоняли CH₂Cl₂, получали 0.09 г смеси, содержащей соединения **294** (81%) и **293** (11%).

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 98.

Взаимодействие смеси перфторированных 1-метил-1-фенил- (18) и 1-метил-2-фенилбензоциклобутенов (16) со SbF₅

а. К перемешиваемому раствору перфтор-1-метилбензоциклобутена (**15**) (0.73 г, 2.45 ммоль) в SbF₅ (3.2 г, 14.76 ммоль) добавляли C₆F₅H (0.45 г, 2.68 ммоль) при 15°C в течение 5 мин, выдерживали при этой температуре 17 ч. Полученную смесь соединений **16**, **18** и HF [61] перемешивали при 50°C 6 ч, охлаждали до 0°C, переносили в воду со льдом, экстрагировали CH₂Cl₂, органический слой сушили MgSO₄. Отгоняли CH₂Cl₂, получали 1.03 г смеси соединений **6** и **17** в соотношении 9:91 (спектр ЯМР ¹⁹F).

б. Смесь, полученную аналогично из бензоциклобутена **15** (0.73 г, 2.45 ммоль), C₆F₅H (0.41 г, 2.44 ммоль) и SbF₅ (3.19 г, 14.71 ммоль), нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 90°C 10 ч. После обработки, аналогичной предыдущему эксперименту, получали 0.98 г смеси соединений **17** и **224** в соотношении 89:11 (спектр ЯМР ¹⁹F).

в. Аналогично методу *а* из бензоциклобутена **15** (0.74 г, 2.48 ммоль), C₆F₅H (0.41 г, 2.44 ммоль) и SbF₅ (3.21 г, 14.81 ммоль) за 10 ч при 130°C получали 0.90 г смеси соединений **17** и **224** в соотношении 93:7 (спектр ЯМР ¹⁹F).

К раствору перфториндана (**4**) (1.42 г, 4.76 ммоль) в SbF₅ (7.23 г, 33.35 ммоль), помещенному в никелевый автоклав, добавляли C₆F₅H (0.88 г, 5.24 ммоль), перемешивали и выдерживали при 22°C 4 ч. Полученную смесь перфтор-1-фенилиндана (**5**) и HF [57] нагревали при 130°C 15 ч, охлаждали до 0°C, обрабатывали безводным HF (5 мл), затем переносили в ледяную воду, экстрагировали CHCl₃. Органический слой отделяли, сушили MgSO₄, отгоняли CHCl₃, получали 1.84 г смеси, содержащей 37% соединения **5** и 55% соединения **6**.

г. Раствор соединений **16** и **18** (0.07 г, 0.16 ммоль, соотношение 33:67) в SbF₅ (0.6 г, 2.77 ммоль) нагревали в стеклянной запаянной ампуле при 90°C 10 ч. Обрабатывали как в методе *а*, получали 0.06 г смеси соединений **5**, **6**, **17** в соотношении 7:60:33 (спектр ЯМР ¹⁹F).

д. Аналогично методу *а* из соединений **16**, **18**, **20** (0.11 г, 0.25 ммоль, соотношение 10:60:30) и SbF_5 (0.17 г, 0.78 ммоль) за 11 ч при 50°C получили 0.10 г смеси соединений **6** и **17** в соотношении 90:10 (спектр ЯМР ^{19}F).

е. Аналогично эксперименту *б* из соединения **15** (0.76 г, 2.55 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.43 г, 2.56 ммоль) и SbF_5 (3.32 г, 15.31 ммоль) за 13 ч при 170°C получили 0.89 г смеси соединений **16**, **17**, **205**, **221**, **222**, **223**, **224**, **225**, **304**, **305** в соотношении 4:61:1:1:7:2:10:3:9:2 (спектр ЯМР ^{19}F).

ж. Аналогично эксперименту *б* из соединения **15** (1.48 г, 4.97 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.83 г, 4.94 ммоль) и SbF_5 (7.53 г, 34.73 ммоль) за 10 ч при 200°C получили 1.49 г смеси, содержащей соединения **205** (4%), **206** (4%), **221** (6%), **222** (31%), **223** (5%), **224** (10%), **225** (7%), **304** (3%) и **305** (12%).

С помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.21 г смеси соединений **221** и **305** в соотношении 44:56, из которой с помощью повторной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) получили 0.04 г соединения **305**.

Выделение соединения **304** описано на стр. 251.

8.11. Поведение перфторированных 1-арилбензоциклобутенов и 1-алкил-2-фенилбензоциклобутенов в системе $\text{I}_2\text{-SbF}_5$

Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутена (2) с $\text{I}_2\text{-SbF}_5$

а. Смесь SbF_5 (4.14 г, 19.10 ммоль) и I_2 (0.35 г, 1.38 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 130°C 0.5 ч, периодически встряхивая, затем к полученному раствору прибавляли фенилбензоциклобутен **2** (0.56 г, 1.41 ммоль), нагревали при 130°C 10 ч. Реакционную смесь охлаждали до 0°C, переносили в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 0.46 г смеси соединений **317** и **3** в соотношении 17:83 (спектр ЯМР ^{19}F).

Во всех последующих опытах процедуру растворения I_2 в SbF_5 в никелевом автоклаве и обработку реакционной смеси проводили аналогично.

б. К раствору I_2 (0.46 г, 1.81 ммоль) в SbF_5 (5.46 г, 25.18 ммоль) прибавляли бензоциклобутен **1** (0.89 г, 3.59 ммоль) и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.60 г, 3.57 ммоль),

выдерживали при 20°C 20 ч. Полученную смесь, содержащую фенилбензоциклобутен **2** [57], нагревали при 130°C 7 ч. После обработки получали 1.28 г смеси соединений **193** (9%), **317** (52%), **318** (10%), **223** (10%) и C₆F₅I (5%)*. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан, затем CCl₄) выделили 0.09 г диарилметана **318** и 0.55 г бензофенона **317**.

Перфтор-2-метил-2'-этилбензофенон (246)

Раствор бензоциклобутена **1** (0.79 г, 3.18 ммоль) в SbF₅ (4.72 г, 21.77 ммоль) нагревали при 90°C 9 ч, получали соединение **161** [79], затем добавляли I₂ (0.40 г, 1.59 ммоль), нагревали при 130°C 10 ч. После обработки получили 0.74 г смеси, содержащей 85% (выход 77%) бензофенона **246**, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄) выделили 0.5 г индивидуального соединения **246**.

Взаимодействие перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутена (242) с I₂-SbF₅

а. Из бензоциклобутена **242** (0.8 г, 1.61 ммоль), I₂ (0.41 г, 1.61 ммоль) и SbF₅ (4.90 г, 22.60 ммоль) за 10 ч при 130°C получали 0.73 г смеси, содержащей 69% (выход 60%) бензофенона **250** и 8% (выход 7%) соединения **249**.

б. Смесь бензоциклобутена **1** (0.80 г, 3.23 ммоль), этилбензола **243** (0.87 г, 3.25 ммоль) и SbF₅ (4.91 г, 22.65 ммоль) нагревали при 50°C 6 ч, получали арилбензоциклобутен **242** [93], затем добавляли I₂ (0.41 г, 1.62 ммоль), нагревали при 110°C 10 ч. После обработки получали 1.32 г смеси соединений **242**, **250**, **249**, **244**, **319** и **320** в соотношении 6:29:13:42:8:2 (спектр ЯМР ¹⁹F).

в. Аналогично опыту б из бензоциклобутена **1** (0.70 г, 2.84 ммоль), этилбензола **243** (0.76 г, 2.84 ммоль), SbF₅ (4.31 г, 19.88 ммоль) и I₂ (0.36 г, 1.42 ммоль) за 10 ч при 130°C получали 1.34 г смеси соединений **319** (16%), **320** (3%), **321** (43%) и **322** (19%)*. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.1 г смеси, содержащей 30% соединения **319** и 56% соединения **320** (по данным ГХ-МС и спектроскопии ЯМР ¹⁹F), 0.13 г октагидроантрацена **322** и 0.39 г гексагидроантрацена **321**.

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 105.

** Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 107.

По данным ГХ-МС, в масс-спектре соединения **319** содержится пик молекулярного иона $[M]^+$ 336, в масс-спектре соединения **320** – пик молекулярного иона $[M]^+$ 344.

г. Аналогично опыту б из бензоциклобутена **1** (0.82 г, 3.31 ммоль), этилбензола **243** (0.89 г, 3.31 ммоль), SbF_5 (4.77 г, 22.0 ммоль) и I_2 (0.42 г, 1.65 ммоль) за 4 ч при 130°C получали 1.74 г смеси соединений **319** (14%), **320** (6%), **321** (21%) и **322** (31%).

д. Аналогично опыту б из бензоциклобутена **1** (0.66 г, 2.65 ммоль), этилбензола **243** (0.71 г, 2.65 ммоль), SbF_5 (4.02 г, 18.54 ммоль) и I_2 (0.34 г, 1.32 ммоль) за 15 ч при 130°C получали 1.23 г смеси соединений **319** (10%), **320** (3%), **321** (41%) и **322** (19%).

Смесь бензоциклобутена **1** (0.68 г, 2.74 ммоль), этилбензола **243** (0.73 г, 2.72 ммоль) и SbF_5 (4.74 г, 21.86 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве при 50°C 6 ч, получали арилбензоциклобутен **242** [93], затем без добавления I_2 нагревали при 130°C 30 ч. После обработки получили 0.86 г (выход 64%) соединения **244** (спектр ЯМР ^{19}F).

Взаимодействие перфторированных 1-метил-2-фенил- (16) и 1-метил-1-фенилбензоциклобутенов (18) с I_2 - SbF_5

а. Смесь бензоциклобутена **15** (1.01 г, 3.37 ммоль), C_6F_5H (0.57 г, 3.37 ммоль) и SbF_5 (5.11 г, 23.57 ммоль) выдерживали при 20°C 20 ч, получали смесь изомеров **16** и **18** в соотношении 89:11 [61], затем добавляли I_2 (0.43 г, 1.69 ммоль), нагревали при 130°C 14 ч. После обработки получали 1.45 г смеси соединений **205** (6%)*, **224** (3%), **304** (58%) и **310** (18%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан, затем CCl_4) выделили 0.20 г диарилметана **310** и 0.69 г бензофенона **304**.

б. Аналогично опыту а из бензоциклобутена **15** (0.96 г, 3.22 ммоль), C_6F_5H (0.54 г, 3.22 ммоль), SbF_5 (4.89 г, 22.56 ммоль) и I_2 (0.41 г, 1.61 ммоль) за 30 ч при 130°C получали 1.27 г смеси соединений **205** (20%), **304** (30%) и **310** (10%),

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 108.

из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан) выделили 0.05 г соединения **205**.

Взаимодействие перфтор-1-фенил-2-этилбензоциклобутена (26) с I_2 - SbF_5

Смесь бензоциклобутена **25** (1.09 г, 3.13 ммоль), C_6F_5H (0.53 г, 3.16 ммоль) и SbF_5 (4.97 г, 22.92 ммоль) выдерживали при 20°C 20 ч, получали фенилбензоциклобутен **26** [63], затем добавляли I_2 (0.40 г, 1.58 ммоль), нагревали при 130°C 14 ч. Реакционную смесь охлаждали до 0°C, прибавляли 6 мл безводного HF, затем выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$, отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 1.43 г смеси, содержащей 59% (выход 50%) диарилметана **298** и 19% (выход 17%) бензофенона **292**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан, затем CCl_4) выделили 0.75 г диарилметана **298** и 0.21 г бензофенона **292**.

Перфтор-2-метилдифенилметильный катион (333)

Диарилметан **318** 0.14 г (0.32 ммоль) растворяли в SbF_5 (0.99 г, 4.57 ммоль), добавляли 0.22 г SO_2ClF , получали раствор соли катиона **333** в отсутствие соединения **318** (спектры ЯМР ^{19}F , ^{13}C). Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали $CHCl_3$, сушили $MgSO_4$, отгоняли $CHCl_3$. Получили 0.12 г кетона **317**.

Перфтор-2-этилдифенилметильный катион (311)

Диарилметан **310** (0.10 г, 0.21 ммоль) растворяли в SbF_5 (0.60 г, 2.77 ммоль), добавляли 0.27 г SO_2ClF , получали раствор соли катиона **311** в отсутствие соединения **310** (спектры ЯМР ^{19}F , ^{13}C). Обработывали как в предыдущем опыте, получили 0.09 г кетона **309**.

Перфтор-2-пропилдифенилметильный катион (299)

Диарилметан **298** (0.12 г, 0.22 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.04 г, 4.80 ммоль), добавляли 0.22 г SO_2ClF , получали раствор соли катиона **299** в отсутствие соединения **298** (спектры ЯМР ^{19}F , ^{13}C). Обработывали как в предыдущем опыте, получили 0.11 г кетона **292**.

8.12. Взаимодействие перфторбензоциклобутена и перфторалкил-бензоциклобутенов с I_2 , Br_2 и HF в среде SbF_5

8.12.1. Реакции с I_2 - SbF_5

Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена (15) с I_2 - SbF_5

К SbF_5 (4.89 г, 22.56 ммоль) прибавляли I_2 (0.82 г, 3.22 ммоль), перемешивали при 90°C 0.5 ч до получения раствора, затем прибавляли соединения **15** (0.96 г, 3.22 ммоль), перемешивали при 90°C 8 ч. Реакционную смесь охлаждали до 0°C и приливали безводный HF (6 мл), полученную смесь выливали в воду со льдом, органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$. Получали 0.77 г продукта, содержащего 84% (выход 60%) диалкилбензола **129** и 12% (выход 60%) индана **4**.

Перфтор-1-метил-2-пропилбензол (334)

а. Смесь SbF_5 (7.22 г, 33.30 ммоль) и I_2 (1.21 г, 4.76 ммоль) нагревали в никелевой бомбочке (10 мл) при 100°C 0.5 ч, периодически встряхивая, прибавляли бензоциклобутен **25** (1.66 г, 4.76 ммоль), нагревали при 90°C 58 ч, затем охлаждали до 0°C и прибавляли безводный HF (3 мл). Полученную смесь выливали в воду со льдом, органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$. Получали 1.2 г продукта, содержащего 27% исходного соединения **25**, 49% диалкилбензола **334** и 11% индана **142**.

б. Аналогично эксперименту а из бензоциклобутена **25** (3.15 г, 9.05 ммоль), I_2 (1.15 г, 4.53 ммоль) и SbF_5 (17.68 г, 81.55 ммоль) за 10 ч при 130°C получали 2.95 г смеси, содержащей 62% (выход 52%) диалкилбензола **334** и 31% (выход 29%) индана **142**, из которой с помощью препаративной ГЖХ (100°C, СКТФТ-50 на хроматоне, N_2) выделили 0.9 г соединения **334**.

Взаимодействие перфтор-1-изопропилбензоциклобутена (32) с I_2 - SbF_5

Аналогично предыдущему эксперименту из соединения **32** (1.6 г, 4.02 ммоль), I_2 (0.48 г, 1.88 ммоль) и SbF_5 (7.72 г, 35.61 ммоль) за 10 ч при 130°C получали 1.37 г смеси, содержащей 78% (выход 61%) диалкилбензола **192**. Соединение **192** идентифицировано сравнением его спектра ЯМР¹⁹F со спектром заведомого образца [66].

Реакция смеси перфторированных 1,2-диэтил-(55) и 1,1-диэтилбензоциклобутенов (54) с I_2 - SbF_5

Аналогично предыдущему эксперименту из смеси изомеров **55** и **54** (52:48, 1.85 г, 4.13 ммоль), I_2 (0.52 г, 2.05 ммоль) и SbF_5 (8.06 г, 37.18 ммоль) за 10 ч при 130°C получали 1.49 г смеси, содержащей 49%* диалкилбензола **179**, 22% стирола **178**, 12% тетрагидроиндена **180** и 3% исходного соединения **55**. Соединения **178**, **179** и **180** идентифицированы сравнением их спектров ЯМР¹⁹F со спектрами заведомых образцов [65].

Взаимодействие перфторбензоциклобутена (1) с I_2 - SbF_5

Бензоциклобутен **1** (5.07 г, 20.44 ммоль) добавляли к раствору I_2 (5.18 г, 20.39 ммоль) в SbF_5 (31.0 г, 142.99 ммоль), перемешивали при 90°C 5 ч 45 мин, затем охлаждали до -10°C, добавляли безводный HF (6 мл). Полученную смесь выливали на лед, охлажденный жидким азотом, экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$. Отгоняли растворитель, получали 4.08 г смеси, содержащей 28% ксилола **193**, 20% иодэтилбензола **335**, 6% димера **161**, 4% спирта **247**, 17% диарилметана **245** и 22% бензофенона **246****. Из этой смеси с помощью препаративной ГЖХ (130°C, СКТФТ-50 на целите, N_2) выделили соединения **193** и **335**. Спектр соединения **193** совпадает с описанным в литературе [150].

8.12.2. Реакции с Br_2 - SbF_5

2-Бромперфторэтилбензол (336)

Br_2 (0.43 г, 2.69 ммоль) добавляли к раствору бензоциклобутена **1** (1.12 г, 4.52 ммоль) в SbF_5 (6.86 г, 31.64 ммоль), перемешивали при 20°C 5 ч, затем выливали на лед. Органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$, получали 1.08 г смеси, содержащей 86% (выход 59%) бромэтилбензола **336**, из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – пентан) выделили 0.6 г индивидуального соединения **336**.

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 113.

** Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 115.

2-Бромперфторизопропилбензол (339)

Аналогично предыдущему эксперименту из бензоциклобутена **15** (1.02 г, 3.42 ммоль), Br₂ (0.33 г, 2.06 ммоль) и SbF₅ (5.17 г, 23.8 ммоль) за 5.5 ч при 25°C получали 1.15 г продукта, содержащего 84% (выход 71%) соединения **339**. Аналитический образец выделили с помощью препаративной ГЖХ (130°C, СКТФТ-50 на целите, N₂).

2-Бромперфтор-втор-бутилбензол (340).

Аналогично предыдущему эксперименту из бензоциклобутена **25** (1.17 г, 3.36 ммоль), Br₂ (0.32 г, 2.0 ммоль) и SbF₅ (5.09 г, 23.48 ммоль) за 5 ч при 20°C получали 1.25 г продукта, содержащего 86% (выход 71.5%) соединения **340**. Аналитический образец выделили с помощью препаративной ГЖХ (130°C, СКТФТ-50 на целите, N₂).

Взаимодействие перфтор-1-фенилбензоциклобутена (2) с Br₂-SbF₅

К раствору бензоциклобутена **1** (0.58 г, 2.35 ммоль) в SbF₅ (4.07 г, 18.77 ммоль) добавляли C₆F₅H (0.41 г, 2.46 ммоль) при 20°C, перемешивали при 25°C 4 ч, получали соединение **2** (стр. 223), затем добавляли Br₂ (0.22 г, 1.4 ммоль) при 20°C, перемешивали при 25°C 7 ч. Реакционную смесь переносили в воду со льдом, экстрагировали CH₂Cl₂, органический слой отделяли, сушили MgSO₄. После отгонки растворителя получали 0.9 г спирта **3** (спектр ЯМР ¹⁹F).

