

На правах рукописи



МЕЖЕНКОВА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА

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

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2014

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

Научный консультант: **Карпов Виктор Михайлович**
доктор химических наук
ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Салютин Виктор Иванович**
доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт органического синтеза
им. И.Я. Постовского УрО РАН
заместитель директора по научной работе

Денисов Виктор Яковлевич
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВПО Кемеровский государственный университет
заведующий кафедрой органической химии

Адонин Николай Юрьевич
доктор химических наук
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва)**

Защита состоится «26» декабря 2014 г. в 9³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д003.049.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, НИОХ СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/nioch2013/ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.ed.gov.ru/>

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

Автореферат разослан «__»_____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, проф.



Шульц Эльвира Эдуардовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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, они представляют большой интерес для фундаментальной органической химии.

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. На примере реакций перфторбензоциклоалкенов (перфторированные бензоциклобутен, индан, тетралин) и их перфторалкилпроизводных с пятифтористой сурьмой обнаружены катионоидные перегруппировки, приводящие к перестройке углеродного скелета субстрата. Такого типа превращения в ряду фторуглеродов достаточно редки, несмотря на большое число известных реакций перфторированных карбокатионов.

Катионоидные скелетные превращения перфторированных бензоциклоалкенов, содержащих перфторарильные группы, не были известны. В то же время наличие в молекуле бензоциклоалкена перфторарильных групп может привести свои особенности в их 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 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, олигофлуорены, олиго- и полифенилены используются в качестве полупроводниковых материалов в органических светодиодах (OLEDs), полевых транзисторах (OFETs), фотоэлементах и т.п.

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

Научная новизна и практическая ценность работы. Разработан способ получения неизвестных ранее перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов, основанный на взаимодействии перфторбензоциклоалкенов и их перфторалкилпроизводных с пентафторбензолом в присутствии пятифтористой сурьмы.

Таким способом из перфторбензоциклоалкенов синтезированы перфтор-1-фенилбензоциклоалкены. Установлено, что реакционная способность перфторбензоциклоалкенов в реакции 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, при пентафторфенилировании перфтор-1-этилиндана – смесь 1,1- и 1,3-изомеров, а из перфтор-1-этилтетралина получается только 1,4-изомер.

Установлено, что перфтор-1,1-диалкилбензоциклобутены менее реакционноспособны при взаимодействии с пентафторбензолом по сравнению с соответствующими 1,2-изомерами, причём пентафторфенилирование перфтор-1,2-диалкилбензоциклобутенов с разными перфторалкильными группами происходит селективно по положению, связанному с менее объёмной 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.

Установлено, что из перфтор-1-изопропилбензоциклобутена преимущественно, а из перфтор-1-изопропилиндана исключительно образуются перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный и перфтор-1-изопропилиндан-1-ильный катионы, содержащие электроноакцепторную перфторизопротильную 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 неё пентафторфенильной группы и приводит к образованию полифторированных производных флуорена и антрацена.

Показано, что для протекания скелетных превращений перфтор-1-арилбензоциклобутенов необходимо наличие перфторалкильной группы в четырёхчленном цикле или в фенильном фрагменте бензоциклобутена. В этих соединениях под действием SbF_5 четырёхчленный 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 четырёхчленного цикла в пятичленный, приводящее к полифторинданам и -инденам.

Показано, что перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены в среде SbF_5 претерпевают раскрытие четырёхчленного 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.

Впервые показано, что при взаимодействии перфторированных бензоциклобутена, арил-, алкил- и диалкилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой в присутствии I_2 происходит раскрытие четырёхчленного цикла субстрата по связи $\text{C}^1\text{-C}^2$, 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 четырёхчленный 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 проведённого 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, могут представить интерес в качестве промежуточных соединений при создании новых функциональных материалов, синтезе новых фторорганических продуктов.

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).

Личный вклад автора. Результаты, представленные в работе, получены автором или при его непосредственном участии. Автор внёс основной вклад в формирование общего направления исследования, в постановку конкретных задач работы, в планирование и проведение химических экспериментов, в описание, интерпретацию и публикацию полученных результатов.

Апробация работы. Основные 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).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 работ: 21 статья (включая 1 обзор) в рецензируемых отечественных и международных журналах (все входят в перечень ВАК), 1 глава в отечественной коллективной монографии, тезисы 8 докладов на российских и международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 312 страницах, состоит из введения, двух глав литературного обзора, пяти глав, в которых обсуждаются полученные результаты, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 153 наименования. Диссертация содержит 26 таблиц и 14 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Получение перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов

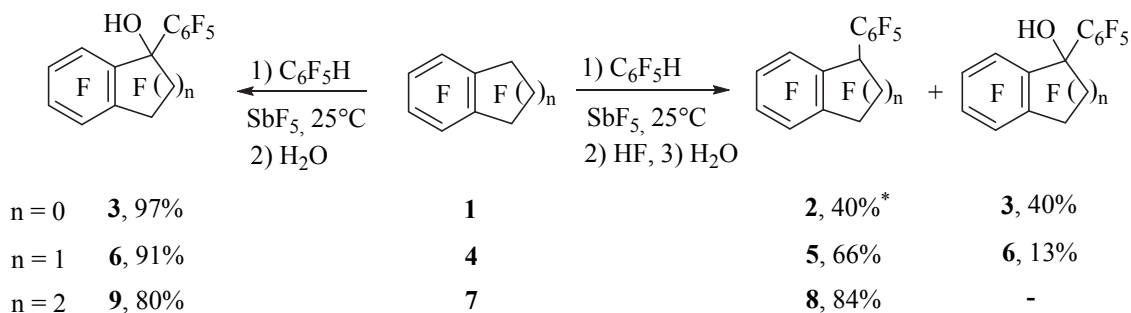
Редкие для фторуглеродов катионоидные перегруппировки, в основном, были найдены и изучены нами ранее на примере превращений перфторбензоциклоалкенов (бензоциклобутен, индан, тетралин) и их перфторалкилпроизводных под действием пятифтористой сурьмы.

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.

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.

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

Показано, что перфторбензоциклобутен (**1**) реагирует с эквимолярным количеством $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в избытке SbF_5 (3 моля на 1 моль субстрата) при 25°C , 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 .



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

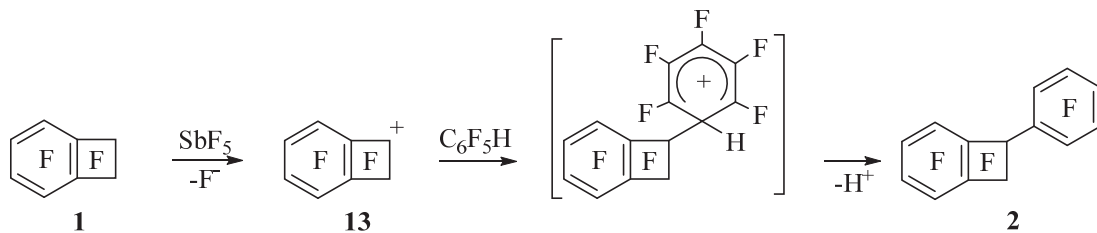
Аналогично, при взаимодействии перфториндана (4) с C_6F_5H в среде SbF_5 получается, в зависимости от обработки, перфтор-1-фенилindан (5) наряду с перфтор-1-фенилindан-1-олом (6) либо гидроксипроизводное 6.

Нагревание перфтортетралина (7) с C_6F_5H в присутствии 5 молей SbF_5 при 50-55°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).

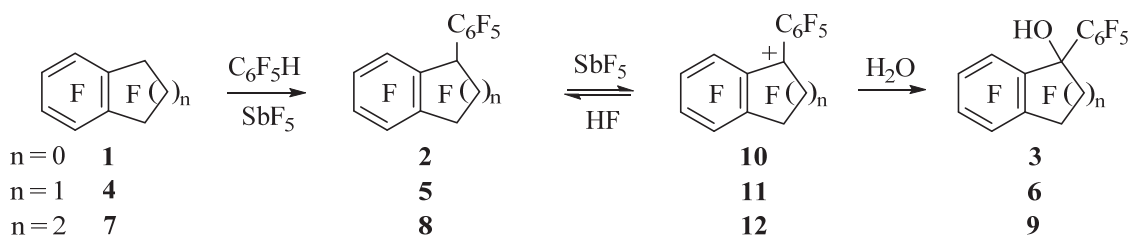
Следует отметить, что при проведении реакции тетралина 7 с C_6F_5H в присутствии 3 молей SbF_5 при 25°C (как в случае бензоциклобутена 1 и индана 4) остаётся значительное количество непрореагировавших исходных соединений.

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.

Взаимодействие перфторбензоциклоалкенов с C_6F_5H происходит по механизму электрофильного замещения водорода в пentaфторбензоле и на примере бензоциклобутена 1 может быть представлено следующим образом. Из соединения 1 под действием SbF_5 образуется перфторбензоциклобутен-1-ильный катион (13), который атакует молекулу пentaфторбензола с образованием σ -комплекса. Последний выбрасывает протон, давая фенилбензоциклобутен 2.



Из перфтор-1-фенилбензоциклоалкенов 2, 5 и 8 в среде SbF_5 с добавлением SO_2ClF генерированы перфтор-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный (10) перфтор-1-фенилindан-1-ильный (11) и перфтор-1-фенилтетралин-1-ильный (12) катионы соответственно. Эти же катионы образуются при добавлении пentaфторбензола к раствору бензоциклобутена 1, индана 4 и тетралина 7 в избытке SbF_5 .



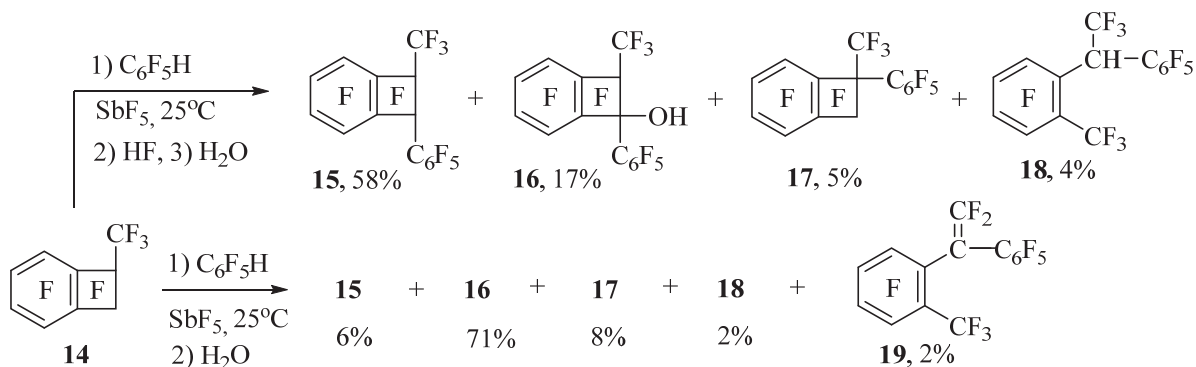
Обнаружено, что относительная устойчивость фенилбензоциклоалкенильных катионов уменьшается в ряду $10 > 11 > 12$. Так, при прибавлении соединения **2** к раствору соли катиона **11** в $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ ион **11** превращается в предшественник **5**, а из соединения **2** генерируется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

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.

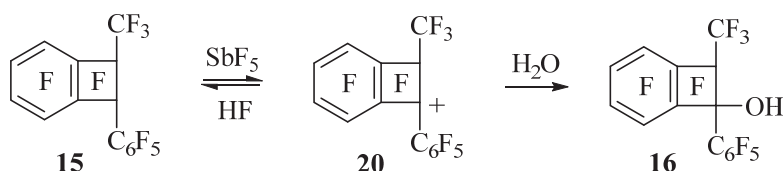
1.2. Пентафторфенилирование перфтор-1-алкилбензоциклоалкенов в реакции с пентафторбензолом в среде SbF_5

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

Перфтор-1-метилбензоциклобутен (**14**) 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 (**15**) наряду с перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-олом (**16**), перфтор-1-метил-1-фенилбензоциклобутеном (**17**) и 1-(2-трифторметилтетрафторфенил)-1-пентафторфенил-2,2,2-трифторэтаном (**18**). При гидролизе реакционной смеси (без предварительной обработки безводным HF) получается, в основном, гидроксипроизводное **16** наряду с продуктами **15** и **17**, а также незначительными количествами дифенилэтана **18** и перфтор-1-(2-метилфенил)-1-фенилэтилена (**19**).



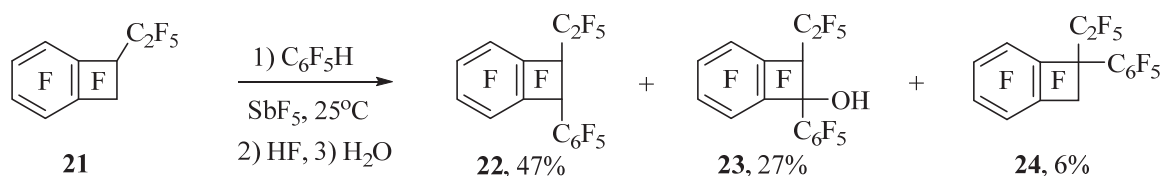
Соединение **15** в среде SbF_5 даёт устойчивый перфтор-2-метил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион (**20**), из которого при гашении реакционной смеси безводным HF , затем водой образуется перфторированный продукт **15**, а при гидролизе – спирт **16**. Катион **20** генерирован из индивидуального соединения **15** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.



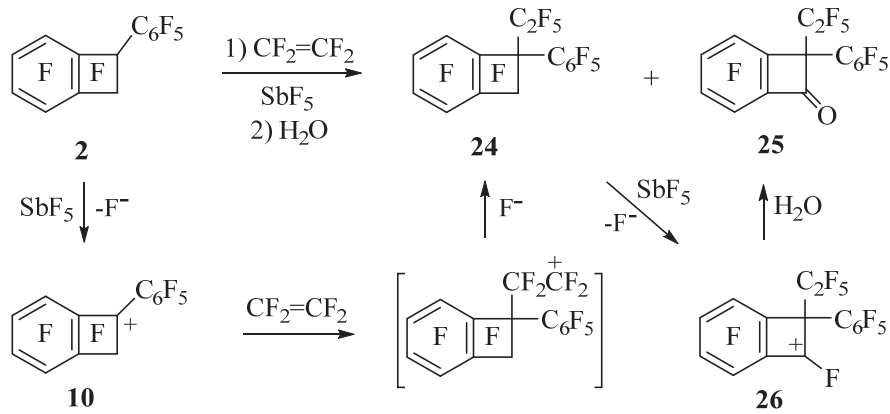
Продукт **19**, по-видимому, получается в условиях реакции из соединения **17** в результате раскрытия в нём четырёхчленного цикла. Присоединение HF по двойной связи соединения **19** приводит к дифенилэтану **18**.