Реакция перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена (55) с Br₂-SbF₅

a. Br₂ (0.15 г, 0.94 ммоль) добавляли к раствору бензоциклобутена **55** (0.71 г, 1.58 ммоль) в SbF₅ (2.54 г, 11.72 ммоль), перемешивали при 25°C 4.5 ч. Приливали безводный HF (1 мл), полученную смесь переносили на лед, охлажденный жидким азотом, органический слой отделяли, сушили MgSO₄. Получали смесь, содержащую 22% исходного соединения **55** наряду с продуктами реакции.

Аналогичным образом из этой смеси, Br₂ (0.15 г, 0.94 ммоль) и SbF₅ (2.57 г, 11.85 ммоль), за 5 ч при 22°C получали 0.72 г продукта, содержащего циклогексен **346** (60%) и, возможно, бициклоалкен **348***.

Часть этого продукта (0.57 г) и SbF₅ (1.49 г, 6.87 ммоль) нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 130°C 10 ч. Обработывали 5%-ной соляной кислотой при 0-5°C, органический слой отделяли, сушили MgSO₄, получали 0.47 г смеси, содержащей соединения **346** (20%) и **347** (52%).

б. Смесь бензоциклобутена **55** (3.65 г, 8.15 ммоль), SbF₅ (17.65 г, 81.41 ммоль) и Br₂ (0.65 г, 4.06 ммоль) выдерживали в запаянной ампуле при 20-25°C 17 ч, затем нагревали при 130°C 15 ч. Обработывали как в опыте а, получали 4.48 г смеси, содержащей 18% (выход 16%) соединения **346** и 52% (выход 51%) соединения **347**.

Индивидуальные циклогексены **346** и **347** выделяли с помощью препаративной ГЖХ (85-100°C, СКТФТ-50 на хроматоне, N₂).

Реакция перфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)бензола (178) с Br₂-SbF₅

а. Аналогично предыдущему эксперименту из соединения **178** (1.52 г, 3.39 ммоль), SbF₅ (6.6 г, 30.44 ммоль) и Br₂ (0.33 г, 2.06 ммоль) (при 20-25°C 17 ч, затем при 130°C 25 ч) получали 1.67 г смеси, содержащей 74% (выход 70%) диена **351** и 24% (выход 18%) смеси изомеров **353**. Индивидуальное соединение **351** и смесь изомеров **353** выделяли с помощью препаративной ГЖХ (90°C, СКТФТ-50 на хроматоне, N₂).

б. Смесь соединения **178** (0.43 г, 0.96 ммоль), SbF₅ (1.73 г, 7.98 ммоль) и Br₂ (0.1 г, 0.63 ммоль) нагревали в запаянной ампуле при 130°C 5.5 ч. Обработывали как в предыдущих экспериментах, получали 0.47 г смеси, соединений **351** (58%) и **353** (36%).

Из 0.3 г этой смеси и SbF₅ (1.69 г, 7.80 ммоль) (130°C, 10 ч) аналогичным образом получали 0.16 г продукта, содержащего 88% соединения **351**.

* В спектре ЯМР ¹⁹F реакционной смеси имеются сигналы в области 2-4 м.д., относящиеся к третичным атомам фтора [60].

Взаимодействие смеси перфторированных 1,1-диэтил- (54) и 1,2-диэтилбензоциклобутенов (55) с $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$

Br_2 (0.4 г, 2.5 ммоль) добавляли к раствору бензоциклобутенов **54** и **55** (48:52, 1.87 г, 4.17 ммоль) в SbF_5 (6.35 г, 29.29 ммоль), перемешивали при 22°C 5.5 ч, затем выдерживали без перемешивания при 20-25°C 15 сут. Приливали безводный HF (1.5 мл), полученную смесь переносили на лед, охлажденный жидким азотом, органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , получали 1.7 г смеси продуктов бромфторирования.

1.44 г этой смеси растворяли в SbF_5 (6.35 г, 29.29 ммоль), нагревали в запаянной ампуле при 130°C 10 ч, затем охлаждали до 20°C и обрабатывали как описано выше. Получали 1.05 г смеси, содержащей 86% соединений **347**, **351** и **352** в мольном соотношении 56:9:35. Индивидуальное соединение **352** выделяли с помощью препаративной ГЖХ (85°C, СКТФТ-50 на целите, N_2).

5-Бромперфтор-4,5,6,7-тетрагидроиндан (359)

Br_2 (0.78 г, 4.88 ммоль) добавляли по каплям к раствору индана **4** (2.43 г, 8.15 ммоль) в SbF_5 (12.38 г, 57.10 ммоль) в течение 5 мин, перемешивали при 50°C 5 ч. Обрабатывали 5%-ной соляной кислотой, органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , получали 3.01 г смеси, содержащей 93% (выход 79%) соединения **359** и 5% соединения **360**. Смесь перегоняли, получали 2 г тетрагидроиндана **359** с т.кип. 133-135°C.

Перфтор-4,5,6,7-тетрагидроиндан (360)

а. Индан **4** (1.2 г, 4.03 ммоль), SbF_5 (4.38 г, 20.20 ммоль) и Br_2 (0.065 г, 0.41 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 200°C 11 ч. Смесь охлаждали до 20°C и обрабатывали 5%-ной соляной кислотой, органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , получали 1.02 г продукта, содержащего 86% (выход 58%) соединения **360**.

Спектр ЯМР ^{19}F соединения **360** совпадает с описанным в литературе [151].

б. Аналогично опыту *a* из индана **4** (1.32 г, 4.43 ммоль), SbF_5 (4.79 г, 22.09 ммоль) и I_2 (0.11 г, 0.43 ммоль) за 10 ч при 200°C получали 1.12 г смеси, содержащей 59% (выход 40%) соединения **360**, 20% исходного индана **4** и 13% соединения **129**.

Перфторокталин (361)

Аналогично предыдущему опыту из тетралина **7** (1.56 г, 3.92 ммоль), SbF_5 (4.87 г, 22.46 ммоль) и Br_2 (0.072 г, 0.45 ммоль) за 11 ч при 200°C получали 1.7 г продукта, содержащего 78% (выход 71.5%) соединения **361**.

Спектр ЯМР ^{19}F соединения **361** совпадает с описанным в литературе [152].

8.12.3. Реакции с HF-SbF_5

1,2,3,4-Тетрафтор-5-(перфторэтил)бензол (362)

Бензоциклобутен **1** (2.15 г, 8.67 ммоль), SbF_5 (5.33 г, 24.58 ммоль) и безводный HF (1.19 г, 59.50 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 110°C 10.5 ч. Реакционную смесь охлаждали до 0°C , переносили в воду со льдом, органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , получали 1.96 г соединения **362** (чистота 96%, выход 83%).

1,2,3,4-Тетрафтор-5-(перфторизопропил)бензол (365)

Аналогично предыдущему эксперименту из бензоциклобутена **15** (2.61 г, 8.76 ммоль), SbF_5 (5.69 г, 26.25 ммоль) и безводного HF (1.06 г, 53.00 ммоль) за 10 ч при 110°C получали 2.19 г смеси, содержащей 84% соединений **15** и **365** в мольном соотношении 40:60.

Из 2.1 г этой смеси, SbF_5 (5.91 г, 27.26 ммоль) и безводного HF (1.1 г, 55.00 ммоль) за 20 ч при 110°C получали 1.73 г продукта, содержащего 84% (выход 54%) соединения **365**.

Аналитический образец выделяли с помощью препаративной ГЖХ (125°C, СКТФТ-50 на целите, N₂).

1,2,3,4-Тетрафтор-5-(перфтор-втор-бутил)бензол (366)

Бензоциклобутен **25** (3.17 г, 9.11 ммоль), SbF₅ (6.65 г, 30.67 ммоль) и безводный HF (1.43 г, 71.50 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 110°C 31 ч. Обработывали как в предыдущих экспериментах, получали 2.84 г смеси, содержащей 40% (выход 34%) соединения **366** и 58% исходного бензоциклобутена **25**. Из этой смеси с помощью препаративной ГЖХ (100°C, СКТФТ-50 на целите, N₂) выделяли соединение **366**.

Поведение диэтилбензоциклобутенов 54 и 55, индана 4, тетралина в системе HF-SbF₅

а. Смесь изомеров **54** и **55** (48:52, 5.22 г, 11.65 ммоль), SbF₅ (7.57 г, 34.92 ммоль) и безводного HF (1.0 г, 50.00 ммоль) нагревали в никелевом автоклаве (10 мл) при 110°C 30 ч. Обработывали как в предыдущих экспериментах, получали 4.48 г смеси, содержащей 86% исходных соединений **54** и **55**.

б. Аналогично опыту *а* из индана **4** (2.53 г, 8.49 ммоль), SbF₅ (5.52 г, 25.46 ммоль) и безводного HF (0.97 г, 48.50 ммоль) за 30 ч при 110° получали 2.23 г исходного соединения **4**.

в. Аналогично опыту *а* из тетралина **7** (2.87 г, 8.26 ммоль), SbF₅ (5.37 г, 24.77 ммоль) и безводного HF (1.06 г, 53.00 ммоль) за 30 ч при 110° получали 2.22 г исходного соединения **7**.

8.13. Взаимодействие перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена (56) с пятифтористой сурьмой

а. Бензоциклобутен **56** (0.05 г, 0.08 ммоль) растворяли в SbF₅ (0.99 г, 4.57 ммоль), добавляли SO₂ClF (0.30 г), получали соль катиона **69** [63], выдерживали при 20°C 30 сут. Получали смесь солей катионов **370** и **371** в соотношении 90:10 (спектр ЯМР ¹⁹F).

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CHCl_3 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CHCl_3 . Получали 0.05 г смеси, содержащей 81% (выход 79%) кетона **372** и 13% (выход 13.5%) кетона **373**.

б. Бензоциклобутен **55** (0.05 г, 0.10 ммоль) растворяли в SbF_5 (0.92 г, 4.24 ммоль), добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.02 г, 0.11 ммоль), перемешивали, выдерживали при 20°C 24 ч, получали смесь соли катиона **69** и HF [63], затем добавляли SO_2ClF (0.30 г) и выдерживали при 20°C 43 сут, получали соли катионов **370** и **371** в соотношении 75:25 (спектр ЯМР ^{19}F). Обработывали как в методе *а*. Получали 0.06 г смеси, содержащей 57% кетона **372** и 24% кетона **373**.

в. Аналогично методу *б* из бензоциклобутена **55** (0.21 г, 0.47 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.08 г, 0.48 ммоль), SbF_5 (0.64 г, 2.95 ммоль), SO_2ClF (0.36 г) при 20°C за 40 сут получали смесь солей катионов **370** и **371** в соотношении 20:80 (спектр ЯМР ^{19}F). Раствор выдерживали при 20°C еще 20 сут, соотношение катионов **370** и **371**, по данным ЯМР ^{19}F , не изменилось.

Раствор обрабатывали как в методе *а*, получали 0.25 г смеси, содержащей 14% кетона **372** и 65% кетона **373**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.03 г соединения **372** и 0.11 г соединения **373**.

г. Смесь бензоциклобутенов **54** и **55** (45:55, 0.95 г, 2.12 ммоль), растворяли в SbF_5 (3.23 г, 14.90 ммоль), добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.36 г, 2.14 ммоль), перемешивали при 25°C 7 ч, получали смесь солей катионов **66** и **69** в соотношении ~50:50 [63], перемешивали при 50°C 200 ч, обрабатывали как в методе *а*. Получали 1.24 г смеси, содержащей соединения **60** (11%), **61** (3%) **62** (24%), **372** (17%), **373** (24%), **374** (4%) и **375** (4%).

д. Смесь бензоциклобутенов **54** и **55** (45:55, 1.26 г, 2.81 ммоль), растворяли в SbF_5 (4.29 г, 19.79 ммоль), добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.52 г, 3.10 ммоль), перемешивали при 20°C 40 ч, получали смесь солей катионов **66** и **69** в соотношении ~50:50 [63], перемешивали при 50°C 300 ч, обрабатывали как в методе *а*. Получали 1.72 г смеси, содержащей соединения **60** (11%), **61** (3%) **62** (25%), **372** (18%)*, **373** (5%), **374** (15%) и **375** (11%), из которой с помощью колоночной

* Выходы продуктов **372-375** приведены на схеме на стр. 126.

хроматографии на силикагеле (элюенты – гексан, затем CCl_4) выделили 0.15 г соединения **374**, 0.13 г кетона **375** и 0.22 г кетона **372**.

е. Смесь бензоциклобутена **55** (0.53 г, 1.18 ммоль), $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.2 г, 1.19 ммоль) и SbF_5 (1.79 г, 8.26 ммоль) выдерживали в запаянной ампуле при 20°C 40 ч, затем нагревали при 90°C 15 ч. Обработывали как в методе *а*. Получали 0.64 г смеси, содержащей соединения **372** (23%), **373** (11%), **374** (8%), **375** (5%), **376** (12%), **377** (12%), **378** (4%), **379** (4%) и **380** (3%), из которой с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.1 г кетона **372**, 0.06 г смеси, содержащей соединения **378** (27%), **379** (27%) и **380** (30%), а также 0.09 г продукта, содержащего изомеры **376** и **377** примерно в равном соотношении. Последний перекристаллизовали из CCl_4 , получили 0.02 г кетона **376**. Из маточного раствора отогнали растворитель, остаток перекристаллизовали из гексана с добавлением CH_2Cl_2 , получили 0.03 г продукта, содержащего кетон **377** и изомер **376** в соотношении 80:20 (спектр ЯМР ^{19}F). Из 0.11 г смеси, содержащей соединения **378** (28%), **379** (29%) и **380** (33%), выделенной из двух аналогичных экспериментов, с помощью повторной колоночной хроматографии на силикагеле (элюенты – CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.02 г инданолола **380** и 0.04 г смеси изомеров **378** и **379** примерно в равном соотношении. Эту смесь перекристаллизовали из гексана с добавлением CH_2Cl_2 , получили 0.01 г кетона **378**. Из маточного раствора отогнали растворитель, остаток еще раз перекристаллизовали, получили 0.015 г продукта, содержащего кетон **379** и изомер **378** в соотношении 75:25 (спектр ЯМР ^{19}F).

8.14. Скелетные превращения перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоцикло- бутенов в среде SbF_5

Взаимодействие перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (72) с пятифтористой сурьмой

Бензоциклобутен **71** (0.11 г, 0.28 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.05 г, 4.84 ммоль) и 0.32 г SO_2ClF , добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.05 г, 0.30 ммоль) при 0°C, выдерживали при этой температуре 20 мин, получали соль катиона **72** (спектр ЯМР ^{19}F). Раствор выдерживали при 20°C 24 ч, получали смесь солей катионов **394** и **395** в соотношении 45:55 (спектр ЯМР ^{19}F).

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 0.14 г смеси, содержащей 45% (выход 41%) кетона **396** и 44% (выход 46%) инденона **397**. Из 0.55 г смеси этого состава, полученной из нескольких аналогичных экспериментов, с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.16 г инденона **397** и 0.18 г кетона **396**.

Реакция перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутена (82) со SbF_5

а. Бензоциклобутен **82** (0.06 г, 0.11 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.23 г, 5.67 ммоль), добавляли SO_2ClF (0.3 г), получали соль катиона **405** в отсутствие предшественника **82** (спектр ЯМР ^{19}F). Раствор выдерживали при 20°C 6 сут., затем выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 0.04 г смеси, содержащей соединения **40** (7%), **46** (29%), **396** (19%), **397** (29%) и **406** (5%).

б. Бензоциклобутен **82** (0.12 г, 0.22 ммоль) растворяли в SbF_5 (0.50 г, 2.31 ммоль), добавляли SO_2ClF (0.22 г), выдерживали при 20°C 14 сут., обрабатывали как в опыте *а*. Получали 0.11 г смеси, содержащей соединения **40** (10%)*, **46** (27%), **396** (15%), **397** (27%) и **406** (10%). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4) выделили 0.02 г смеси изомеров **396** и **406** в соотношении 70:30.

Превращения перфтор-2-метил-1-изопропил-2-фенилбензоциклобутен-1-ильного катиона (84) под действием SbF_5

Бензоциклобутен **83** (0.11 г, 0.25 ммоль) растворяли в SbF_5 (1.04 г, 4.80 ммоль), добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.05 г, 0.30 ммоль) и SO_2ClF (0.22 г), выдерживали при 20°C 5 сут., получали соль катиона **84** (спектр ЯМР ^{19}F). Раствор выдерживали при 20°C 4.5 месяца, получали смесь солей катионов **410** и **411** в соотношении 82:18 (спектр ЯМР ^{19}F).

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , отделяли органический слой, сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 0.14 г смеси,

* Выходы продуктов приведены на схеме на стр. 133.

содержащей 71% (выход 66%) кетона **412** и 17% (выход 18%) инденона **413** (конформеры **а:б** = 70:30). Из 0.41 г смеси этого состава, полученной из двух аналогичных экспериментов, с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.04 г инденона **413** (конформеры **а:б** = 67:33) и 0.21 г кетона **412**.

Реакция перфтор-2-изопропил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильного катиона (36) с пятифтористой сурьмой

К раствору бензоциклобутена **32** (0.57 г, 1.43 ммоль) в SbF_5 (2.19 г, 10.10 ммоль), помещенному в стеклянную ампулу, добавляли $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ (0.27 г, 1.61 ммоль) в течение 5 мин при 20°C, выдерживали при этой температуре 3 сут., получали соль катиона **36** (см стр. 229). Затем в ампулу наконденсировали $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (2.55 г, 17.0 ммоль) и запаляли, реакционную смесь перемешивали при 20°C 2 месяца, обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получали 0.7 г смеси, содержащей 92% соединения **33**.

8.15. Перфторированные бензоциклоалкен-1-ильные и алкилбензоциклоалкен-1-ильные катионы

Перфторбензоциклобутен-1-ильный катион (13)

К раствору бензоциклобутена **1** (0.08 г, 0.31 ммоль) в SbF_5 (1.36 г, 6.27 ммоль), помещенному в ампулу для записи спектров ЯМР, прибавляли 0.26 г SO_2ClF при -10°C, перемешивали и регистрировали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C при 0°C. Наблюдали сигналы катиона **13** и его предшественника **1** в соотношении 82:18 (спектр ЯМР ^{19}F).

Перфториндан-1-ильный катион (130)

Из индана **4** (0.11 г, 0.37 ммоль), SbF_5 (1.54 г, 7.10 ммоль) и SO_2ClF (0.16 г) получали раствор, содержащий катион **130** и предшественник **4** в соотношении 11:89 (спектр ЯМР ^{19}F).

Перфтортетралин-1-ильный катион (415)

Из тетралина **7** (0.10 г, 0.29 ммоль), SbF_5 (1.21 г, 5.58 ммоль) и SO_2ClF (0.14 г) получали раствор, содержащий соединение **7** и катион **415** в

соотношении 97:3 (спектр ЯМР¹⁹F). Несмотря на чрезвычайно низкую концентрацию иона **415**, были идентифицированы его сигналы, принадлежащие атомам F^{1,2,4} (химические сдвиги приведены на схеме на стр. 143).

Перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-ильный катион (21)

Из бензоциклобутена **15** (0.10 г, 0.33 ммоль), SbF₅ (1.47 г, 6.78 ммоль) и SO₂ClF (0.29 г) получали раствор, содержащий катион **21** и предшественник **15** в соотношении 20:80 (спектр ЯМР¹⁹F).

Перфторированные 2-этилбензоциклобутен-1-ильный (416) и 1-этилбензоциклобутен-1-ильный (417) катионы

Бензоциклобутен **25** (0.11 г, 0.32 ммоль) растворяли в SbF₅ (1.32 г, 6.09 ммоль), добавляли SO₂ClF (0.19 г) и регистрировали спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C. Наблюдали сигналы катионов **416**, **417** и предшественника **25** в соотношении 48:4:48 (спектр ЯМР¹⁹F).

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH₂Cl₂, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CH₂Cl₂. Получали 0.08 г смеси, содержащей бензоциклобутен **25** и кетон **422** в соотношении 50:50 (спектр ЯМР¹⁹F). Спектр ЯМР¹⁹F кетона **422** совпадает с описанным в работе [144].

Перфторированные 1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный (198) и 2-изопропилбензоциклобутен-1-ильный (34) катионы

Бензоциклобутен **32** (0.10 г, 0.25 ммоль) растворяли в SbF₅ (1.09 г, 5.03 ммоль), добавляли SO₂ClF (0.13 г) и регистрировали спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C. Наблюдали сигналы катионов **198** и **34** в соотношении 91:9 (спектр ЯМР¹⁹F), а сигналы предшественника **32** в спектрах отсутствовали. Раствор обрабатывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.08 г смеси, содержащей кетон **418**, бензоциклобутен **32**, а также, по-видимому, соединения **419**, **420**, **421** в соотношении 58:25:7:7:3. Продукты **419-421** были идентифицированы в смеси с помощью спектроскопии ЯМР ¹⁹F и ГХ-МС (соединение **421**). Во время анализа смеси методом ГЖХ и ГХ-МС, а также при хроматографировании на колонке с силикагелем соединения **419** и **420** разлагаются.

Перфтор-1-изопропил-2-метилбензоциклобутен-1-ильный катион (423)

Из бензоциклобутена **83** (0.13 г, 0.29 ммоль), SbF₅ (1.30 г, 6.0 ммоль) и SO₂ClF (0.22 г) получали раствор, содержащий соль катиона **423** в отсутствие предшественника **83** (спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C). Обработывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.11 г смеси кетона **424** и бензоциклобутена **83** в соотношении 70:30 (спектр ЯМР¹⁹F). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄) выделили 0.04 г кетона **424**.

Перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутен-1-ильный катион (89)

Из бензоциклобутена **86** (0.11 г, 0.20 ммоль), SbF₅ (1.02 г, 4.70 ммоль) и SO₂ClF (0.30 г) получали раствор, содержащий соль катиона **89** в отсутствие предшественника **86** (спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C). Обработывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.09 г смеси кетона **88** и бензоциклобутена **86** в соотношении 92:8 (спектр ЯМР¹⁹F).

Спектр ЯМР¹⁹F кетона **88** совпадает с описанным в работе [153].

Перфтор-3-метилиндан-1-ильный катион (139)

Из индана **106** (0.08 г, 0.23 ммоль), SbF₅ (1.05 г, 4.84 ммоль) и SO₂ClF (0.30 г) получали раствор, содержащий катион **139** и предшественник **106** в соотношении 5:95 (спектр ЯМР¹⁹F).

Перфторированные 3-этилиндан-1-ильный (174) и 1-этилиндан-1-ильный (159) катионы

Из индана **37** (0.09 г, 0.24 ммоль), SbF₅ (1.03 г, 4.75 ммоль) и SO₂ClF (0.27 г) получали раствор, содержащий катионы **159**, **174** и предшественник **37** в соотношении 8:5:87 (спектр ЯМР¹⁹F).

Перфтор-1-изопропилиндан-1-ильный катион (150)

Из индана **146** (0.11 г, 0.25 ммоль), SbF₅ (1.08 г, 4.98 ммоль) и SO₂ClF (0.31 г) получали раствор, содержащий соль катиона **150** (конформеры **а** и **б** в соотношении 67:33) в отсутствие предшественника **146** (спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C).

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH₂Cl₂, органический слой сушили MgSO₄, отгоняли CH₂Cl₂. Получали 0.08 г смеси, содержащей соединения **425**, **426**, **427** и **146** в соотношении 42:14:9:35 (спектр ЯМР¹⁹F),

причем кетон **425** образуется в виде конформеров **а** и **б** в соотношении (67:33). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.02 г изомерных кетонов **425** (**а:б**=63:37) и **427** в соотношении 71:29 и 0.02 г смеси кетона **425** (**а:б**=59:41) и спирта **426** в соотношении 70:30.

Перфтор-3,3-диметилиндан-1-ильный катион (428)

Из индана **154** (0.11 г, 0.28 ммоль), SbF_5 (1.16 г, 5.35 ммоль) и SO_2ClF (0.22 г) получали раствор, содержащий катион **428** и предшественник **154** в соотношении 12:88 (спектр ЯМР¹⁹F).

Перфтор-3,3-диэтилиндан-1-ильный катион (429)

Из индана **47** (0.10 г, 0.20 ммоль), SbF_5 (0.87 г, 4.01 ммоль) и SO_2ClF (0.21 г) получали раствор, содержащий катион **429** и предшественник **47** в соотношении 25:75 (спектр ЯМР¹⁹F).

Перфтор-2-метилиндан-1-ильный катион (144)

Из индана **142** (0.10 г, 0.29 ммоль), SbF_5 (1.2 г, 5.54 ммоль) и SO_2ClF (0.18 г) получали раствор, содержащий катион **144** и предшественник **142** в соотношении 48:52 (спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C).

Перфтор-2,2-диметилиндан-1-ильный катион (430)

Из индана **191** (0.11 г, 0.28 ммоль), SbF_5 (1.04 г, 4.80 ммоль) и SO_2ClF (0.21 г) получали раствор, содержащий соль катиона **430** в отсутствие предшественника **191** (спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C).

Раствор выливали в ледяную воду, экстрагировали CH_2Cl_2 , органический слой сушили MgSO_4 , отгоняли CH_2Cl_2 . Получали 0.08 г смеси кетона **432** и индана **191** в соотношении 74:26 (спектр ЯМР¹⁹F). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.05 г кетона **432**.

Перфторированные 2,2,3-триметилиндан-1-ильный (431) и 1,2,2-триметилиндан-1-ильный (153) катионы

Из индана **148** (0.10 г, 0.22 ммоль), SbF₅ (1.04 г, 4.80 ммоль) и SO₂ClF (0.21 г) получали раствор, содержащий катионы **431** и **153** в соотношении 83:17 в отсутствие предшественника **148** (спектры ЯМР¹⁹F и ¹³C).

Раствор обрабатывали как в предыдущем эксперименте, получали 0.08 г смеси, содержащей кетоны **433**, **434** и индан **148** в соотношении 67:15:18 (спектр ЯМР¹⁹F). Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl₄, затем CHCl₃) выделили 0.03 г индивидуального соединения **433** и 0.02 г смеси изомеров **433** и **434** в соотношении 64:36.

Таблица 25

Температуры плавления, элементный состав
(элементный анализ) соединений

Соединение	Т.пл., °С (растворитель)	Мол. масса ^a Элементный анализ			Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$		$\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$	
		C	F	H (Hal)	
2	54.5-55 (гексан)		$M \frac{395.9811}{395.9808}$		C ₁₄ F ₁₂
3			$M \frac{393.9848}{393.9851}$		C ₁₄ HF ₁₁ O
5		$\frac{40.47}{40.36}$	$\frac{59.41}{59.64}$		C ₁₅ F ₁₄
6	43-44 (гексан)	$\frac{40.55}{40.56}$	$\frac{55.52}{55.61}$	$\frac{0.15}{0.23}$	C ₁₅ HF ₁₃ O
8	68-69 (гексан)	$\frac{38.77}{38.71}$	$\frac{61.27}{61.29}$		C ₁₆ F ₁₆
9	58-59.5 (гексан)	$\frac{39.19}{38.87}$	$\frac{57.76}{57.69}$	$\frac{0.17}{0.20}$	C ₁₆ HF ₁₅ O
E-16			$M \frac{445.9762}{445.9776}$		C ₁₅ F ₁₄
E-16+18+20^б			$M \frac{445.9762}{445.9776}$		C ₁₅ F ₁₄
E-16+Z-16+19^б			$M \frac{445.9771}{445.9776}$ (для E-16, Z-16)		C ₁₅ F ₁₄
			$M \frac{465.9866}{465.9839}$ (для 19)		C ₁₅ HF ₁₅
E-17	62-63 (гексан)	$\frac{40.38}{40.56}$	$\frac{55.12}{55.61}$	$\frac{0.31}{0.23}$	C ₁₅ HF ₁₃ O
Z-17		$\frac{40.80}{40.56}$	$\frac{55.67}{55.61}$	$\frac{0.21}{0.23}$	C ₁₅ HF ₁₃ O
26^в			$M \frac{495.9743}{495.9744}$		C ₁₆ F ₁₆
27^{г,д}		$M \frac{493.9779}{493.9788}$	$M \frac{493.9799}{493.9788}$		C ₁₆ HF ₁₅ O

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °C (растворитель)	Мол. масса ^a Элементный анализ			Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$		$\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$	
		C	F	H (Hal)	
28	67-71 (гексан)	$M \frac{495.9743}{495.9744}$			C ₁₆ F ₁₆
29		$M \frac{473.9729}{473.9725}$			C ₁₆ F ₁₄ O
33		$M \frac{543.9743}{543.9751}$			C ₁₇ HF ₁₇ O
E-38 ^e		$M \frac{543.9749}{543.9751}$			C ₁₇ HF ₁₇ O
Z-38	65.5-66.5 (гексан)	$\frac{36.97}{37.52}$	$\frac{59.23}{59.35}$	$\frac{0.11}{0.19}$	C ₁₇ HF ₁₇ O
39	147-148 (ацетон)	$\frac{40.03}{39.91}$	$\frac{57.46}{57.64}$	$\frac{0.28}{0.15}$	C ₂₃ HF ₂₁ O
40		$\frac{37.57}{37.39}$	$\frac{62.70}{62.61}$		C ₁₇ F ₁₈
41 ^ж		$\frac{37.04}{37.39}$	$\frac{62.71}{62.61}$		C ₁₇ F ₁₈
42		$\frac{40.18}{39.77}$	$\frac{60.12}{60.23}$		C ₂₃ F ₂₂
46	90-90.5 (гексан)	$M \frac{523.9685}{523.9688}$			C ₁₇ F ₁₆ O
48	72-72.5 (гексан)	$M \frac{643.9724}{643.9692}$			C ₁₉ HF ₂₁ O
49		$\frac{35.54}{35.32}$	$\frac{64.58}{64.68}$		C ₁₉ F ₂₂
Z-51		$\frac{36.22}{36.26}$	$\frac{63.69}{63.74}$		C18F20
51 ^з		$M \frac{595.9702}{595.9680}$			C ₁₈ F ₂₀
E-52	85.5-88 (гексан)	$M \frac{593.9745}{593.9724}$			C ₁₈ HF ₁₉ O
Z-52		$M \frac{593.9734}{593.9724}$			C ₁₈ HF ₁₉ O

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °C (растворитель)	Мол. масса ^a Элементный анализ			Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$		$\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$	
		C	F	H (Hal)	
53	54-56 (гексан) ^и	$M \frac{573.9668}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
<i>E</i> - 56		$M \frac{595.9673}{595.9680}$			C ₁₈ F ₂₀
<i>Z</i> - 56		$M \frac{595.9684}{595.9680}$			C ₁₈ F ₂₀
57	89.5–91 (гексан)	$M \frac{573.9665}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
<i>E</i> - 58		$M \frac{573.9662}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
<i>Z</i> - 58		$M \frac{573.9656}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
59		$M \frac{425.9729}{425.9725}$			C ₁₂ F ₁₄ O
60		$M \frac{573.9655}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
61		$M \frac{573.9655}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
62^л		$M \frac{573.9666}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
63		$M \frac{1147.9433}{1147.9323}$			C ₃₆ F ₃₆ O ₂
73		$M \frac{545.9703}{545.9707}$			C ₁₇ F ₁₈
74	160-166 (гексан – CH ₂ Cl ₂)	$M \frac{543.9745}{543.9751}$			C ₁₇ HF ₁₇ O
75		$M \frac{523.9683}{523.9688}$			C ₁₇ F ₁₆ O
<i>E</i> - 78 + <i>Z</i> - 78 + 79^м		$M \frac{523.9680}{523.9688}$			C ₁₇ F ₁₆ O
82^н		$M \frac{545.9708}{545.9707}$			C ₁₇ F ₁₈

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °С (растворитель)	Мол. масса ^a $M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$		Элементный анализ $\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$		Брутто-формула
		C	F	H (Hal)		
85	131-133 (гексан – CH ₂ Cl ₂) ^o	$M \frac{523.9683}{523.9688}$				C ₁₇ F ₁₆ O
87		$M \frac{673.9586}{673.9592}$				C ₂₀ F ₂₂ O
93 ^п		$M \frac{523.9684}{523.9688}$				C ₁₇ F ₁₆ O
94 ^п		$M \frac{543.9738}{543.9751}$				C ₁₇ HF ₁₇ O
E-97	71–72.5 (гексан)	$M \frac{473.9734}{473.9725}$				C ₁₆ F ₁₄ O
98	57.5–58.5 (гексан)	$M \frac{493.9792}{493.9788}$				C ₁₆ HF ₁₅ O
99	35-37 (гексан)	$\frac{40.74}{40.56}$	$\frac{55.31}{55.61}$	$\frac{0.37}{0.23}$		C ₁₃ HF ₁₃ O
100		$M \frac{411.9506}{411.9513}$				C ₁₄ ClF ₁₁
101		$M \frac{461.9473}{461.9481}$				C ₁₅ ClF ₁₃
102		$M \frac{461.9469}{461.9481}$				C ₁₅ ClF ₁₃
103+104 ^p		$\frac{37.47}{37.48}$	$\frac{(6.95)}{(6.92)}$			C ₁₆ ClF ₁₅
201	79.5–81 (гексан)	$M \frac{435.9769}{435.9757}$				C ₁₆ F ₁₂ O
202		$M \frac{457.9757}{457.9776}$				C ₁₆ F ₁₄
203 ^c		$M \frac{493.9774}{493.9788}$				C ₁₆ HF ₁₅ O
204 ^т		$M \frac{495.9718}{495.9744}$				C ₁₆ F ₁₆

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °C (растворитель)	Мол. масса ^a		Элементный анализ		Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$	$\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$			
		C	F	H (Hal)		
205	67-68 ^к		$M \frac{559.9641}{559.9680}$			C ₁₅ F ₂₀
206			$M \frac{559.9680}{559.9680}$			C ₁₅ F ₂₀
207			$M \frac{533.9717}{533.9712}$			C ₁₅ F ₁₈
221	47-49 (спирт)	$\frac{42.16}{42.45}$	$\frac{57.69}{57.55}$			C ₁₄ F ₁₂
222	105.5-107 (гексан)		$M \frac{393.9854}{393.9852}$			C ₁₄ HF ₁₁ O
223	128.5-129.5 (гексан) ^о		$M \frac{509.9688}{509.9712}$			C ₁₄ F ₁₈
224	166.5-168 (гексан) ^о		$M \frac{423.9765}{423.9757}$			C ₁₅ F ₁₂ O
225			$M \frac{405.9849}{405.9852}$			C ₁₅ HF ₁₁ O
242			$M \frac{495.9748}{495.9744}$			C ₁₆ F ₁₆
244	92.5-93.5 (CCl ₄)		$M \frac{493.9786}{493.9788}$			C ₁₆ HF ₁₅ O
245	66-68 (гексан)		$M \frac{533.9717}{533.9712}$			C ₁₆ F ₁₈
246	98-99 ^к		$M \frac{511.9693}{511.9693}$			C ₁₆ F ₁₆ O
247			$M \frac{493.9786}{493.9788}$			C ₁₆ HF ₁₅ O
248			$M \frac{521.9703}{521.9712}$			C ₁₅ F ₁₈
249			$M \frac{533.9717}{533.9712}$			C ₁₆ F ₁₈

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °C (растворитель)	Мол. масса ^a Элементный анализ			Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$		$\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$	
		C	F	H (Hal)	
250	66-68 ^к		$M \frac{511.9702}{511.9693}$		C ₁₆ F ₁₆ O
251	64.5-66 (пентан)		$M \frac{533.9717}{533.9712}$		C ₁₆ F ₁₈
252	119-120 (гексан) ^о		$M \frac{495.9733}{495.9744}$		C ₁₆ F ₁₆
253	200-202 ^{к,о}		$M \frac{473.9732}{473.9725}$		C ₁₆ F ₁₄ O
254	292-293.5 (ацетон) ^о		$M \frac{451.9704}{451.9707}$		C ₁₆ F ₁₂ O ₂
270	57.5-59 ^к		$M \frac{511.9684}{511.9688}$		C ₁₆ F ₁₆ O
271	110-111 (гексан)		$M \frac{489.9671}{489.9675}$		C ₁₆ F ₁₄ O ₂
272	71-72.5 ^к		$M \frac{511.9688}{511.9688}$		C ₁₆ F ₁₆ O
274			$M \frac{533.9706}{533.9707}$		C ₁₆ F ₁₈
275 ^y			$M \frac{533.9712}{533.9707}$		C ₁₆ F ₁₈
276 ^ф			$M \frac{495.9744}{495.9744}$		C ₁₆ F ₁₆
277 ^x		$M \frac{493.9785}{493.9788}$	$M \frac{493.9784}{493.9788}$		C ₁₆ HF ₁₅ O
278			$M \frac{571.9682}{571.9680}$		C ₁₆ F ₂₀
288			$M \frac{473.9730}{473.9725}$		C ₁₆ F ₁₄ O
292	40-41 (гексан)		$M \frac{511.9689}{511.9694}$		C ₁₆ F ₁₆ O
293	69.5-71 (гексан)		$M \frac{445.9780}{445.977}$		C ₁₅ F ₁₄