С учётом того, что соединения **18** и **19** – это продукты превращений 1,1-изомера **18** в условиях реакции, можно полагать, что в реакции соединения **14** с пентафторбензолом 1,2- и 1,1-метилфенилбензоциклобутены образуются в соотношении 90:10.

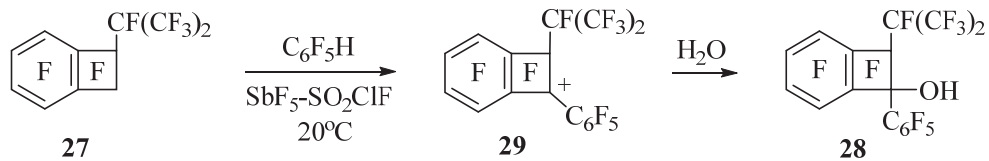
Перфтор-1-этилбензоциклобутен (**21**) реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии SbF_5 (1:1:3), давая после обработки реакционной массы безводным HF , затем водой перфтор-2-фенил-1-этилбензоциклобутен (**22**) и перфтор-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ол (**23**) наряду с незначительным количеством перфтор-1-фенил-1-этилбензоциклобутена (**24**). Соотношение 1,2- и 1,1-изомеров в этой реакции равно 93:7.



Соединение **24** получено в отсутствие 1,2-изомера **22** при взаимодействии фенилбензоциклобутена **2** с тетрафторэтиленом в присутствии SbF_5 . Реакционная смесь содержит также перфтор-2-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-он (**25**) – продукт гидролиза перфтор-2-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**26**), образующегося из бензоциклобутена **24** в среде SbF_5 . Катион **26** генерирован из индивидуального соединения **24** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.



Взаимодействие перфтор-1-изопропилбензоциклобутена (**27**) 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 (**28**) в отсутствие перфтор-1-изопропил-1-фенилбензоциклобутена. Образование перфтор-2-изопропил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**29**) в условиях реакции бензоциклобутена **27** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ зафиксировано методом ЯМР ^{19}F .

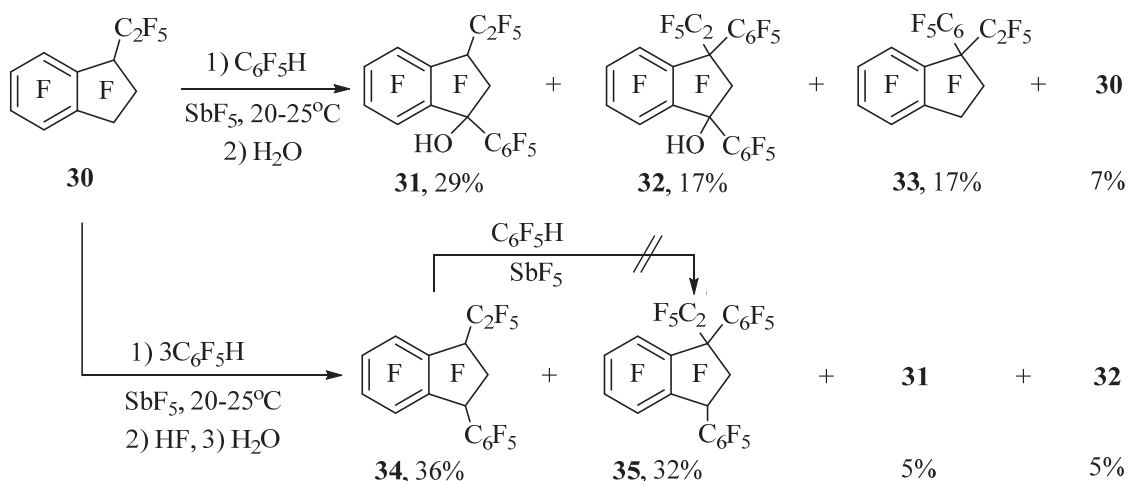


Уменьшение количества 1,1-изомера при взаимодействии 1-алкилбензоциклобутенов **14**, **21** и **27** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ при увеличении объема перфторалкильной группы согласуется с литературными данными по ориентации в реакциях полифтор-1-алкилбензоциклобутенов с фторолефинами в присутствии SbF_5 .

Перфтор-1-этилиндан (**30**) реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:3), давая после обработки водой перфтор-1-фенил-3-этилиндан-1-ол (**31**), перфтор-1,3-дифенил-3-этилиндан-1-ол (**32**) и перфтор-1-фенил-1-этилиндан (**33**). Кроме того, в смеси содержится непрореагировавший этилиндан **30**.

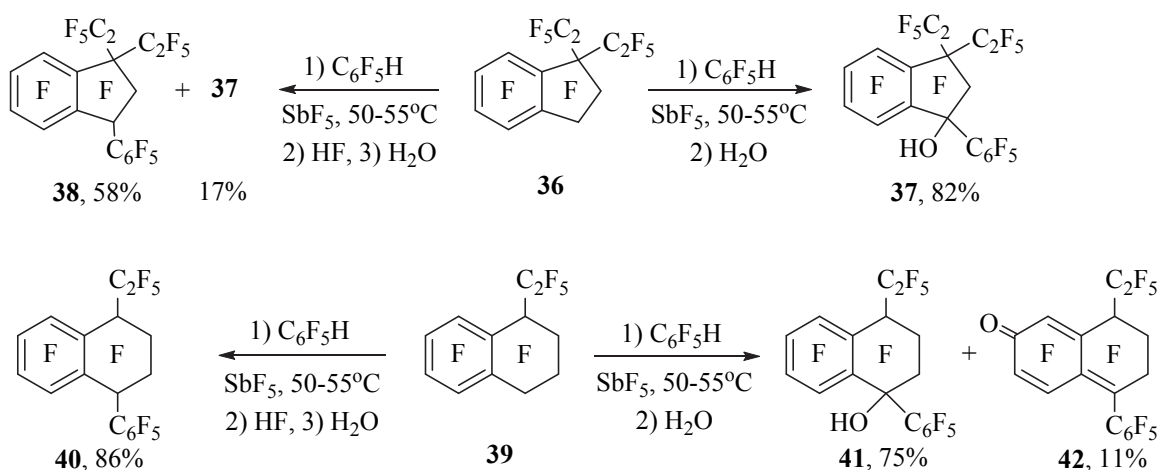
При взаимодействии соединения **30** с избытком пentaфторбензола, после обработки реакционной смеси безводным HF и затем водой, образуется перфтор-1-фенил-3-этилиндан (**34**) и перфтор-1,3-дифенил-1-этилиндан (**35**) наряду с гидроксипроизводными **31** и **32**, а продукт **33** в смеси отсутствует.