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °C (растворитель)	Мол. масса ^a Элементный анализ			Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$		$\frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$	
		C	F	H (Hal)	
294	80.5-82 (гексан)		$M \frac{443.9814}{443.9810}$		C ₁₅ HF ₁₃ O
295			$M \frac{521.9721}{521.9712}$		C ₁₅ F ₁₈
298			$M \frac{533.9706}{533.9712}$		C ₁₆ F ₁₈
304	38-40 (гексан)		$M \frac{461.729}{461.9725}$		C ₁₅ F ₁₄ O
305			$M \frac{541.9754}{541.9769}$		C ₁₆ HF ₁₉
310			$M \frac{483.9752}{483.9744}$		C ₁₅ F ₁₆
317	49-50.5 (гексан)		$M \frac{411.9750}{411.9752}$		C ₁₄ F ₁₂ O
318	47-48.5 (гексан)		$M \frac{433.9774}{433.9771}$		C ₁₄ F ₁₄
321			$M \frac{571.9670}{571.9675}$		C ₁₆ F ₂₀
322			$M \frac{591.9735}{591.9737}$		C ₁₆ HF ₂₁
334			$M \frac{385.9775}{385.9776}$		C ₁₀ F ₁₄
335		$\frac{24.41}{24.39}$	$\frac{43.53}{43.40}$	$\frac{(31.92)}{(32.21)}$	C ₈ F ₉ I
336			$M \frac{345.9052}{345.9040}$		C ₈ BrF ₉
339			$M \frac{395.8989}{395.9008}$		C ₉ BrF ₁₁
340			$M \frac{445.8982}{445.8976}$		C ₁₀ BrF ₁₃
346			$M \frac{621.8891}{621.8848}$		C ₁₂ BrF ₂₁

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °C (растворитель)	Мол. масса ^a		Элементный анализ		Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$	$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$	Найдено Вычислено, %		
		C	F	H (Hal)		
347		$\frac{25.59}{25.64}$	$\frac{74.48}{74.36}$			C ₁₂ F ₂₂
351			$M \frac{523.9663}{523.9680}$			C ₁₂ F ₂₀
352		$\frac{27.22}{27.50}$	$\frac{72.47}{72.50}$			C ₁₂ F ₂₀
353			$M \frac{583.8907}{583.8880}$			C ₁₂ BrF ₁₉
359		$\frac{24.86}{24.85}$	$\frac{56.60}{56.78}$	$\frac{18.29}{18.37}$		C ₉ BrF ₁₃
362			$M \frac{267.9932}{267.9934}$			C ₈ HF ₉
365			$M \frac{317.9904}{317.9902}$			C ₉ HF ₁₁
366			$M \frac{367.9884}{367.9870}$			C ₁₀ HF ₁₃
372			$M \frac{611.9617}{611.9630}$			C ₁₈ F ₂₀ O
373	71-73 (гексан – CH ₂ Cl ₂)		$M \frac{573.9665}{573.9662}$			C ₁₈ F ₁₈ O
374			$M \frac{633.9634}{633.9643}$			C ₁₈ F ₂₂
375			$M \frac{611.9635}{611.9630}$			C ₁₈ F ₂₀ O
376	185-188 (гексан – C ₆ H ₆) ^o		$M \frac{473.9704}{473.9725}$			C ₁₆ F ₁₄ O
377+376 ^ц			$M \frac{473.9724}{473.9725}$			C ₁₆ F ₁₄ O
378	164-166 (гексан – CH ₂ Cl ₂) ^o		$M \frac{573.9649}{573.9656}$			C ₁₈ F ₁₈ O

Таблица 25 (продолжение)

Соединение	Т.пл., °C (растворитель)	Мол. масса ^a		Элементный анализ		Брутто-формула
		$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}$	$M \frac{\text{Найдено}}{\text{Вычислено}}, \%$			
		C	F	H (Hal)		
379+378 ^ч	121-122 (гексан)	$M \frac{573.9644}{573.9656}$			C ₁₈ F ₁₈ O	
380		$M \frac{593.9716}{593.9724}$			C ₁₈ HF ₁₉ O	
396		$M \frac{561.9654}{561.9656}$			C ₁₇ F ₁₈ O	
397		$M \frac{485.9715}{485.9720}$			C ₁₇ F ₁₄ O	
406+396 ^ш		$M \frac{561.9660}{561.9656}$			C ₁₇ F ₁₈ O	
412		$M \frac{611.9627}{611.9624}$			C ₁₈ F ₂₀ O	
413		$M \frac{535.9685}{535.9688}$			C ₁₈ F ₁₆ O	
424		$M \frac{425.9718}{425.9720}$			C ₁₂ F ₁₄ O	
425+427 ^ш		$M \frac{425.9717}{425.9720}$			C ₁₂ F ₁₄ O	
426		$M \frac{445.9778}{445.9782}$			C ₁₂ HF ₁₅ O	
432		$M \frac{375.9749}{375.9752}$			C ₁₁ F ₁₂ O	
433		$M \frac{425.9722}{425.9720}$			C ₁₂ F ₁₄ O	
433+434 ^з		$M \frac{425.9719}{425.9720}$			C ₁₂ F ₁₄ O	

^a По данным масс-спектрометрии высокого разрешения.

^б По данным ГХ-МС, в масс-спектре соединения **19** содержится пик молекулярного иона M^+ 466, в спектрах индивидуальных изомеров **E-16**, **Z-16**, **20** и смеси **E-16+18** содержатся пики молекулярных ионов с m/z 446.

Таблица 25 (продолжение)

- ^в $E:Z=45:55$. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **Z-26** и **E-26** содержится пик молекулярного иона M^+ 496.
- ^{г, д} $E:Z=14:86$, $E:Z=92:8$.
- ^е Смесь **E-38+39**. По данным ГХ-МС, в масс-спектре соединения **E-38** содержится пик молекулярного иона M^+ 544.
- ^ж $Z:E=86:14$.
- ^з $Z:E=67:33$. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **Z-51** и **E-51** содержится пик молекулярного иона M^+ 596.
- ^и После кристаллизации возгоняли.
- ^к После возгонки.
- ^л $Z:E=60:40$.
- ^м По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **Z-78** и **E-78** и **79** содержится пик молекулярного иона M^+ 524.
- ^н $Z:E=80:20$. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **Z-82** и **E-82** содержится пик молекулярного иона M^+ 546.
- ^о В запаянном капилляре.
- ^п Смесь **93+94**.
- ^р Соотношение изомеров 60:40.
- ^с $E:Z=25:75$. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **Z-203** и **E-203** содержится пик молекулярного иона M^+ 494.
- ^т $E:Z=15:85$. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **Z-204** и **E-204** содержится пик молекулярного иона M^+ 496.
- ^у Смесь изомеров **274+275** (41:59). По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **274** и **275** содержится пик молекулярного иона M^+ 534.
- ^ф $E:Z=50:50$. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **E-276** и **Z-276** содержится пик молекулярного иона M^+ 496.
- ^х $E:Z=88:12$, $E:Z=20:80$.
- ^ц **377:376**=80:20. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **377** и **376** содержится пик молекулярного иона M^+ 474.
- ^ч **379:378**=75:25. По данным ГХ-МС, в масс-спектрах изомеров **379** и **378** содержится пик молекулярного иона M^+ 574.
- ^ш Соотношение изомеров **406:396**=30:70.
- ^щ Соотношение изомеров **425:427**=71:29.
- ^ъ Соотношение изомеров **433:434**=64:36.

Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов

Параметр	<i>E-17</i>	38	39
Брутто-формула	C ₁₅ HF ₁₃ O	C ₁₇ HF ₁₇ O	C ₂₃ HF ₂₁ O
Мол. вес.	444.16	544.18	692.24
Тип ячейки	ромбическая	триклинная	триклинная
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	P-1	P-1
Прибор	Bruker P4	Syntex P2 ₁	Bruker P4
Излучение	Mo K α	Cu K α	Mo K α
Область сканирования, θ (град)	25	2.53-71.01	2.07-24.99
Параметры ячейки			
<i>a</i> , Å	14.703(1)	9.438(2)	10.9515(6)
<i>b</i> , Å	11.281(2)	10.973(3)	11.1830(7)
<i>c</i> , Å	35.575(4)	17.691(4)	11.5089(7)
α , (град)	90	98.41(2)	117.988(4)
β , (град)	90	90.78(2)	106.135(4)
γ , (град)	90	102.62(2)	99.498(5)
Объем ячейки, Å ³	5900.6(13)	1766.7(8)	1120.8(1)
<i>Z</i> , <i>d</i> , г/см ³ (расч.)	16, 2.000	4, 2.046	2, 2.051
μ , мм ⁻¹	0.237	2.332	0.246
Размер кристалла, мм	0.16×0.70×0.72	0.60×0.35×0.20	0.70×0.40×0.16
Число отражений измерен./незав.	3178/3178	7324/6733	3850/3633
Учет поглощения	по огранке	—	—
Трансмиссия	0.87 - 0.96	—	—
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2314	3921	2979
Число уточняемых параметров	532	640	416
R_1 для [$F > 4\sigma(F)$]	0.0400	0.0749	0.0346
wR_2 для всех отражений	0.1135	0.2586	0.0989
GOOF	1.041	0.994	0.997
Коэффициент экстинкции	0.002	0.0052(7)	0.014(2)

Таблица 26 (продолжение)

Параметр	42	Z-51	Z-52
Брутто-формула	C ₂₃ F ₂₂	C ₁₈ F ₂₀	C ₁₈ HF ₁₉ O
Мол. вес.	694.23	596.18	594.19
Тип ячейки	триклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	P-1	P ₂₁ /n	P1
Прибор	Bruker P4	Syntex P2 ₁	Syntex P2 ₁
Излучение	Mo K α	Cu K α	Cu K α
Область сканирования, θ (град)	2.28-25.00	4.00-69.94	4.58-69.93
Параметры ячейки			
a , Å	7.5552(4)	12.852(3)	10.062(2)
b , Å	9.3287(5)	9.766(2)	10.226(2)
c , Å	16.6437(9)	15.343(3)	10.441(2)
α , (град)	104.906(4)		67.38(3)
β , (град)	98.710(4)	105.32(3)	75.97(3)
γ , (град)	94.448(4)		76.80(3)
Объем ячейки, Å ³	1112.1(1)	1857.3(7)	951.1(3)
Z, d , г/см ³ (расч.)	2, 2.073	4, 2.132	2, 2.075
μ , мм ⁻¹	0.251	2.494	2.394
Размер кристалла, мм	0.60×0.40×0.24	1.00×0.32×0.22	0.65×0.60×0.10
Число отражений измерен./незав.	4071/3750	3769/3509	3723/3609
Учет поглощения	по огранке	по огранке	эмпирически
Трансмиссия	0.88-0.94	0.36-0.66	0.46-0.97
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3093	2848	3091
Число уточняемых параметров	407	344	736
R_1 для $[F > 4\sigma(F)]$	0.0380	0.0437	0.0504
wR_2 для всех отражений	0.1043	0.1232	0.1423
GOOF	1.033	1.057	1.057
Коэффициент экстинкции	0.013 (2)	0.0100(5)	0.019(2)

Таблица 26 (продолжение)

Параметр	53	57	61
Брутто-формула	C ₁₈ F ₁₈ O	C ₁₈ F ₁₈ O	C ₁₈ F ₁₈ O
Мол. вес.	574.18	574.18	574,18
Тип ячейки	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1
Прибор	Bruker P4	Bruker P4	Bruker P4
Излучение	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα
Область сканирования, θ(град)	1.77-20.00	2.32-25.00	2.19-26.01
Параметры ячейки			
<i>a</i> , Å	25.027(3)	15.678(1)	7.6066(9)
<i>b</i> , Å	6.4956(8)	9.230(1)	14.083(2)
<i>c</i> , Å	24.164(3)	27.646(3)	18.552(3)
α, (град)		90	107.569(8)
β, (град)	99.157(9)	106.230(7)	93.622(7)
γ, (град)		90	96.216(7)
Объем ячейки, Å ³	3878.1(8)	3841.3(7)	1873.9(4)
<i>Z</i> , <i>d</i> , г/см ³ (расч.)	8, 1.967	8, 1.986	4, 2.035
μ, мм ⁻¹	0.241	0.243	0.249
Размер кристалла, мм	1.20×0.35×0.06	0.6×0.4×0.3	0.65×0.35×0.07
Число отражений измерен./незав.	3746/3618	7030 / 6765	7869 / 7294
Учет поглощения	по огранке	эмпирически	интегрирование
Трансмиссия	0.92-0.99	0.87-0.93	0.92-0.98
Число отражений с <i>I</i> >2σ(<i>I</i>)	1979	3682	3680
Число уточняемых параметров	668	667	668
R ₁ для [<i>F</i> >4σ(<i>F</i>)]	0.0516	0.0829	0.0569
wR ₂ для всех отражений	0.1713	0.2860	0.1796
GOOF	1.044	1.028	1.022
Коэффициент экстинкции	0.0011(5)	--	--

Таблица 26 (продолжение)

Параметр	63	270	272
Брутто-формула	C ₃₆ F ₃₆ O ₂	C ₁₆ F ₁₆ O	C ₁₆ F ₁₆ O
Мол. вес.	1148,36	512.16	512.16
Тип ячейки	триклинная	ромбическая	моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>	<i>Cc</i>
Прибор	Bruker P4	Bruker P4	Bruker P4
Излучение	Mo K α	Mo K α	Mo K α
Область сканирования, θ (град)	2.03-25.00	27	27
Параметры ячейки			
<i>a</i> , Å	9.9567(8)	9.9571(15)	9.3786(5)
<i>b</i> , Å	10.244(1)	18.010(2)	16.2874(9)
<i>c</i> , Å	18.600(1)	19.140(2)	10.7469(6)
α , (град)	78.446(8)	90	90
β , (град)	89.830(6)	90	91.040(5)
γ , (град)	88.742(7)	90	90
Объем ячейки, Å ³	1858.2(3)	3432.3(8)	1641.4(2)
<i>Z</i> , <i>d</i> , г/см ³ (расч.)	2, 2.052	8, 1.982	4, 2.073
μ , мм ⁻¹	0.251	0.243	0.254
Размер кристалла, мм	0.52×0.4×0.23	0.60×0.40×0.30	0.45×0.40×0.30
Число отражений измерен./незав.	6896 / 6488	6412/3751	1893/1893
Учет поглощения	Интегрирование	эмпирически	эмпирически
Трансмиссия	0.89-0.94	0.8681 - 0.9308	0.8944 - 0.9278
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5140	2142	1531
Число уточняемых параметров	667	298	298
<i>R</i> ₁ для [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	0.0492	0.0477	0.0286
<i>wR</i> ₂ для всех отражений	0.1379	0.1533	0.0843
GOOF	1.029	1.022	1.091
Коэффициент экстинкции	--	--	--

Таблица 26 (продолжение)

Параметр	373	376
Брутто-формула	C ₁₈ F ₁₈ O	C ₁₆ F ₁₄ O
Мол. вес.	574.18	474.16
Тип ячейки	моноклинная	ромбическая
Пространственная группа	P2 ₁ /c	Pbca
Прибор	Bruker P4	Bruker P4
Излучение	Mo K α	Mo K α
Область сканирования, θ (град)	26	24
Параметры ячейки		
<i>a</i> , Å	9.270(1)	5.914(1)
<i>b</i> , Å	13.974(2)	22.591(3)
<i>c</i> , Å	29.635(4)	23.417(3)
α , (град)	90	90
β , (град)	96.990(9)	90
γ , (град)	90	90
Объем ячейки, Å ³	3810.4(9)	3128.7(9)
<i>Z</i> , <i>d</i> , г/см ³ (расч.)	8, 2.002	8, 2.013
μ , мм ⁻¹	0.245	0.240
Размер кристалла, мм	0.10×0.8×0.36	0.06×0.74×0.12
Число отражений измерен./незав.	7446/6957	2443/2443
Учет поглощения	по огранке	эмпирически
Трансмиссия	0.9164 - 0.9758	0.36 - 0.78
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4149	1047
Число уточняемых параметров	667	280
R ₁ для [F > 4 σ (F)]	0.0525	0.0950
wR ₂ для всех отражений	0.1484	0.3367
GOOF	1.013	1.043
Коэффициент экстинкции	--	--

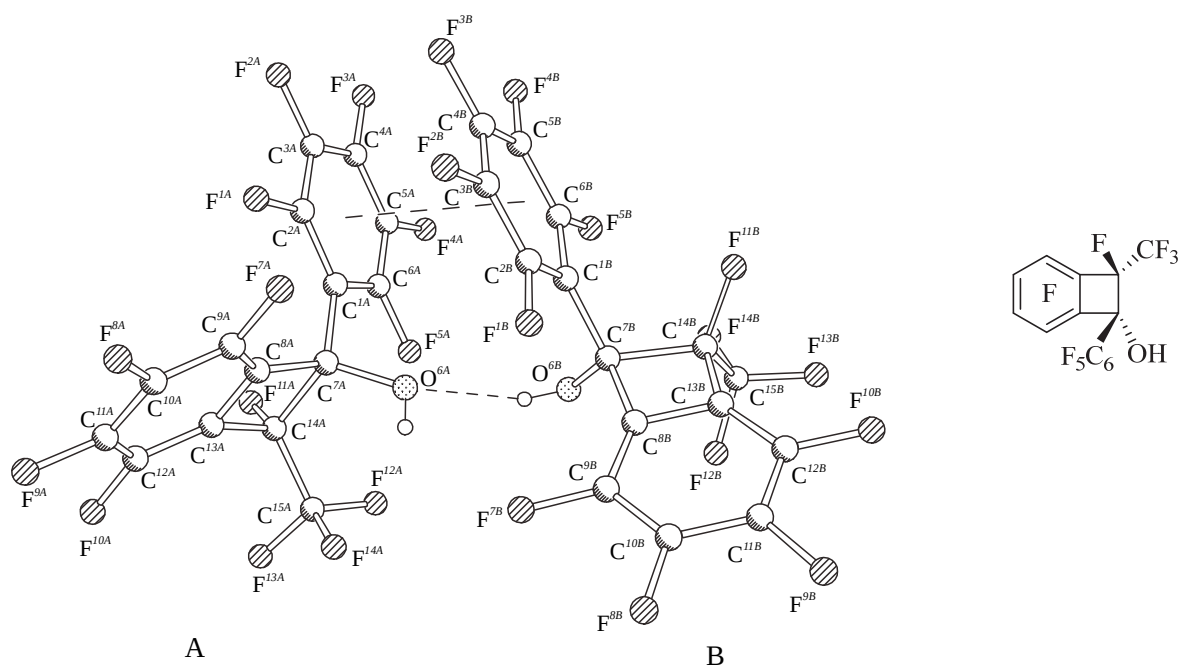


Рисунок 1. Строение *E*-изомера перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (*E*-17) в кристалле (молекулы А и В) по данным РСА.

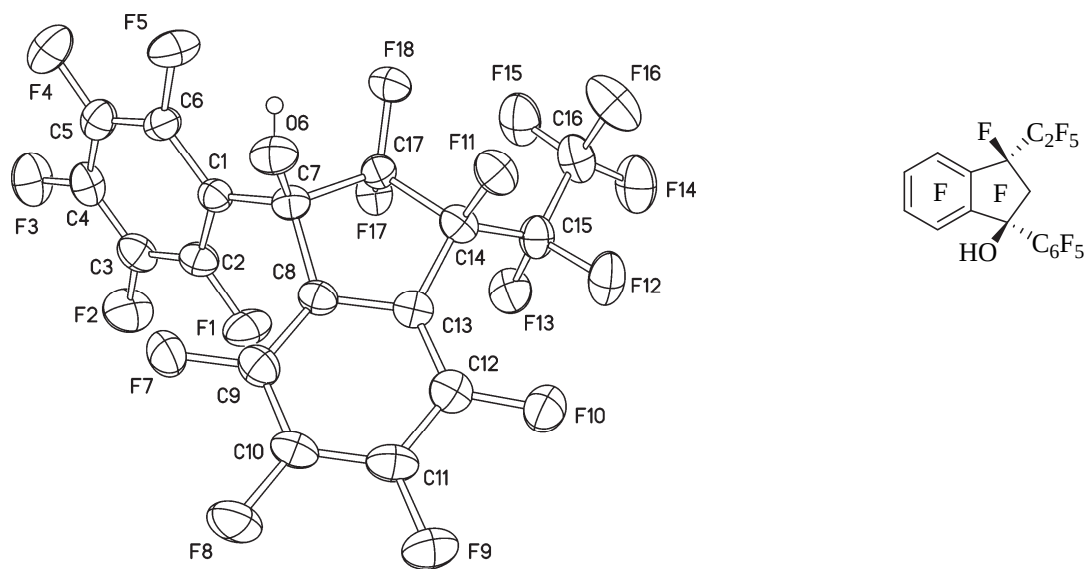


Рисунок 2. Строение молекулы *Z*-изомера перфтор-1-фенил-3-этилиндан-1-ола (*Z*-38) в кристалле по данным РСА.

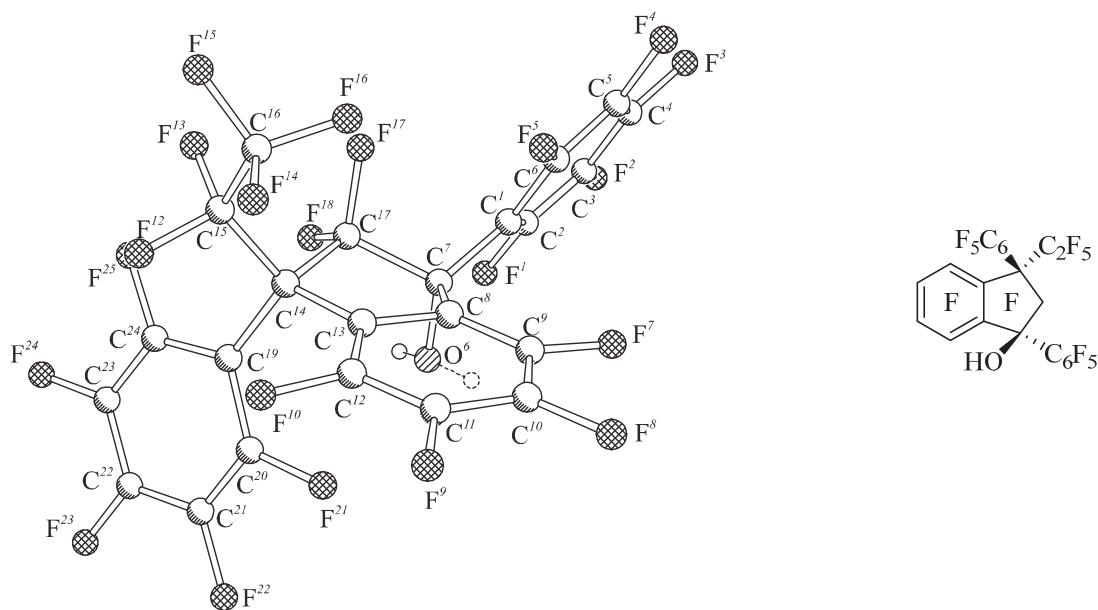


Рисунок 3. Строение молекулы *E*-изомера перфтор-1,3-дифенил-3-этилиндан-1-ола (**39**) в кристалле по данным РСА.

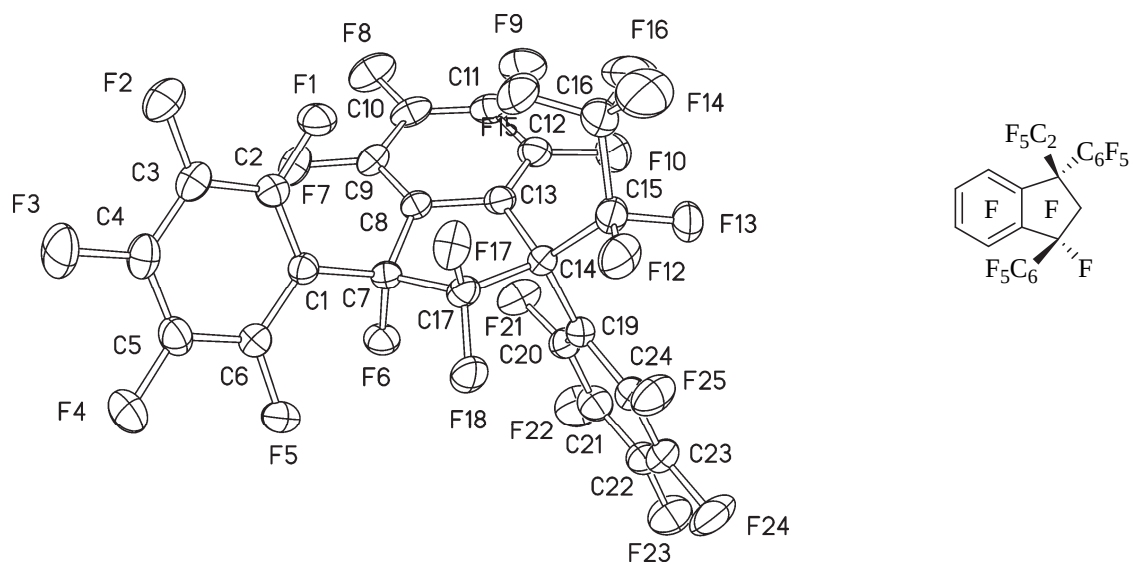


Рисунок 4. Строение молекулы *E*-изомера перфтор-1,3-дифенил-1-этилиндана (**42**) в кристалле по данным РСА.

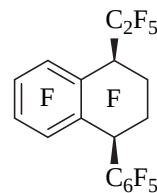
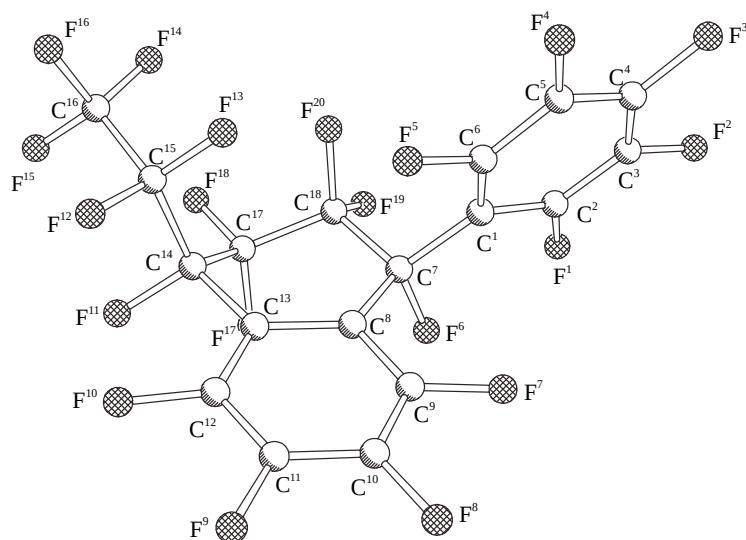


Рисунок 5. Строение молекулы Z-изомера перфтор-1-фенил-4-этилтетралина (Z-51) в кристалле по данным PCA.

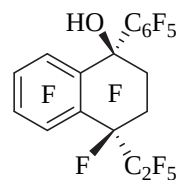
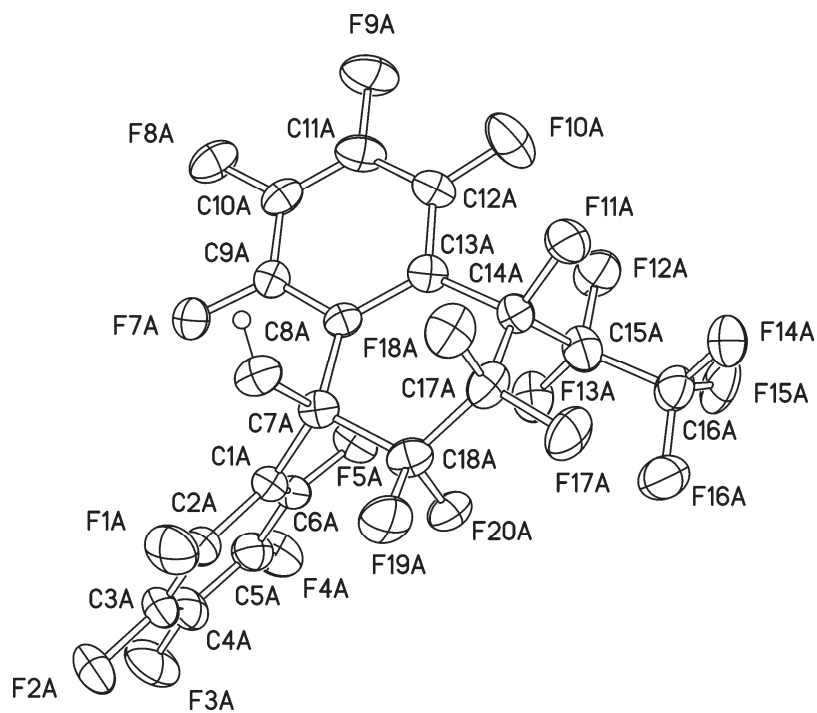


Рисунок 6. Строение молекулы Z-изомера перфтор-1-фенил-4-этилтетралин-1-ола (Z-52) в кристалле по данным PCA.

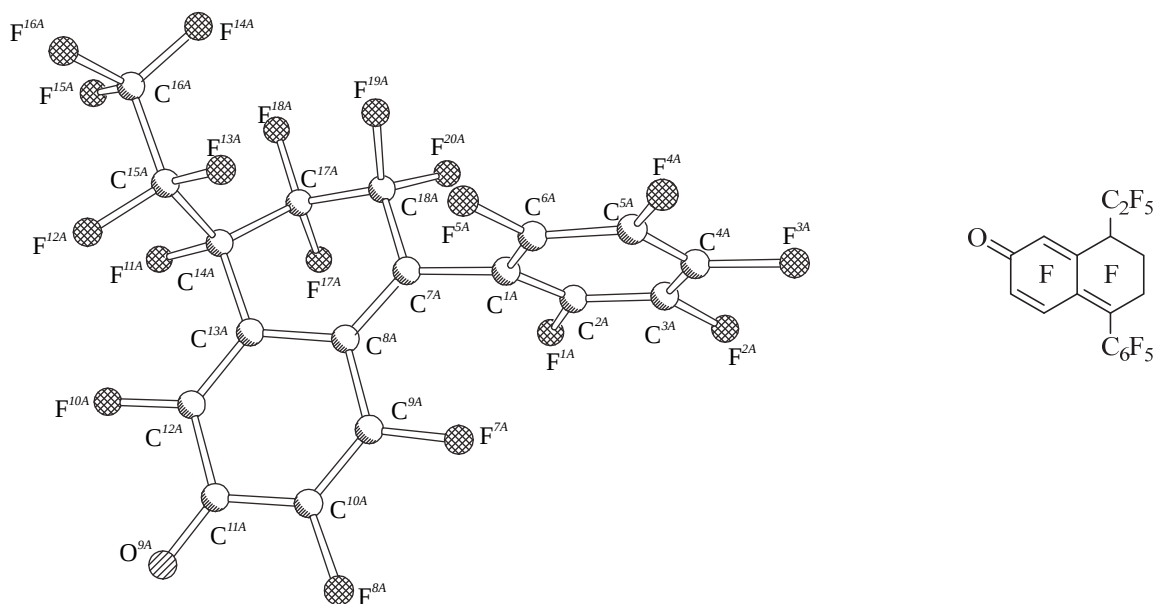


Рисунок 7. Строение молекулы А перфтор-7-фенил-10-этилбидикло[4.4.0]дека-1,4,6-триен-3-она (53) в кристалле по данным РСА.

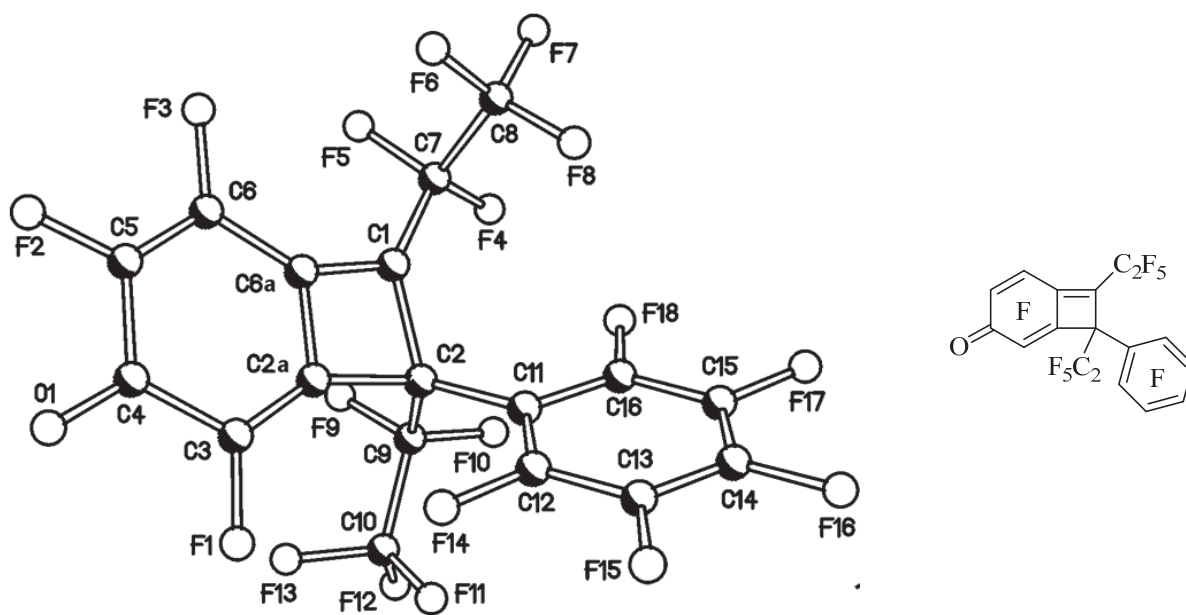


Рисунок 8. Строение молекулы перфтор-8-фенил-7,8-диэтилбидикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-она (57) в кристалле по данным РСА.

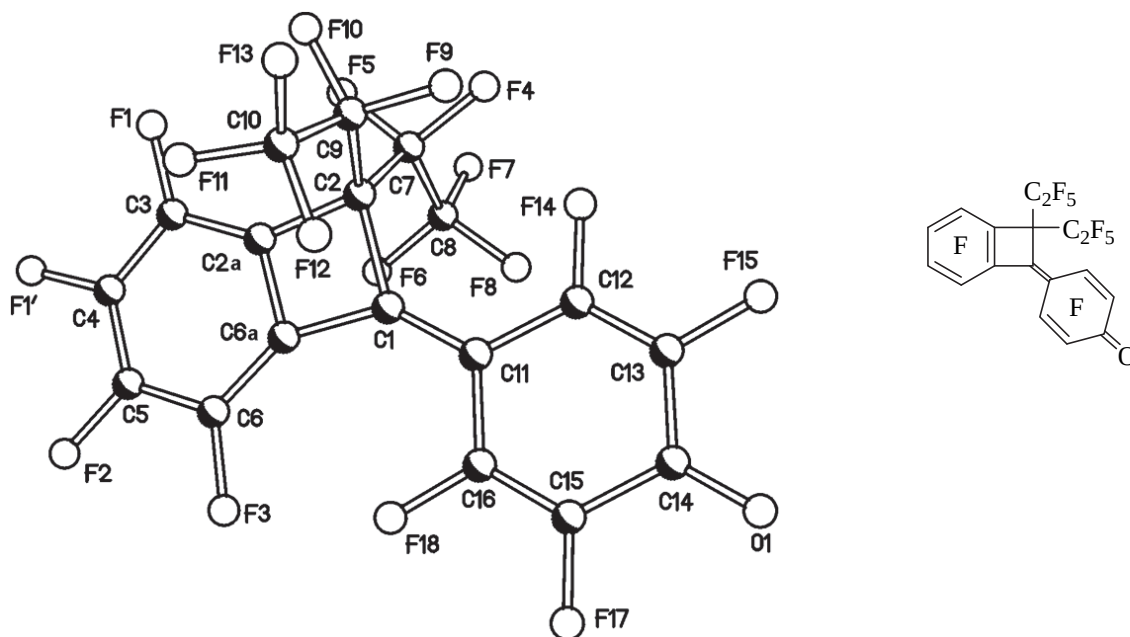


Рисунок 9. Строение молекулы перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-1,1-диэтилбензоциклобутена (**61**) в кристалле по данным РСА.

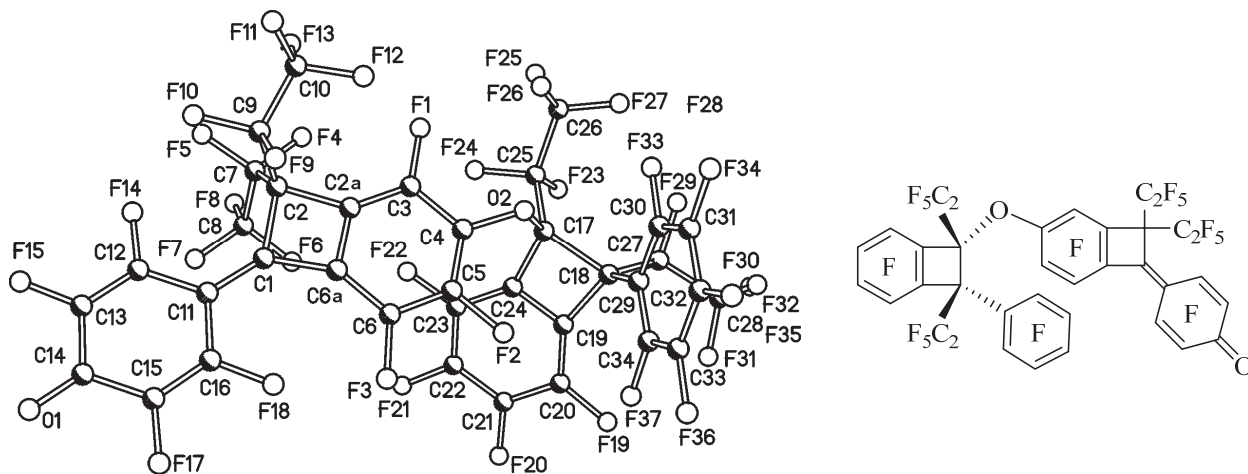


Рисунок 10. Строение молекулы перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-5-(2-фенил-*цис*-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-илокси)-1,1-диэтилбензоциклобутена (**63**) в кристалле по данным РСА.