Отдельным опытом показано, что индивидуальный изомер **34** в аналогичных условиях не реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$. Следовательно, дифенилпроизводное **35** образуется из соединения **33**, а не из изомера **34**.



Перфтор-1,1-диэтилиндан (**36**), как и этилиндан **30**, реагирует с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в присутствии SbF_5 (1:1:5), однако его полное превращение происходит в более жёстких условиях. При этом после гидролиза реакционной смеси образуется перфтор-1-фенил-3,3-диэтилиндан-1-ол (**37**), а после обработки смеси безводным HF и затем водой – перфтор-1-фенил-3,3-диэтилиндан (**38**) наряду со спиртом **37**.

Реакция перфтор-1-этилтетралина (**39**) с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:5), в отличие от этилиндана **30**, протекает селективно. Так, из соединения **39** 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 (**40**), 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 (**41**) наряду с перфтор-7-фенил-10-этилбицикло[4.4.0]дека-1,4,6-триен-3-оном (**42**).



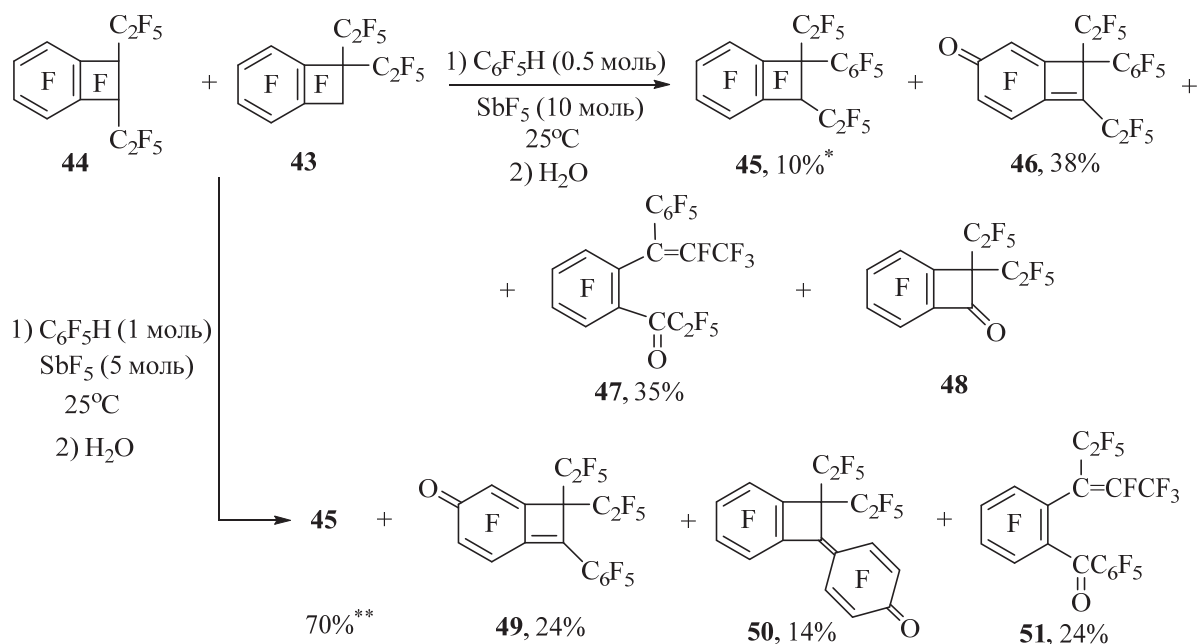
Следует отметить, что различия в ориентации, наблюдаемые при взаимодействии 1-этилбензоциклоалкенов **21**, **30** и **39** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, не противоречат данным по ориентации в катализируемых пятифтористой сурьмой реакциях этих соединений с $\text{CF}_2=\text{CF}_2$.

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

Взаимодействие перфторированных 1,1-диэтилбензоциклобутена (**43**) и 1,2-диэтилбензоциклобутена (**44**) с пентафторбензолом изучали на смеси изомеров **43** и **44** в соотношении 45:55, полученной в катализируемой пятифтористой сурьмой реакции бензоциклобутена **1** с $\text{CF}_2=\text{CF}_2$.

При взаимодействии диэтилбензоциклобутенов **43** и **44** 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 **44**, что приводит после обработки водой к смеси перфторированных 1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена (**45**), 8-фенил-7,8-диэтилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-она (**46**) и 1-(1-оксопропил)-2-(1-фенилпропен-1-ил)бензола (**47**). Из 1,1-изомера **43** образуется перфтор-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-он (**48**).

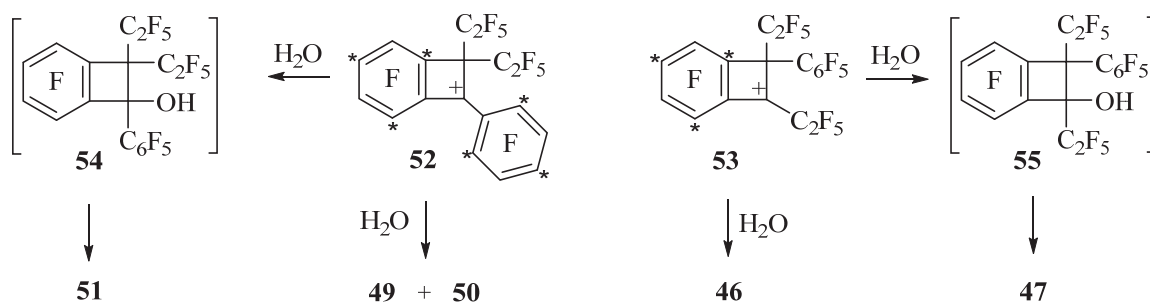
Реакция диэтилбензоциклобутенов **43** и **44** с эквимолярным количеством $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в пятифтористой сурьме (5 моль) приводит к пентафторфенилированию обоих соединений. При этом после обработки реакционной смеси водой из 1,2-изомера **44** получается соединение **45** наряду с незначительным количеством кетонов **46** и **47**, а из 1,1-изомера **43** – перфторированные 7-фенил-8,8-диэтилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**49**), 2-(4-оксоциклогекса-2,5-диенилиден)-1,1-диэтилбензоциклобутен (**50**) и 2-(пент-2-ен-3-ил)бензофенон (**51**).



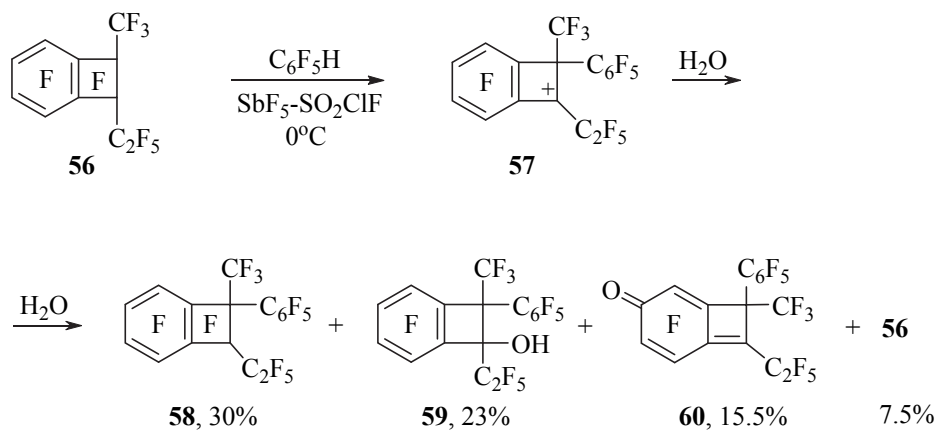
* Выходы соединений **45-47** приведены в расчёте на изомер **44**.

** Выход соединения **45** приведён в расчёте на изомер **44**, а соединений **49-51** – в расчёте на изомер **43**.

Следует отметить, что методом ЯМР ^{19}F в условиях описанной реакции зафиксировано образование перфторированных 1-фенил-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильного (**52**) и 2-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-ильного (**53**) катионов из продуктов пентафторфенилирования диэтилбензоциклобутенов **43** и **44**. Гидролиз соли катиона **52** приводит к кетонам **49** и **50**, а также, по-видимому, к перфтор-1-фенил-2,2-диэтилбензоциклобутен-1-олу (**54**), который претерпевает раскрытие четырёхчленного цикла по типу галоформного распада с образованием бензофенона **51**. В результате гидролиза катиона **53** образуются соединения **46** и **47**, причём последний получается, по-видимому, через промежуточный перфтор-2-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен-1-ол (**55**) таким же путём, как бензофенон **51**.

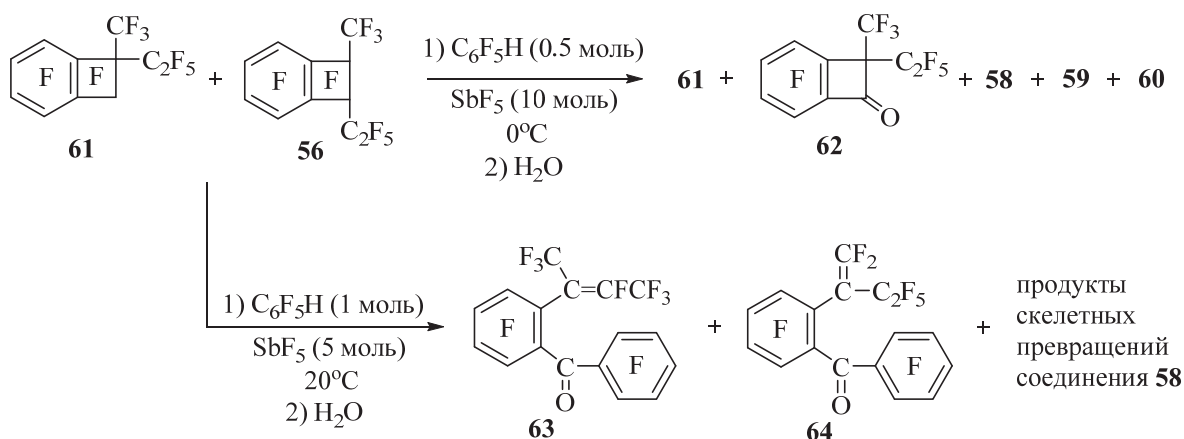


Пентафторфенилирование перфтор-1-метил-2-этилбензоциклобутена (**56**) происходит селективно по положению, в котором находится трифторметильная группа. Так, взаимодействие бензоциклобутена **56** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:10) с добавлением SO_2ClF приводит к образованию соли перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**57**). При гидролизе этой соли образуется смесь, содержащая перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен (**58**), перфтор-2-метил-2-фенил-1-этилбензоциклобутен-1-ол (**59**) и перфтор-8-метил-8-фенил-7-этилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**60**).

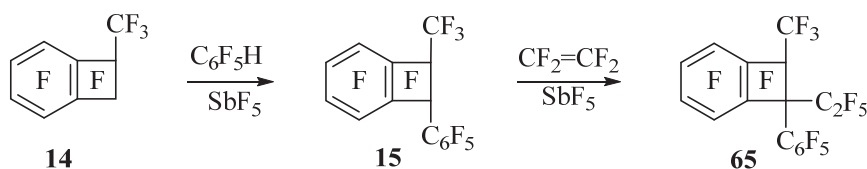


Перфтор-1-метил-1-этилбензоциклобутен (**61**) оказался менее реакционноспособным в реакции с C_6F_5H по сравнению с 1,2-изомером **56** (как и в случае 1,1- и 1,2-диэтилбензоциклобутенов **43** и **44**). Так, при взаимодействии бензоциклобутенов **56** и **61** с недостатком C_6F_5H в среде SbF_5 (0.5:0.5:0.5:10) при $0^\circ C$ в реакцию вступает только 1,2-изомер **56**, что приводит после обработки водой к смеси, содержащей исходный 1,1-изомер **61**, перфтор-2-метил-2-этилбензоциклобутен-1-он (**62**), а также соединения **58-60** – продукты реакции бензоциклобутена **56** с пентафторбензолом.

Взаимодействие бензоциклобутенов **56** и **61** с эквимольным количеством C_6F_5H в среде SbF_5 (0.5:0.5:1:5) при $20^\circ C$ приводит к пентафторфенилированию обоих изомеров, и после обработки водой получается смесь, содержащая перфтор-2-(бут-2-ен-2-ил)бензофенон (**63**) и перфтор-2-(бут-1-ен-2-ил)бензофенон (**64**) наряду с продуктами скелетных превращений соединения **58** (см стр. 37).

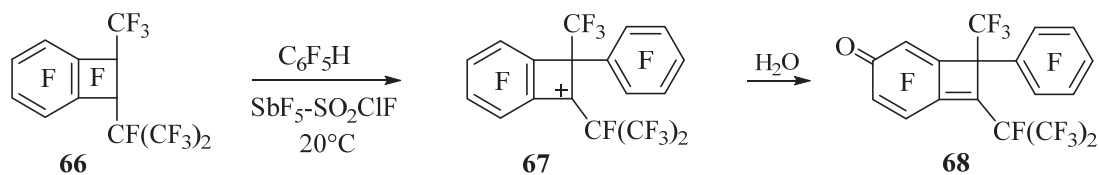


Изомерный соединению **58** перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутен (**65**) получен реакцией метилбензоциклобутена **14** с C_6F_5H , а затем с тетрафторэтиленом в среде SbF_5 .

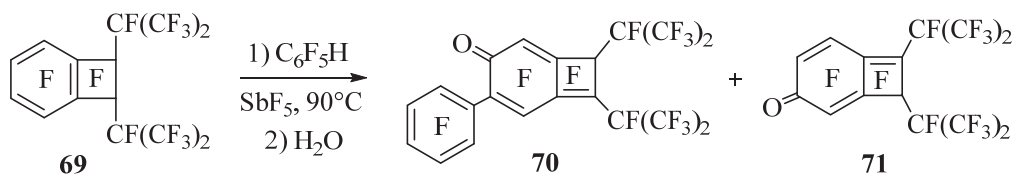


Взаимодействие перфтор-1-метил-2-изопропилбензоциклобутена (**66**) с C_6F_5H в среде SbF_5 (1:1:20) с добавлением SO_2ClF приводит к перфтор-2-метил-1-изопропил-2-фенилбензоциклобутен-1-ильному катиону (**67**), а после обработки реакционной смеси водой – к перфтор-8-метил-8-фенил-7-изопропилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-ону (**68**). Таким образом, в отличие от аналогичного этилбензоциклобутенильного катиона **57** (из которого при гидролизе получают спирт **59** и кетон **60**), в катионе **67** с объёмной перфторизопропильной группой у катионного центра гидролиз идёт только по атому

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



Перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутен (**69**) взаимодействует с C_6F_5H в среде SbF_5 (1:1:7) только при повышении температуры до $90^\circ C$, причём реакция идёт 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 (**70**) наряду с перфтор-7,8-диизопропилбицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-оном (**71**) – продуктом гидролиза перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутен-1-ильного катиона, который образуется из исходного бензоциклобутена **69** в среде SbF_5 (см стр. 41).