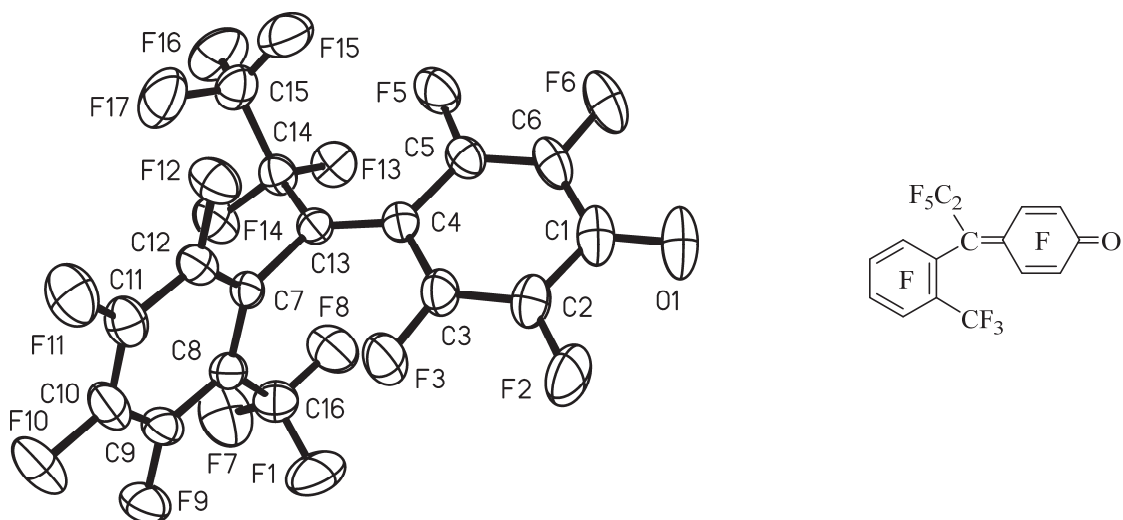


Рисунок 11. Строение молекулы перфтор-4-[1-(2-метилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (270) в кристалле по данным РСА.

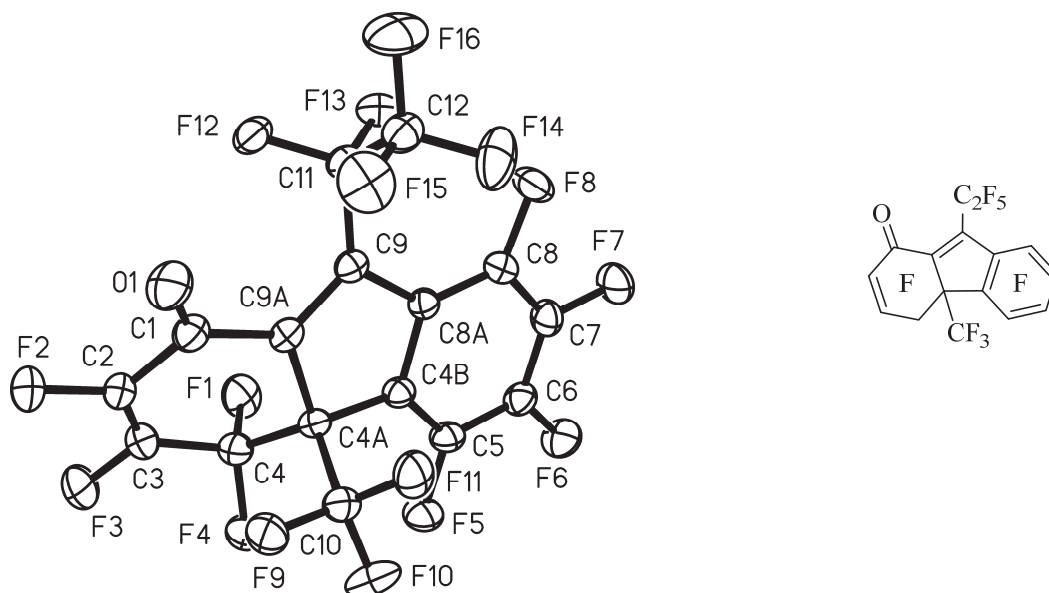


Рисунок 12. Строение молекулы перфтор-4a-метил-9-этил-4,4a-дигидрофлуорен-1-она (272) в кристалле по данным РСА.

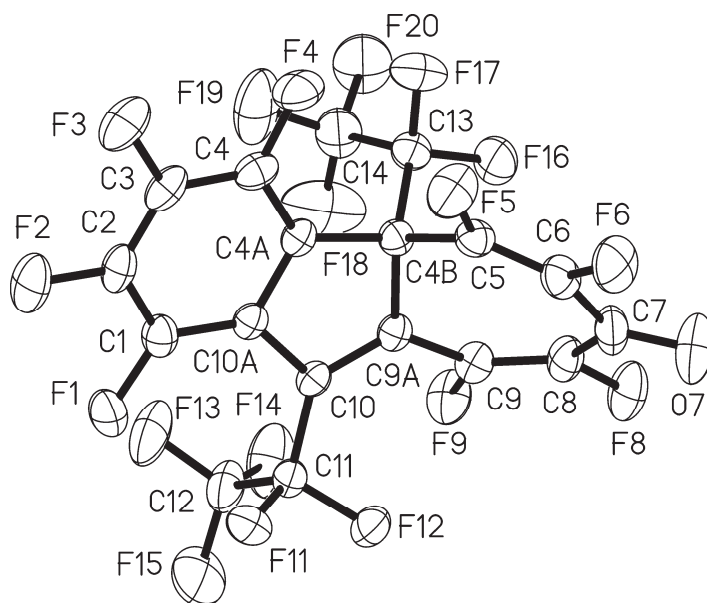


Рисунок 13. Строение молекулы перфтор-4*b*,10-диэтилбензо[*a*]азулен-7(4*bH*)-она (373) в кристалле по данным PCA (показана одна из двух независимых молекул).

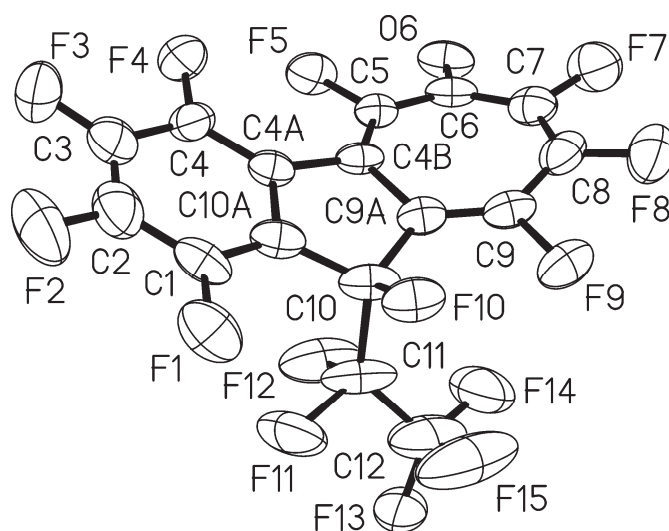


Рисунок 14. Строение молекулы перфтор-10-этилбензо[*a*]азулен-6(10*H*)-она (376) в кристалле по данным PCA.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения неизвестных ранее перфтор-1-фенилбензоциклоалкенов (фенил-бензоциклобутена, -индана, -тетралина) и их перфторалкилпроизводных с перфторалкильными группами в алициклическом фрагменте, основанный на реакции соответствующих полифторбензоциклоалкенов с пентафторбензолом в присутствии SbF_5 .

Показано, что реакционная способность перфторбензоциклоалкенов понижается при переходе от перфторбензоциклобутена к перфториндану и перфтортетралину, что согласуется с уменьшающейся в том же ряду относительной стабильностью соответствующих бензоциклоалкен-1-ильных катионов.

2. Выявлена зависимость строения продуктов, образующихся при пентафторфенилировании перфторалкилбензоциклоалкенов, от размера алициклического фрагмента бензоциклоалкена, а также от объема и расположения в нем перфторалкильных групп.

Установлено, что пентафторфенилирование перфтор-1-этилбензоциклоалкенов приводит в случае бензоциклобутена к образованию 1,1- и 1,2-изомеров со значительным преобладанием последнего, в случае индана – 1,1- и 1,3-изомеров, а из этилтетралина получается только 1,4-изомер.

Показано, что при взаимодействии с пентафторбензолом в присутствии пятифтористой сурьмы перфтор-1,1-диалкилбензоциклобутены менее реакционно-способны по сравнению с 1,2-изомерами, причем пентафторфенилирование перфтор-1,2-диалкилпроизводных с разными перфторалкильными группами происходит по положению, связанному с менее объемной алкильной группой, а в перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутене пентафторфенилирование идет по тетрафторбензольному кольцу.

3. Найдены и систематически изучены неизвестные в ряду фторуглеродов скелетные превращения перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов при их взаимодействии с пятифтористой сурьмой, выявлены основные закономерности обнаруженных реакций.

4. Показано, что перфтор-1-фенилтетралин под действием SbF_5 претерпевает сокращение шестичленного алициклического кольца в пятичленное с образованием полифторированных производных индана и индена.

5. Установлено, что перестройка углеродного скелета перфтор-1-фенилиндана в среде SbF_5 происходит с вовлечением в нее пентафторфенильной группы и приводит к образованию полифторированных производных флуорена и антрацена.

6. Выяснено, что для протекания скелетных превращений перфтор-1-арил-бензоциклобутенов необходимо наличие перфторалкильной группы в положении 2 или 4 арильного фрагмента или в четырехчленном цикле бензоциклобутена. В этих соединениях под действием SbF_5 четырехчленный цикл раскрывается с образованием полифтордиарилалканов, которые в условиях реакции циклизуются с формированием флуоренового или антраценового остова.

Показано, что перфтор-1-алкил-1-фенилбензоциклобутены реагируют со SbF_5 в более мягких условиях по сравнению с соответствующими 1,2-изомерами, при этом наряду с названными процессами наблюдается расширение четырехчленного цикла в пятичленный с образованием полифторированных производных индана и индена.

Перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены в среде SbF_5 претерпевают раскрытие четырехчленного цикла наряду с расширением его в пятичленный цикл.

7. На примере реакции перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена с пятифтористой сурьмой обнаружено неизвестное для полифторированных соединений необычное катионоидное расширение пентафторбензольного кольца до семичленного цикла с образованием производных перфторбензо[*a*]азулена.

8. Впервые показано, что при взаимодействии перфторированных бензоциклобутена, арил-, алкил- и диалкилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой в присутствии I_2 происходит раскрытие четырехчленного цикла субстрата по связи $\text{C}^1\text{-C}^2$, что приводит к перфтордиарилалканам или перфтор-*орто*-диалкилбензолам.

9. Установлено, что в реакциях перфторированных бензоциклобутена и его алкилпроизводных с бромом или фтористым водородом в среде SbF_5 четырехчленный цикл раскрывается по связи между атомами углерода

ароматического кольца и алициклического фрагмента с образованием *орто*-Br- или *орто*-H-перфторалкилбензолов.

10. Генерирован ряд неизвестных полифторбензоциклоалкен-1-ильных катионов из соответствующих полифторбензоциклоалкенов в растворе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.

Показано, что относительная устойчивость перфторбензоциклоалкен-1-ильных и перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов уменьшается при переходе от бензоциклобутенильного к инданильному и тетралинильному катионам.

Установлено, что из перфторированных 1-метил- и 1-этилбензоциклобутенов генерируются соответствующие 2-алкилбензоциклобутен-1-ильные катионы, в то время как из перфтор-1-изопропилбензоциклобутена получается перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион наряду с небольшим количеством перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-ильного катиона.

Показано, что из перфтор-1-метилиндана в $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ в незначительной концентрации образуется перфтор-3-метил-1-инданильный катион, из перфтор-1-этилиндана – смесь перфтор-3-этил- и перфтор-1-этилиндан-1-ильного катионов, а перфтор-1-изопропилиндан неожиданно целиком превращается в перфтор-1-изопропилиндан-1-ильный катион, содержащий электроноакцепторную перфторизопропильную группу у катионного центра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chambers, R.D. Fluorine in organic chemistry. – Oxford: Blackwell Publishing, 2004. – 406 p.
2. Kirsch, P. Modern fluoroorganic chemistry. Synthesis, reactivity, applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 308 p.
3. Banks, R.E., Smart, B.E., Tatlow, J.C. (Eds.). Organofluorine chemistry: principles and commercial applications. – New York: Plenum, 1994. – 644 p.
4. Tang, M.L., Bao, Z. Halogenated materials as organic semiconductors// Chem. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 446-455.
5. Babudri, F., Farinola, G.M., Naso, F., Ragni, R. Fluorinated organic materials for electronic and optoelectronic applications: the role of the fluorine atom// Chem. Commun. – 2007. – P. 1003-1022.
6. Ojima, I. (Ed.). Fluorine in medicinal chemistry and chemical biology. – Oxford: Wiley-Blackwell, 2009. – 640 p.
7. Purser, S., Moore, P.R., Swallow, S., Gouverneur, V. Fluorine in medical chemistry// Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol. 37. – P. 320-330.
8. Hewitt, C.D., Silvester, M.J. Fluoroaromatic compounds: synthesis, reactions and commercial applications// Aldrichimica Acta. – 1988. – Vol. 21. – P. 3-10.
9. Brooke, G.M. The preparation and properties of polyfluoro aromatic and heteroaromatic compounds// J. Fluorine Chem. – 1997. – Vol. 86. – P. 1-76.
10. Якобсон, Г.Г. (Ред.). Реакционная способность полифторароматических соединений. – Новосибирск: Наука, 1983. – 250 с.
11. Штейнгарц, В.Д., Кобрина Л.С., Билькис И.И., Стариченко, В.Ф. Химия полифтораренов: механизм реакций, интермедиаты. – Новосибирск: Наука, 1991. – 272 с.
12. Klundt, I.L. Benzocyclobutene and its derivatives // Chem. Rev. – 1970. – Vol. 70. – N 4. – P. 471-478.
13. Krespan, C.G., Petrov, V.A. The chemistry of highly fluorinated carbocations// Chem. Rev. – 1996. – Vol. 96. – P. 3269-3301.
14. Olah, G.A., Prakash, G.K.S. (Eds.). Carbocation Chemistry. – New Jersey: Wiley, 2004. – 393 p.

15. Sakamoto, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Gao, Y., Fukai, Y., Inoue, Y., Sato, F., Tokito, S. Perfluoropentacene: high-performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene// J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126. – N 26. – P. 8138-8140.
16. Ohkubo, K., Sakamoto, Y., Suzuki, T., Tsuzuki, T., Kumaki, D., Tokito, S. Synthesis, structure, and transport property of perfluorinated oligofluorenes// Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14. – P. 4472-4474.
17. Heidenhain, S.B., Sakamoto, Y., Suzuki, T., Miura, A., Fujikawa, H., Mori, T., Tokito, S., Taga, Y. Perfluorinated oligo(*p*-phenylene)s: efficient n-type semiconductors for organic light-emitting diodes// J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – N 41. – P. 10240-10241.
18. Sakamoto, Y., Suzuki, T., Miura, A., Fujikawa, H., Tokito, S., Taga, Y. Synthesis, characterization, and electron-transport property of perfluorinated phenylene dendrimers// J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – N 8. – P. 1832-1833.
19. Ikai, M., Tokito, S., Sakamoto, Y., Suzuki, T., Taga, Y. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer// Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – N 2. – P. 156-158.
20. Борисов, Ю.А., Курбанбаев, Р.М. Расчёт сродства к протону полифторбензолов и энергия активации 1,2-сдвигов атома водорода в их карбокатионах// Изв. АН. Сер. хим. – 1993. – № 11. – С. 1878-1882.
21. Штейнгарц, В.Д. Полифторированные аренииевые ионы// Успехи химии. – 1981. – Т. 50. – № 8. – С. 1407-1436.
22. Joshi, K.C., Pathak, V.N., Grover, V. Studies in fluorinated 1,3-diketones and related compounds. Part X. Synthesis of some new polyfluorinated 1,3-diketones, their copper 1,3-diketonates and spectral studies// J. Fluorine Chem. – 1980. – Vol. 15. – P. 245-252.
23. Baumann, K., Kuegler, R. Ger. Pat 3840375// C.A. – 1990. – V. 113. – 152030z.
24. Yakobson, G.G., Furin, G.G. Reaction of polyfluoroaromatic compounds with electrophilic reagents// Soviet Scientific Rev., Section B, Chemistry Rev. – Vol. 5. – 1984. P. 255-296.

25. Фурин, Г.Г., Якобсон, Г.Г. Ацилирование пентафторбензола ангидридами и галоидангидридами полифторированных карбоновых кислот в присутствии пятифтористой сурьмы// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1974. – Вып. 1. – № 2. – С. 78-81.
26. Аничкина, С.А., Бархаш, В.А., Ворожцов-мл, Н.Н. Хлорангидриды полифторароматических кислот в реакции Фриделя-Крафтса// Ж. общ. химии. – 1968. – Т. 38. – Вып. 11. – С. 2493-2497.
27. Beckert, W.E., Lowe, J.U. Friedel-Crafts alkylation of pentafluorobenzene// J. Org. Chem. – 1967. – Vol. 32. – N 4. – P. 1212-1215.
28. Beckert, W.E., Lowe J.U. Friedel-Crafts alkylation of pentafluorobenzene// J. Org. Chem. – 1967. – Vol. 32. – N 3. – P. 582-584.
29. Дворникова, К.В., Платонов, В.Е. Образование полифторбензотрихлоридов из пентафторбензола и CCl_4 в присутствии AlCl_3 // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 2. – С. 468-470.
30. Igumnov, S., Igumnova, E., Gontar, A., Soporovskaya, M. Chloromethylation of fluorobenzenes// 16th International symposium on fluorine chemistry: Abstracts Durham, UK. – 2000. – P. 2P-10.
31. Штейнгарц, В.Д., Осина, О.И., Костина, Н.Г., Якобсон, Г.Г. Действие электрофильных агентов на полифторароматические соединения. III. Реакции замещения и присоединения при действии электрофильных агентов на 2-Н-гептафторнафталин// Журн. орган. химии. – 1970. – Т. 6. – Вып. 4. – С. 833-840.
32. Осина, О.И., Штейнгарц, В.Д. Действие электрофильных агентов на полифторароматические соединения. VIII. Некоторые реакции электрофильного замещения в 1-Н-гептафторнафталине и синтез монозамещённых гептафторнафталинов// Журн. орган. химии. – 1974. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 329-334.
33. Авраменко, А.А., Бардин, В.В., Никоноров, Ю.И., Фурин, Г.Г. Авт. свид. СССР. 1988. № 1473284.
34. Будник, А.Г., Русаков, С.Л., Хоменко, Е.И., Якобсон, Г.Г. О взаимодействии 2,3,5,6-тетрафторфенола с формальдегидом// Журн. орган. химии. – 1978. – Т. 14. – Вып. 6. – С. 1281-1285.