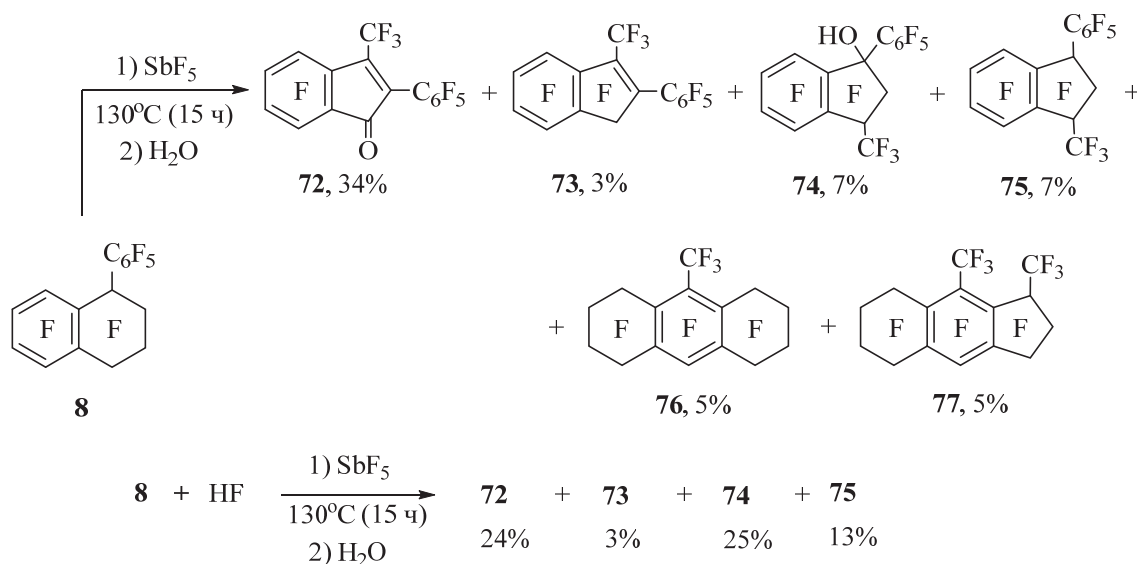
2. Скелетные превращения перфторированных фенил- и алкилфенилбензоциклоалкенов в среде пятифтористой сурьмы

Ранее при изучении реакций перфторбензоциклоалкенов и их гомологов с пятифтористой сурьмой нами были обнаружены катионоидные перегруппировки, приводящие к расширению, сокращению, раскрытию алициклического фрагмента субстрата, и показано, что поведение полифторбензоциклоалкенов в реакциях с пятифтористой сурьмой зависит от размера алициклического фрагмента молекулы, а также от наличия и расположения в нём 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.

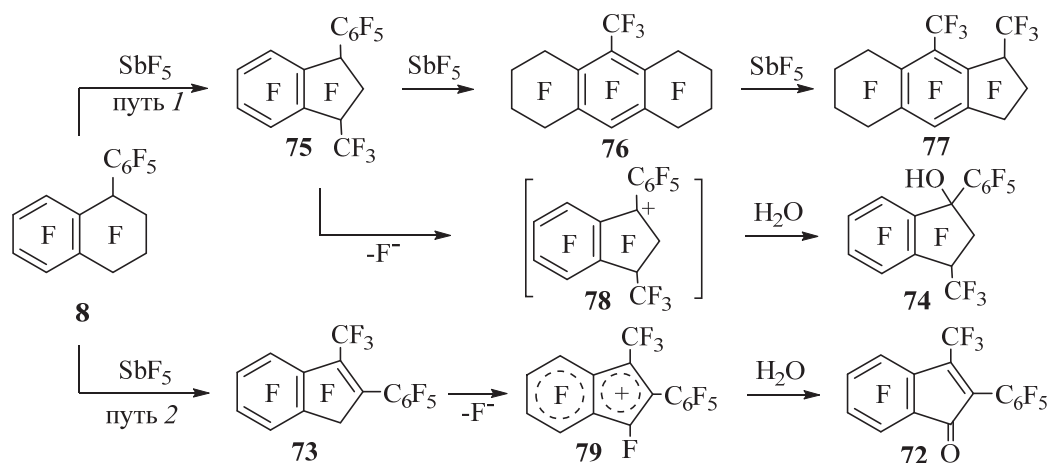
2.1. Сокращение шестичленного алициклического кольца перфтор-1-фенилтетралина в реакции с пятифтористой сурьмой

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 (**72**) наряду с небольшими количествами перфторированных 3-метил-2-фенилиндена (**73**), 3-метил-1-фенилиндан-1-ола (**74**), 1-метил-3-фенилиндана (**75**), 9-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена (**76**) и 1,9-диметил-5,6,7,8-тетрагидро- β -нафтиндана (**77**). 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) с последующей обработкой реакционной массы водой приводит к смеси соединений **72-75** в отсутствие продуктов **76** и **77**. И в том, и в другом случае реакционная смесь содержала непрореагировавший фенилтетралин **8** и спирт **9**.



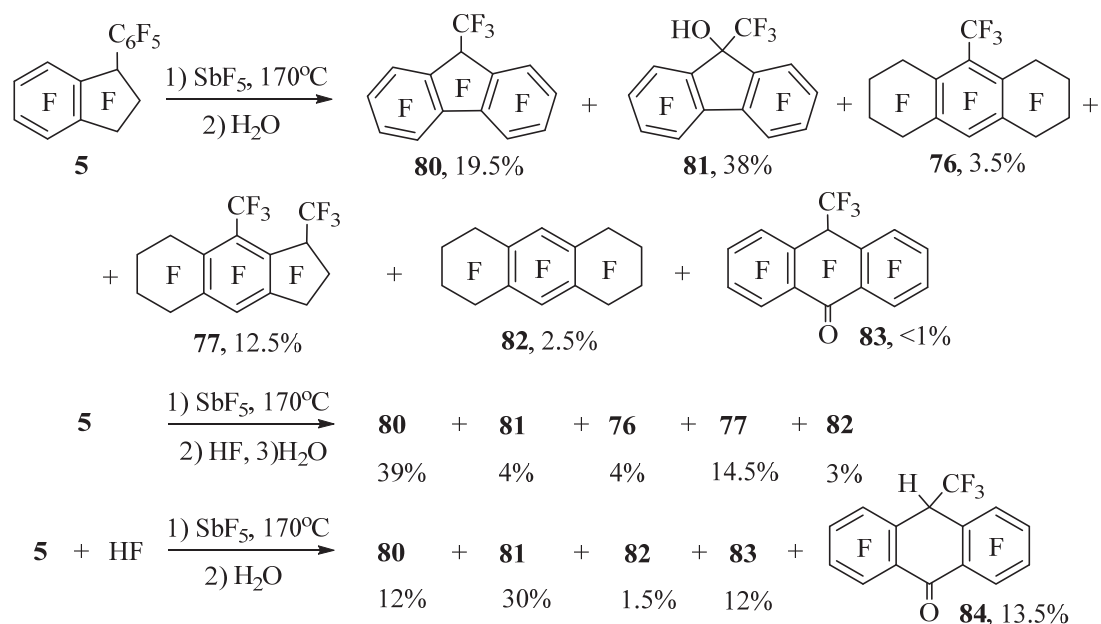
Мы полагаем, что индан **75** и инден **73** образуются из фенилтетралина **8** в результате сокращения шестичленного цикла по двум направлениям, соединение **76** – это продукт превращений индана **75** в условиях реакции (включающих раскрытие пятичленного цикла, рециклизацию с формированием антраценового остова, элиминирование CF_3 -группы и фторирование), а тетрагидронафтиндан **77** получается из соединения **76** в результате сокращения шестичленного цикла. Механизмы образования продуктов реакции фенилтетралина **8** со SbF_5 подробно обсуждаются в диссертации.

Индан **75** и инден **73** в среде SbF_5 дают перфторированные 3-метил-1-фенилиндан-1-ильный (**78**) и 1-метил-2-фенилинденильный (**79**) катионы, гидролиз которых приводит к инданолу **74** и инденону **72** соответственно. Катион **79** генерирован из индивидуального соединения **73** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.

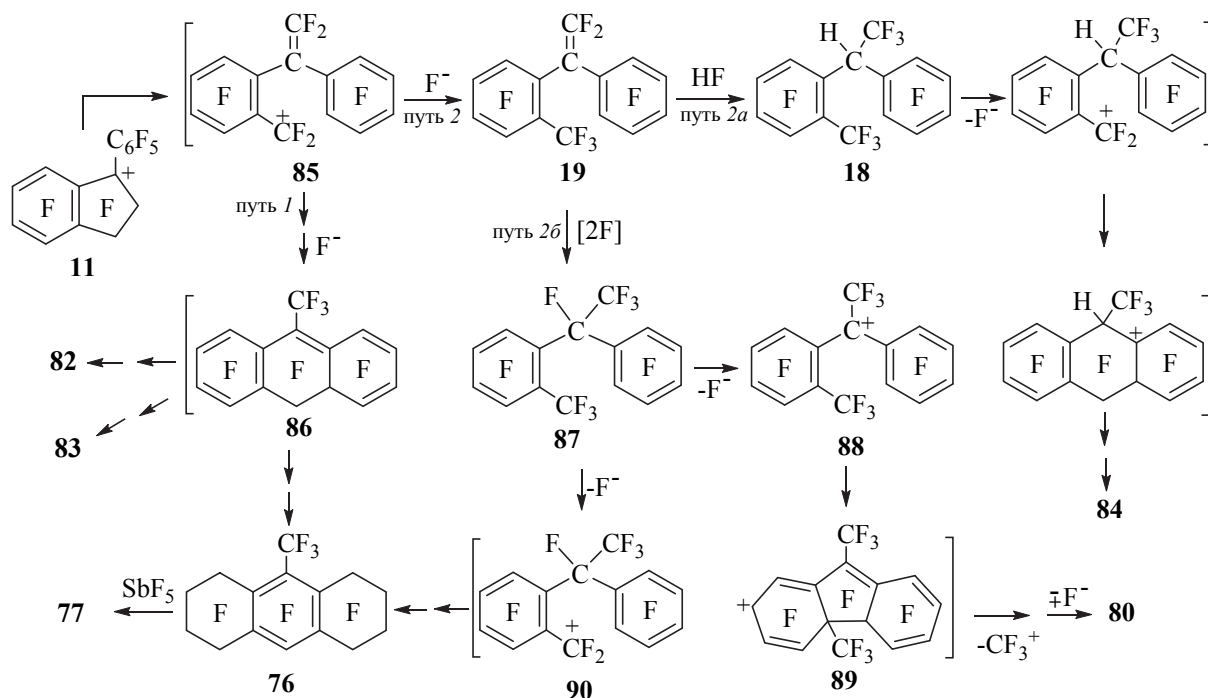


2.2. Перестройка углеродного скелета в перфтор-1-фенилиндане под действием SbF_5

Показано, что под действием SbF_5 фенилиндан **5** претерпевает скелетные превращения, причём в этот процесс вовлекается не только алициклический фрагмент молекулы, но и пentaфторфенильная группа. Так, нагревание соединения **5** со SbF_5 при 170°C с последующей обработкой водой приводит к смеси перфтор-9-метил-9H-флуорена (**80**) и перфтор-9-метилфлуорен-9-ола (**81**) наряду с соединениями **76**, **77** и небольшими количествами перфторированных 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена (**82**) и 10-метилантрацен-9(10H)-она (**83**). При обработке реакционной смеси сначала безводным HF, затем водой получаются соединения **76**, **77**, **80-82**, причём количество флуорена **80** возрастает, а спирта **81** – уменьшается. Нагревание при 170°C раствора фенилиндана **5** и HF в пятифтористой сурьме (полученного из индана **4** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в SbF_5) с последующей обработкой водой приводит к образованию соединений **80-83** и 10-трифторметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октафторантрацен-9(10H)-она (**84**).



Возможные пути образования продуктов реакции фенилндана **5** со SbF_5 представлены на схеме ниже. Индан **5** в среде SbF_5 даёт инданильный катион **11**, который изомеризуется с раскрытием пятичленного цикла в бензильный катион **85**. Внутримолекулярная атака бензильным атомом углерода по *орто*-положению пentaфторфенильной группы с последующим присоединением аниона фтора приводит к ди гидроантрацену **86** (путь 1), а его дальнейшие превращения дают производные антрацена **76**, **82**, **83**.



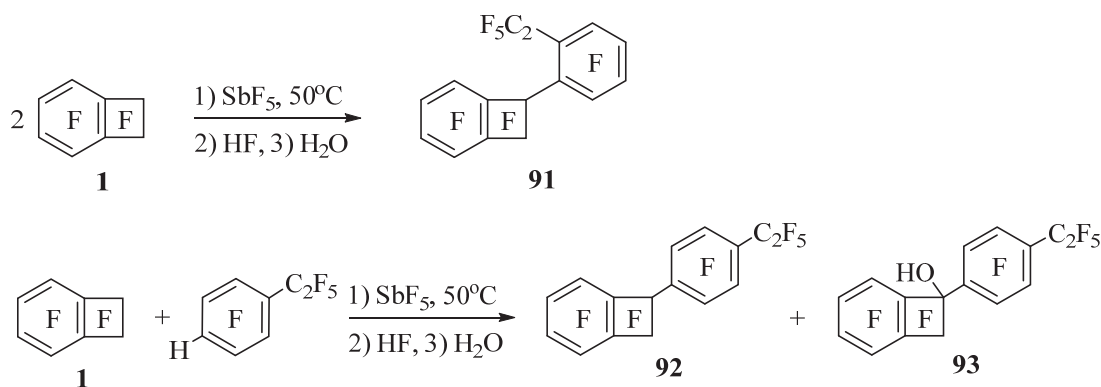
Образование флуорена **80** может быть представлено по пути 2. Бензильный катион **85** присоединяет анион фтора, при этом получается соединение **19**, которое фторируется (путь 2б) с образованием диарилэтана **87** и затем даёт диарилэтильный катион **88**. Циклизация последнего с формированием флуоренового остова происходит, по-видимому, в результате атаки тетрафторбензольного кольца положительно заряженным *орто*-атомом углерода пentaфторфенильной группы и приводит сначала к катиону **89**, а после элиминирования CF_3^+ и изомеризации – к флуорену **80**. Отметим, что наряду с основным направлением превращения диарилэтана **87** во флуорен **80** нельзя исключить возможность циклизации этого соединения с формированием скелета антрацена в результате внутримолекулярной атаки пentaфторфенильной группы катионным центром бензильного катиона **90**.