35. Бровко, В.В., Соколенко, В.А., Якобсон, Г.Г. Ароматические фторпроизводные. LIV. Алкилирование пентафторбензола 1,1,2-трихлортрифторэтаном и фтороформом в присутствии пятифтористой сурьмы// Журн. орган. химии. – 1974. – Т. 10. – Вып. 2. – С. 300-303.
36. Pozdnyakovich, Yu.V., Shteingarts, V.D. Fluorine-containing carbocations. IV. The use of salt solutions of stable polyfluorinated α,α -difluorobenzyl and α -fluorodiphenylmethyl cations in antimony pentafluoride in the synthesis of polyfluorinated benzoic acids, benzophenones and diphenyldifluoromethanes// J. Fluorine Chem. – 1974. – Vol. 4. – N 3. – P. 317-326.
37. Pozdnyakovich, Yu.V. Shteingarts, V.D. Fluorine-containing carbocations. II. Polyfluorinated benzyl cations// J. Fluorine Chem. – 1974. – Vol. 4. – N 3. – P. 283-296.
38. Pozdnyakovich, Yu.V., Shteingarts, V.D. Fluorine-containing carbocations. III. Alkylation of polyfluorobenzenes with polyfluorinated α,α -difluorobenzyl cations and generation of polyfluorinated α -fluorodiphenylmethyl cations// J. Fluorine Chem. – 1974. – Vol. 4. – N 3. – P. 297-316.
39. Позднякович, Ю.В., Штейнгарц, В.Д. Фторсодержащие карбокатионы. XVII. Генерирование и некоторые превращения полифторированных флуоренильных катионов// Ж. орг. химии. – 1978. – Т. 14. – Вып. 3. – С. 603-609.
40. Бровко, В.В., Соколенко, В.А., Якобсон, Г.Г. Алкенилирование пентафторбензола гексафторпропиленом в присутствии пятифтористой сурьмы// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1972. – № 7. – С. 1677.
41. Бровко, В.В., Власов, В.М., Канн, Л.И., Петрова, Т.Д., Соколенко, В.А., Якобсон, Г.Г. Ароматические фторпроизводные. LXII. О получении полифторароматических соединений, содержащих перфторпропенильную группу// Журн. орган. химии. – 1975. – Т. 11. – Вып. 5. – С. 1042-1051.
42. Галахов, М.В., Петров, В.А., Бахмутов, В.И., Беленький, Г.Г., Квасов, Б.А., Герман, Л.С., Федин, Э.И. Спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C перфтораллильного катиона и его аналогов// Изв. АН СССР. – Сер. хим. – 1985. – № 2. – С. 306-312.

43. Платонов, В.Е., Дворникова, К.В. Необычное превращение перфторированных 1- и 3-фенилпропенов в полифторхлоринданы под действием $AlCl_3$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – № 12. – С. 2854-2857.
44. Позднякович, Ю.В., Чуйкова, Т.В., Штейнгарц, В.Д. Фторсодержащие карбокатионы. IX. Алкилирование пентафторбензола перфторированными аренииевыми ионами и генерация перфторированных 3-фенилбензолониевого, 3- и 6-фенилнафталинонииевого ионов// Журн. орган. химии. – 1975. – Т. 11. – Вып. 8. – С. 1689-1698.
45. Позднякович, Ю.В., Штейнгарц, В.Д. Фторсодержащие карбокатионы. XVI. Образование полифторированных многоядерных ароматических соединений при взаимодействии гептафторбензолониевого иона с полифторированными бензолами. Генерирование перфтор-3,5-дифенилбензолониевого иона// Журн. орган. химии. – 1977. – Т. 13. – Вып. 9. – С. 1911-1917.
46. Позднякович, Ю.В., Чуйкова, Т.В., Бардин, В.В., Штейнгарц, В.Д. Образование многоядерных ароматических соединений при взаимодействии гептафторбензолониевого иона и катион-радикала октафторнафталина с полифторированными ароматическими соединениями в SbF_5 // Журн. орган. химии. – 1976. – Т. 12. – С. 690-691.
47. Штейнгарц, В.Д., Позднякович, Ю.В., Якобсон, Г.Г. Диспропорционирование соли гептафторбензолониевого иона в растворе пятифтористой сурьмы как один из возможных путей образования катион-радикала гексафторбензола// Журн. орган. химии. – 1971. – Т. 7. – Вып. 9. – С. 2002.
48. Якобсон, Г.Г., Фурин, Г.Г. Образование полифторированных дифенилов при взаимодействии пентафторбензола с продуктами хлорирования пергалонид-ароматических соединений в пятифтористой сурьме// Журн. орган. химии. – 1975. – Т. 11. – Вып. 3. – С. 659-660.
49. Фурин, Г.Г., Якобсон, Г.Г. Ароматические фторпроизводные. LXXI. Взаимодействие пентафторбензола с пентафторбензолсульфотридом в присутствии пятифтористой сурьмы // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1976. – Вып. 3. – № 7. – С. 120-125.

50. Бардин, В.В., Якобсон, Г.Г. Образование полифторированных дифенилов при взаимодействии полигалоидбензолов с пентафторбензолом в пятифтористой сурьме// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1976. – № 10. – С. 2350-2352.
51. Селиванов, Б.А., Позднякович, Ю.В., Чуйкова, Т.В., Осина, О.И., Штейнгарц, В.Д. Действие электрофильных агентов на полифторароматические соединения. XVI. Взаимодействие полифторированных нафталинов и дигидронафталинов с пентафторбензолом в среде пентафторида сурьмы// Журн. орган. химии. – 1980. – Т. 16. – Вып. 9. – С. 1910-1924.
52. Селиванов, Б.А., Штейнгарц, В.Д. Действие электрофильных агентов на полифторированные соединения. XVII. Взаимодействие полифторированных нафталинов с тетрафторбензолами в среде пентафторида сурьмы// Журн. орган. химии. – 1980. – Т. 16. – Вып. 10. – С. 2108-2112.
53. Добронравов, П.Н., Штейнгарц, В.Д. Замещение атома фтора при электрофильном метилировании октафторнафталина// Журн. орган. химии. 1981. – Т. 17. – Вып. 10. – С. 2245-2246;
Selivanova, G.A., Reshetov, A. V., Bagryanskaya, I.Yu, Shteingarts, V.D. Skraup-like cyclization of polyfluoro-2-naphthylamines: Vicarious electrophilic substitution of fluorine// J. Fluorine Chem. – 2012. – Vol. 137. – P. 113-116.
54. Добронравов, П.Н., Штейнгарц, В.Д. Фторсодержащие карбокатионы. XIX. Генерирование стабильных бензолониевых ионов электрофильным метилированием полифторированных метилбензолов// Журн. орган. химии. – 1983. – Т. 19. – Вып. 5. – С. 995-1004.
55. Бархаш, В.А. Неклассические карбокатионы. – Новосибирск: Наука, 1984. – 296 с.
56. Бархаш, В.А. Неклассические карбокатионы// Современные проблемы химии карбониевых ионов. Под ред. Коптюга В.А.- Новосибирск: Наука, 1975. – С. 228-411.
57. Карпов, В.М., **Меженкова, Т.В.**, Платонов, В.Е., Синяков, В.Р., Щеголева, Л.Н. Пентафторфенилирование перфторированных бензоциклобутена, индана и тетралина в реакции с пентафторбензолом в среде SbF_5 // Журн. орган. химии. – 2002. – Т. 38. – Вып. 8. – С. 1210-1217.

58. Karpov, V.M., Mezhenkova, T.V., Platonov, V.E., Yakobson, G.G. Interaction of perfluorobenzocycloalkenes with tetrafluoroethylene in the presence of SbF_5 // J. Fluorine Chem. – 1985. – Vol. 28. – N. 1. – P. 121-127.
59. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е., Якобсон, Г.Г. Синтез перфторвинилбензоциклоалкенов дехлорированием продуктов взаимодействия полифторбензоциклоалкенов с 1,2-дихлордифторэтиленом// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – №6. – С. 1361-1368.
60. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е., Якобсон, Г.Г. Реакции перфторированных бензоциклобутена и 1-метилбензоциклобутена с фторолефинами в присутствии SbF_5 // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – №10. – С. 2315-2323.
61. Синяков, В.Р., **Меженкова, Т.В.**, Карпов, В.М., Платонов, В.Е., Рыбалова, Т.В., Гатилов, Ю.В. Взаимодействие перфтор-1-метилбензоциклобутена с пентафторбензолом в среде SbF_5 // Журн. орган. химии. – 2003. – Т.39. – Вып. 6. – С. 886-891.
62. Синяков, В.Р., **Меженкова, Т.В.**, Карпов, В.М., Платонов, В.Е., Рыбалова, Т.В., Гатилов, Ю.В.// Взаимодействие перфторированных 1-этилтетралина, 1-этил- и 1,1-диэтилинданов с пентафторбензолом в среде SbF_5 // Журн. орган. химии. – 2006. – Т.42. – Вып. 1. – С. 85-93.
63. Синяков, В.Р., **Меженкова, Т.В.**, Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Взаимодействие перфторированных 1-этил-, 1,1- и 1,2-диэтилбензоциклобутенов с пентафторбензолом в среде SbF_5 // Журн. орган. химии.– 2007. – Т.43. – Вып. 11. – С. 1678-1686.
64. **Меженкова, Т.В.**, Синяков В.Р., Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Скелетные превращения продуктов пентафторфенилирования перфтор-1,2-диалкилбензоциклобутенов в SbF_5 // Журн. орган. химии. – 2013. – Т. 49. – Вып. 10. – С. 1476-1487.
65. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е., Якобсон, Г.Г. Скелетные превращения перфторметилэтил- и перфтордиэтилбензоциклобутенов, содержащих алкильные группы в положениях 1,1 и 1,2, в среде SbF_5 // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 5. – С. 1114-1120.

66. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е. Перестройка углеродного скелета перфторированных 1-изопропил-, 1-метил-1-изопропил- и 1-метил-2-изопропилбензоциклобутенов под действием SbF_5 // Изв. АН. Сер. хим. – 1992. – № 6. – С. 1419-1424.
67. Рыбалова, Т.В., Гатилов, Ю.В., Синяков, В.Р., **Меженкова, Т.В.**, Карпов, В.М. Рентгеноструктурное исследование производных полифтор-4-метиленциклогекса-2,5-диенона// Журн. структур. химии. 2008. – Т. 49. – № 1. – С. 132-137.
68. Krahl, Th., Kemitz, E. The very strong solid Lewis acids aluminium chlorofluoride (ACF) and bromofluoride (ABF) – synthesis, structure, and Lewis acidity// J. Fluorine Chem. – 2006. – Vol. 127. – P. 663-678.
69. Schreiner, P.R., Schleyer, P.R., Hill R.K. Reinvestigation of the S_{Ni} Reaction. The ionization of Chlorosulfites // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – N. 10. – P. 2822-2829.
70. Petrov, V.A., Krespan, G.G., Smart, B.E. Electrophilic reactions of fluorocarbons under the action of aluminum chlorofluoride, a potent Lewis acid// J. Fluorine Chem. – 1996 – Vol. 77. – N 2. – P. 139-142.
71. Чепик, С.Д., Петров, В.А., Галахов, М.В., Беленький, Г.Г., Мысов, Е.И., Герман, Л.С. Электрофильная изомеризация замещенных перфторциклопропанов под действием SbF_5 // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 8. – С. 1844-1851.
72. Ягупольский, Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. – Киев: Наукова думка, 1988. – С. 229.
73. Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Раскрытие трехчленного кольца в перфтор-1,1а,6,6а-тетрагидроциклопропа[а]индене и его 1а-трифторметилпроизводном под действием SbF_5 // Изв. АН. Сер. хим. – 1998. – № 8. – С. 1666-1667.
74. Позднякович, Ю.В., Бардин, В.В., Штарк, А.А., Штейнгарц В.Д. Сокращение цикла при взаимодействии 2-бромгептафторнафталина с пятифтористой сурьмой// Журн. орган. химии. – 1979. – Т. 15. – Вып. 3. – С. 656.

75. Bardin, V.V, Furin, G.G., Yakobson, G.G. Ring contraction in the reaction of polyfluorinated tetralines with antimony pentafluoride. Formation of polyfluorinated indanes from tetralines// J. Fluorine Chem. – 1979. – Vol. 14. – N 6. – P. 455-466.
76. Швембергер, В.И. О деструктивном хлорировании органических соединений. I. Деструктивное хлорирование нафталина// Журн. общ. химии. – 1938. – Т. 8. – Вып. 14-15. – С. 1353-1360.
77. Zorkendorfer, E., Boberg, F. Markierte Verbindungen. XIV. Clorierende spaltung von Naphthalin-(1-¹⁴C)// J. Label. Comp. – 1972. – Bd. 8. – N 4. – S. 567-574.
78. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е. Скелетные превращения перфторированных этил- и диэтилтетралинов под действием пятифтористой сурьмы// Журн. орган. химии. – 1997. – Т. 33. – Вып. 5. – С. 755-761.
79. Karpov, V.M., **Mezhenkova, T.V.**, Platonov, V.E., Yakobson, G.G. Fluorination and skeletal transformations of perfluorobenzocycloalkenes in reactions with antimony pentafluoride// Bull. Soc. Chim. Fr. – 1986. – N 6. – P. 980-985.
80. Бельский, Г.Г., Савичева, Г.И., Лурье, Э.П., Герман, Л.С. Электрофильная изомеризация фторсодержащих олефинов// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1978. – № 7. – С. 1640-1643.
81. Петров, В.А., Бельский, Г.Г., Герман, Л.С. Изомерные превращения перфторированных диенов под действием пятифтористой сурьмы// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – № 2. – С. 385-391.
82. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е. Изомерные превращения перфтор-1-этилиндана под действием пятифтористой сурьмы// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. – № 3. – С. 645-652.
83. Штейнгарц, В.Д., Позднякович, Ю.В., Якобсон, Г.Г. Диспропорционирование соли гептафторбензолониевого катиона в растворе пятифтористой сурьмы как один из возможных путей образования катион-радикала гексафторбензола // Журн. орган. химии. – 1971. – Т. 7. – Вып. 9. – С. 2002.
84. Ballester, M., Castaner J. A new condensation between trichloromethyl aromatic compounds and trichloroethylene. I. cis- and trans-Perchloropropenylbenzenes and relevant spectra// An. Quim. – 1970. – Vol. 66. – N 5. – P.487-501.

85. Karpov, V.M., Mezhenkova, T.V., Platonov, V.E., Yakobson, G.G. Skeletal rearrangements in the reactions of perfluoro-1-methyl- and -1-ethylbenzocyclobutenes with Lewis acids// J. Fluorine Chem. – 1985. – Vol. 28. – N 1. – P. 115-120.
86. Whitlock, H.W., Fuchs, Ph. A bicyclo[2.1.0]pentane phenonium ion// Tetrahedron Lett. – 1968. – N 12. – P. 1453-1456.
87. Липович, В.Г., Сахабутдинов, А.Г., Калечиц, И.В. Изучение механизма расширения кольца 1,2-бензо- Δ^1 -цикленил-3-метилтозилатов в реакциях сольволиза// Журн. орган. химии. – 1971. – Т. 7. – Вып. 6. – С. 1177-1182.
88. Sinyakov, V.R., **Mezhenkova, T.V.**, Karpov, V.M., Platonov, V.E. The alicyclic ring contraction of perfluoro-1-phenyltetralin in reaction with antimony pentafluoride// J. Fluorine Chem. – 2004. – Vol. 125. – P. 49-53.
89. Позднякович, Ю.В., Штейнгарц, В.Д. Взаимодействие полифторароматических соединений со SbF_5 // Журн. орган. химии. – 1978. – Т. 14. – Вып. 10. – С. 2237-2238.
90. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е. Скелетные превращения и фторирование перфторалкилбензолов в реакциях с пятифтористой сурьмой// Журн. орган. химии. – 1999. – Т. 35. – Вып. 8. – С. 1204-1208.
91. Бардин, В.В., Фурин, Г.Г., Якобсон, Г.Г. Ароматические фторпроизводные. LXXXIV. О взаимодействии полифторированных производных бензола с пятифтористой сурьмой// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1978. – Вып. 6. – № 14. – С. 142-146.
92. Karpov, V.M., **Mezhenkova, T.V.**, Platonov, V.E., Sinyakov, V.R. Skeletal transformations of perfluoro-1-phenylindan under the action of antimony pentafluoride // J. Fluorine Chem. – 2001. – Vol. 107. – N 1. – P. 53-57.
93. Karpov, V.M., **Mezhenkova, T.V.**, Platonov, V.E., Sinyakov, V.R. Cationoid rearrangements in reactions of perfluoro-1-arylbenzocyclobutenes with antimony pentafluoride// J. Fluorine Chem. – 2002. – Vol. 117. – N 1. – P. 73-81.
94. **Mezhenkova, T.V.**, Sinyakov, V.R., Karpov, V.M., Platonov, V.E., Gatilov, Yu.V. Skeletal transformations of perfluoro-1-ethyl-1-phenylbenzocyclobutene in

- the reaction with antimony pentafluoride// J. Fluorine Chem. – 2009. – Vol. 130. – P. 951-958.
95. **Меженкова, Т.В.**, Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Образование производных флуорена и антрацена в реакциях перфторированных 1,1- и 1,2-алкилфенил-бензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой// Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – Вып. 7. – С. 1004-1011.
96. Беленький, Г.Г., Копаевич, Ю.Л., Герман, Л.С., Кнунянц, И.Л. Получение дифторида трис-(β,β,β -трифторэтил)сурьмы// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1972. – № 4. – С. 983.
97. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets// Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 281. – P. 151-156.
98. **Меженкова, Т.В.**, Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Раскрытие четырехчленного цикла перфторированных 1-алкил-2-фенил- и 1-арилбензоциклобутенов в системе I_2 - SbF_5 // Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – Вып. 7. – С. 1012-1019.
99. Kemmitt, R.D.W., Murray, M., McRae, V.M., Peacock, R.D., Symons, M.C.R., O'Donnell, T.A. The iodine cation, I_2^+ , in antimony pentafluoride// J. Chem. Soc. A. – 1968. – 862-866.
100. Davies, C.G., Gillespie, R.J., Ireland, P.R., Sowa, J.M. The preparation and crystal structure of $[I_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$ // Can. J. Chem. – 1974. – Vol. 52. – P. 2048-2052.
101. Morozov, A.V., Maksimov, B.N. Iodofluoroalkanes: properties, synthesis, application// Fluorine Notes. – 2009. – N 6.
102. Nield, E., Stephens, R., Tatlow, J.C. Aromatic polyfluoro-compounds. Part I. The synthesis of aromatic polyfluorocompounds from pentafluorobenzene// J. Chem. Soc. – 1959. – N 1. – P. 166-171.
103. Chambers, R.D., Salisbury, M., Apsey, G., Holmes, T.F., Modena, S. Antimony pentafluoride in the synthesis of novel fluoro-alkene derivatives and a novel approach to conjugated polymers// J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1988. – N 10. – P. 679-680.

104. Chambers, R.D., Salisbury, M., Apsey, G., Moggi, G. Remarkably stable fluorinated conjugated cations and di-cations// J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1988. – N 10. – P. 680-681.
105. Karpov, V.M., **Mezhenkova, T.V.**, Platonov, V.E. Four-membered ring cleavage of perfluorinated benzocyclobutene and 1-methylbenzocyclobutene under the action of I_2 - SbF_5 // Mendeleev Commun. – 1997. – № 6. – P. 71.
106. **Меженкова, Т.В.**, Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Образование перфторированных 1,2-диалкилбензолов из перфторалкилбензоциклобутенов в системе I_2 - SbF_5 // Журн. орган. химии. – 2010. – Т.46. – Вып. 9. – С. 1414-1416.
107. Karpov, V.M., **Mezhenkova, T.V.**, Platonov, V.E. The alicyclic ring cleavage and other transformations of perfluorinated 1-alkyl-, 1,1- and 1,2-dialkylbenzocyclobutenes in the system Br_2 - SbF_5 // J. Fluorine Chem. – 1996. – Vol. 77. – P. 133-137.
108. Kirmse, W., Rondan, N.G., Houk, K.N. Stereoselective Substituent effects on conrotatory electrocyclic reactions of cyclobutenes// J. Amer. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 106. – N 25. – P. 7989-7991.
109. Dolbier, W.R., Koroniak, H., Burdon, D.J., Heinze P.L., Bailey, A.R., Shaw, G.S., Hansen, S.W. Kinetic and thermodynamics studies of the thermal electrocyclic interconversions of polyfluorinated dienes and cyclobutenes// J. Amer. Chem. Soc. – 1987. – Vol. 109. – N 1. – P. 219-225.
110. Карпов, В.М., **Меженкова, Т.В.**, Платонов, В.Е., Щеголева, Л.Н. Образование *o*-H-перфторалкилбензолов из полифторбензоциклобутенов в системе HF - SbF_5 // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1991. – № 11. – С. 2618-2623.
111. Dewar, M.J.S., Thiel, W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters// J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – N 15. – P. 4899-4907.
112. Dewar, M.J.S., Thiel, W. Ground states of molecules. 39. MNDO results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen// J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – N 15. – P. 4907-4917.

113. Войтюк, А.А. Применение метода MNDO для исследования свойств и реакционной способности молекул// Журн. структур. химии. 1988. – Т. 29. – № 1. – С. 138-162.
114. **Mezhenkova, T.V.**, Sinyakov, V.R., Karpov, V.M., Platonov, V.E., Rybalova, T.V., Gatilov, Yu.V. Expansion of the Pentafluorobenzene Ring of Perfluoro-1,2-diethyl-1-phenylbenzocyclobutene under the Action of SbF₅// J. Fluorine Chem. – 2008. – Vol. 129. – P. 64-67.
115. **Меженкова Т.В.**, Синяков В.Р., Карпов В.М., Платонов В.Е. Расширение пентафторбензольного кольца и другие скелетные превращения в реакции перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена с пятифтористой сурьмой// Журн. орган. химии. – 2012. – Т.48. – Вып. 4. – С. 531-537.
116. Breslow, R., Battiste, M. An unusual rearrangement in the cyclopropene series// J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – Vol. 82. – N 14. – P. 3626-3628.
117. Dailey, W.P., Lemal, D.M. Perfluorotropilidene valence isomers and the perfluorotropylium ion// J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106. – N 4. – P. 1169-1170.
118. O’Leary, M.A., Richardson, G.W., Wege, D. The addition of benzocyclobutenylidene to benzene. The facile rearrangement of spiro[benzocyclobutane-1,7'-cyclohepta-1',3',5'-triene] to 9a,10-dihydroben[a]azulene// Tetrahedron. – 1981. – Vol. 37. – N 4. – P. 813-823.
119. Береговая, И.В., Карпов, В.М., **Меженкова, Т.В.**, Платонов, В.Е., Чуйков, И.П. Генерирование и относительная стабильность перфтор- и 1-хлор-перфторбензоциклоалкен-1-ильных катионов// Журн. орган. химии. – 2012. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 525-530.
120. Hart, H., Hartlage, J.A. Stable benzocyclobutenyl cations// J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89. – N 25. – P. 6672-6677.
121. Olah, G.A., Staral, J.S., Spear, R.J., Liang, G. Novel aromatic systems. II. Cyclobutenyl cations and the question of their homoaromaticity. Preparation and study of the homocyclopropenium ion, the simplest homoaromatic system// J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97. – N 19. – P. 5489-5497.

122. Беленький, Г.Г., Лурье, Э.П., Герман, Л.С. Электрофильная конденсация перфторциклобутена с фторолефинами в присутствии пятифтористой сурьмы// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1976. – С. 2365-2366.
123. Smart, B.E., Reddy, G.S. Stable fluorinated cyclobutenyl cations// J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98. – N 18. – P. 5593-5597.
124. Снегирев, В.Ф., Галахов, М.В., Макаров, К.Н., Бахмутов, В.И. Стабильные полифторированные циклоалкенильные катионы и их спектры ЯМР // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1985. – С. 2302-2309.
125. Chambers, R.D., Jacson, J.A., Musgrave, W.K.R., Sutcliffe, L.H., Tiddy, G.J.T. Reactions involving fluoride ion. II. Fluorine magnetic resonance studies of polyfluoroalkyl aromatic systems// Tetrahedron. – 1970. – Vol. 26. – N 1. – P. 71-79.
126. Berger, S., Braun, S., Kalinowski, H.-O. NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen. Bd. 4. ^{19}F -NMR-Spektroskopie. – Stuttgart-New York: George Thieme Verlag, – 1994. – S. 177-180.
127. Ng, S., Sederholm, C.H. Nuclear magnetic resonance fluorine-fluorine coupling constants// J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40. – N 8. – P. 2090-2094.
128. Gutowsky, H.S., Mochel, V.D. Electron coupling of nuclear spins.VII. J_{FF} for 2-Fluorobenzotrifluorides// J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 39. – N 5. – P. 1195-1199.
129. Чуйков, И.П., Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Фториндены. Сообщение 11. О радикальном пути реакции перфторированных 3-метилендена, 1-метилениндана и 1-этилидениндана с азотной кислотой// Изв. АН СССР. Сер. хим.– 1990. – № 4. – С. 837-845.
130. Matthews, R.S., Preston, W.E. Analysis of the ^{19}F and ^1H NMR spectra of a number of polyfluoroindenes// Org. Magn. Reson. – 1980. – Vol. 14. – N 4. – P. 258-263.
131. Карпов, В.М., Платонов, В.Е., Якобсон, Г.Г. Фториндены. Сообщение 8. Синтез полифторинденов, содержащих атомы хлора в ароматическом

- кольце, дегалогенированием продуктов взаимодействия 1-хлорнонафториндана с LiCl// Изв. АН СССР. Сер. хим.– 1986. – № 4. – С. 884-890.
132. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е., Якобсон, Г.Г. Фторинденны. Сообщение 9. Получение бромсодержащих полифторинденов и взаимодействие их с олеумом// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 9. – С. 2068-2074.
133. Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Генерирование хлорполифторметилден-1-инденильных катионов и их изомеризация в хлорполифторинденильные катионы// Журн. орган. химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 7. – С. 1033-1039.
134. Karpov, V.M., Platonov, V.E., Yakobson, G.G. The generation of polyfluoroindenyl cations. On the aromaticity of polyfluoroindenyl cations// Tetrahedron – 1978. – Vol. 34. – N 21. – P. 3215-3218.
135. Карпов, В.М., Платонов, В.Е., Щеголева, Л.Н. Генерирование и спектры ЯМР ^{19}F фторсодержащих инденильных катионов. Спектр ЯМР ^{13}C гептафторинденильного катиона// Журн. орган. химии. – 1998. – Т. 35. – Вып. 11. – С. 1732-1737.
136. Оксененко, Б.Г., Штейнгарц, В.Д., Якобсон, Г.Г. Действие электрофильных агентов на полифторароматические соединения. V. Синтез декафтор- и 1,2,3,4,9,10-гексафторантраценов и изучение их взаимодействия с нитрующими агентами// Журн. орган. химии. – 1971. – Т. 7. – Вып. 4. – С. 745-751.
137. Дворникова, К.В., Платонов, В.Е., Якобсон, Г.Г. Термолитические превращения полифторорганических соединений. Сообщение 30. Сопиролиз α,α -дихлороктафторэтилбензола с тетрафторэтиленом // Изв. АН. Сер. хим. – 1993. – № 10. – С. 1767-1770.
138. Callander, D.D., Coe, P.L., Matough, M.F.S., Mooney, E.F., Uff, A.J., Winson, P.H. Long-range coupling in α - and β -substituted pentafluorostyrenes// Chem. Commun. – 1966. – N 22. – P. 820-821.
139. Burdon, J., Knights, J.R., Parsons, I.W., Tatlow, J.C. Fluorinations with potassium tetrafluorocobaltate (III). V. The fluorinations of some polycyclic aromatic hydrocarbons over potassium tetrafluorocobaltate (III) and an improved

- synthesis of perfluoro-phenanthrene and -pyrene// Tetrahedron – 1974. – Vol. 30. – N 18. – P. 3499-3506.
140. Платонов, В.Е., Сенченко, Т.В., Малюта, Н.Г., Якобсон, Г.Г. Получение полифторбензоциклобутенов сопирилизом фталевого тетрафторфталевого ангидрида с перфторолефинами// Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1973. – № 12. – С. 2827.
141. Платонов, В.Е., Сенченко, Т.В., Якобсон, Г.Г. Термолитические превращения полифторорганических соединений. XV. Получение и свойства полифторбензоциклобутенов// Журн. орган. химии. – 1976. – Т. 12. – Вып. 4. – С. 816-821.
142. А.с. 491605 (СССР). Способ получения перфтортетралина/ Бардин В.В., Позднякович Ю.В., Штейнгарц В.Д. – Оpubл. в Б.И., 1975, № 42.
143. Сенченко, Т.В., Платонов, В.Е., Якобсон, Г.Г. Термолитические превращения полифторорганических соединений. XX. Получение и некоторые реакции перфтор-1-метилбензоциклобутена и 1-трифторметил-1,2,2-трифторбензоциклобутена// Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1978. – Вып. 1. – № 2. – С. 129-133.
144. Zonov, Ya.V., Karpov, V.M., Platonov, V.E. Transformation of perfluorinated benzocycloalkenes and alkylbenzenes to their carbonyl derivatives under the action of $\text{CF}_3\text{COOH/SbF}_5$ // J. Fluorine Chem. – 2007. – Vol. 128. – N 9. – P. 1058-1064.
145. Платонов, В.Е., Краснов, В.И. Синтетические аспекты гидрогенолиза фторорганических соединений под действием $\text{Zn}(\text{Cu})$ // Журн. орган. химии. – 1994. – Т. 30. – Вып. 8. – С. 1271-1275.
146. Краснов, В.И., Платонов, В.Е. Восстановительные превращения фторорганических соединений. III. Гидродефторирование перфторалкилбензолов действием $\text{Zn}(\text{Cu})$. Необычное поведение соединений, содержащих перфтор-*трет*-бутильную группу// Журн. орган. химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 4. – С. 552-557.
147. Letchford, B.R., Patrick, C.R., Tatlow, J.C. Aromatic polyfluoro-compounds. Part XVI. Nucleophilic substitution in perfluoro(ethylbenzene)// J. Chem. Soc. – 1964. – N 5. – P. 1776-1779.

148. Zonov, Ya.V., Mezhenkova, T.V., Karpov, V.M., Platonov, V.E. Skeletal transformation of perfluorinated 2,2-diethyl- and 2-ethyl-2-phenylbenzocyclobutenones under the action of antimony pentafluoride// J. Fluorine Chem. – 2008. – Vol. 129. – N 12. – P. 1206-1208.
149. Справочник химика. – Москва, Ленинград: Химия, 1964. – Т. 2. – С. 216.
150. Ayanbadejo, F.A.M. The NMR spectra of aromatic fluorocarbons. Trifluoromethyl- and methoxysubstituted fluorobenzenes// Spectrochim. Acta. – 1969. – Vol. 25A. – N 4. – P. 1009-1015.
151. Oliver, J.A., Stephens, R., Tatlow, J.C., Taylor, J.R. Polyfluorocycloalkenes. Part XI. Perfluoro-bicyclo(3,3,0)oct-7(8)-ene, -bicyclo(4,3,0)non-8(9)-ene and -bicyclo(4,4,0)dec-9(10)-ene and some derivatives// J. Fluorine Chem. – 1976. – Vol. 7. – N 6. – P. 555-568.
152. Riera, J., Stephens, R. Polyfluorocycloalkenes – VII. Fluorination of aromatic polyfluoro-compounds by cobaltic fluoride// Tetrahedron – 1966. – Vol. 22. – N 8. – P. 2555-2559.
153. Zonov, Ya.V., Karpov, V.M., Platonov, V.E., Rybalova, T.V. Transformations of perfluorinated 1-alkyl-, 1-phenyl- and 1,2-dialkylbenzocyclobutenes under the action of $\text{SiO}_2/\text{SbF}_5$ // J. Fluorine Chem. – 2013. – Vol. 145. – P. 41-50.

СПИСОК ТАБЛИЦ И РИСУНКОВ

- Таблица 1. Спектры ЯМР¹⁹F полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов (стр. 153).
- Таблица 2. Спектры ЯМР¹⁹F полифторбензоциклобутенов – предшественников полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов (стр. 155).
- Таблица 3. Спектры ЯМР¹⁹F полифториндан-1-ильных катионов (стр. 156).
- Таблица 4. Спектры ЯМР¹⁹F полифторинданов – предшественников полифториндан-1-ильных катионов (стр. 159).
- Таблица 5. Спектры ЯМР¹³C полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов (стр. 160).
- Таблица 6. Спектры ЯМР¹³C полифторбензоциклобутенов – предшественников полифторбензоциклобутен-1-ильных катионов (стр. 162).
- Таблица 7. Спектры ЯМР¹³C полифториндан-1-ильных катионов (стр. 164).
- Таблица 8. Спектры ЯМР¹³C полифторинданов – предшественников полифториндан-1-ильных катионов (стр. 166).
- Таблица 9. Спектры ЯМР¹⁹F перфтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов (стр. 167).
- Таблица 10. Спектры ЯМР¹⁹F перфторалкилфенилбензоциклоалкен-1-ильных катионов (стр. 170).
- Таблица 11. Спектры ЯМР¹⁹F перфтордиарилалкильных катионов (стр. 172).
- Таблица 12. Спектры ЯМР¹³C перфтор-2-алкилдифенилметильных катионов (стр. 175).
- Таблица 13. Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилбензоциклобутенов (стр. 189).
- Таблица 14. Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилинданов (стр. 194).
- Таблица 15. Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилинденов, -инденов и полифторфенилинденильных катионов (стр. 199).
- Таблица 16. Спектры ЯМР¹⁹F полифторфенилтетралинов (стр. 201).
- Таблица 17. Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных бициклотриенов и -триенов (стр. 203).
- Таблица 18. Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных диарилалкенов и алкенилбензофенонов (стр. 206).

- Таблица 19. Спектры ЯМР¹⁹F и ¹H полифторированных диарилалканов и алкил-бензофенонов (стр. 208).
- Таблица 20. Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных производных флуорена и полифторфлуоренильных катионов (стр. 210).
- Таблица 21. Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных производных антрацена (стр. 212).
- Таблица 22. Спектры ЯМР¹⁹F и ¹H полифторалкилбензолов (стр. 214).
- Таблица 23. Спектры ЯМР¹⁹F полифтор[(алкилфенил)алкилиден]циклогексадиенонов (стр. 215).
- Таблица 24. Спектры ЯМР¹⁹F полифторированных бензоазуленонов, бензоазулена **374** и бензоазуленониевого катиона **371** (стр. 217).
- Таблица 25. Температуры плавления, элементный состав (элементный анализ) соединений (стр. 268).
- Таблица 26. Кристаллографические данные соединений и параметры экспериментов (стр. 278).
- Рисунок 1. Строение *E*-изомера перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-ола (*E*-**17**) в кристалле (молекулы А и В) (стр. 283).
- Рисунок 2. Строение молекулы *Z*-изомера перфтор-1-фенил-3-этилиндан-1-ола (*Z*-**38**) в кристалле по данным РСА (стр. 283).
- Рисунок 3. Строение молекулы *E*-изомера перфтор-1,3-дифенил-3-этилиндан-1-ола (**39**) в кристалле по данным РСА (стр. 284).
- Рисунок 4. Строение молекулы *E*-изомера перфтор-1,3-дифенил-1-этилиндана (**42**) в кристалле по данным РСА (стр. 284).
- Рисунок 5. Строение молекулы *Z*-изомера перфтор-1-фенил-4-этилтетралина (*Z*-**51**) в кристалле по данным РСА (стр. 285).
- Рисунок 6. Строение молекулы *Z*-изомера перфтор-1-фенил-4-этилтетралин-1-ола (*Z*-**52**) в кристалле по данным РСА (стр. 285).
- Рисунок 7. Строение молекулы А перфтор-7-фенил-10-этилбицикло[4.4.0]дека-1,4,6-триен-3-она (**53**) в кристалле по данным РСА (стр. 286).
- Рисунок 8. Строение молекулы перфтор-8-фенил-7,8-диэтилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-она (**57**) в кристалле по данным РСА (стр. 286).

Рисунок 9. Строение молекулы перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-1,1-диэтилбензоциклобутена (**61**) в кристалле по данным РСА (стр. 287).

Рисунок 10. Строение молекулы перфтор-2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-5-(2-фенил-*цис*-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-илокси)-1,1-диэтилбензоциклобутена (**63**) в кристалле по данным РСА (стр. 287).

Рисунок 11. Строение молекулы перфтор-4-[1-(2-метилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (**270**) в кристалле по данным РСА (стр. 288).

Рисунок 12. Строение молекулы перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидрофлуорен-1-она (**272**) в кристалле по данным РСА (стр. 288).

Рисунок 13. Строение молекулы перфтор-4*b*,10-диэтилбензо[*a*]азулен-7(4*bH*)-она (**373**) в кристалле по данным РСА (показана одна из двух независимых молекул) (стр. 289).

Рисунок 14. Строение молекулы перфтор-10-этилбензо[*a*]азулен-6(10*H*)-она (**376**) в кристалле по данным РСА (стр. 289).