Если в реакционной системе присутствует фтористый водород, то, по-видимому, имеет место электрофильное присоединение его по двойной связи соединения **19** с образованием диарилалкана **18** (путь 2а), который в условиях реакции циклизуется, давая в конечном итоге антраценон **84**.

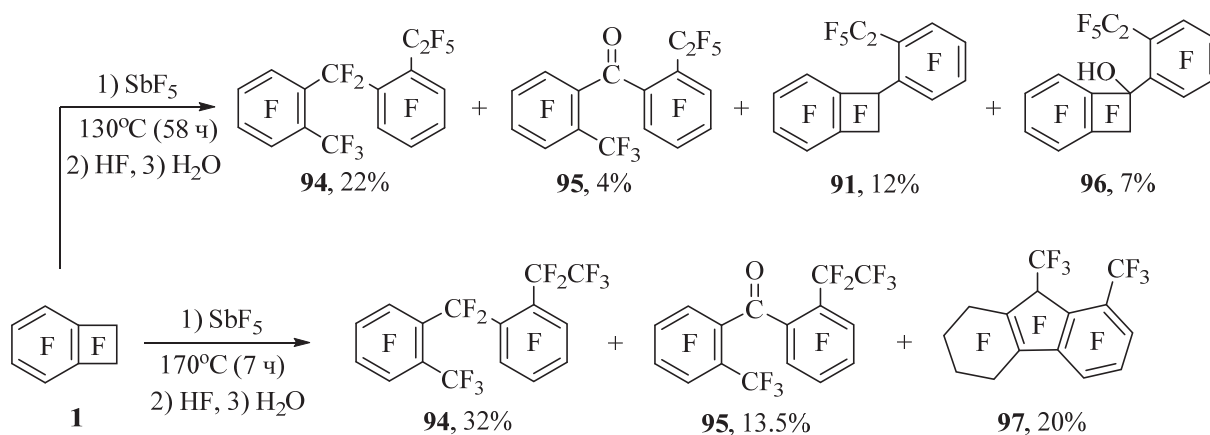
2.3. Катионоидные перегруппировки в реакциях перфтор-1-арилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой

В отличие от фенилтетралина **8** и фенилиндана **5**, 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 четырёхчленного цикла субстрата. Речь идёт о перфторированных 1-(2-этилфенил)бензоциклобутене (**91**) и 1-(4-этилфенил)бензоциклобутене (**92**).

Соединение **91**, как было показано нами ранее, образуется в результате димеризации бензоциклобутена **1** в среде SbF_5 при 50°C . Изомер **92** получен наряду с перфтор-1-(4-этилфенил)бензоциклобутен-1-олом (**93**) при взаимодействии бензоциклобутена **1** с 1,2,4,5-тетрафтор-3-(пентафторэтил)бензолом в среде SbF_5 при 50°C с последующей обработкой реакционной смеси безводным HF , затем водой.

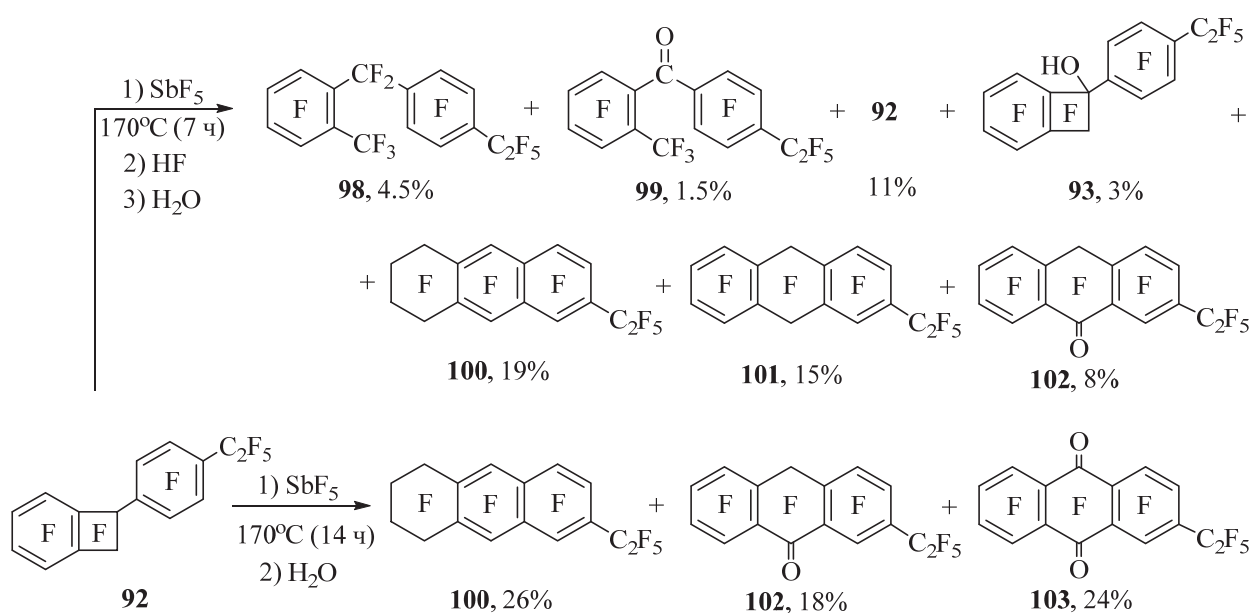


Длительное нагревание бензоциклобутена **1** с пятифтористой сурьмой при 130°C приводит (после обработки безводным HF , затем водой) к перфтор-2-метил-2'-этилдифенилметану (**94**) наряду с перфтор-2-метил-2'-этилбензофеноном (**95**). Смесь содержит также бензоциклобутен **91** и перфтор-1-(2-этилфенил)бензоциклобутен-1-ол (**96**).



Очевидно, что соединения **94** и **95** – это продукты раскрытия четырёхчленного цикла бензоциклобутена **91**. При повышении температуры реакции до 170°C (7 ч) после аналогичной обработки получают соединения **94** и **95** в отсутствие **91** и **96**, а также перфтор-8,9-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-9*H*-флуорен (**97**). При увеличении времени проведения реакции выход флуорена **97** увеличивается, а соединений **94** и **95** – падает.

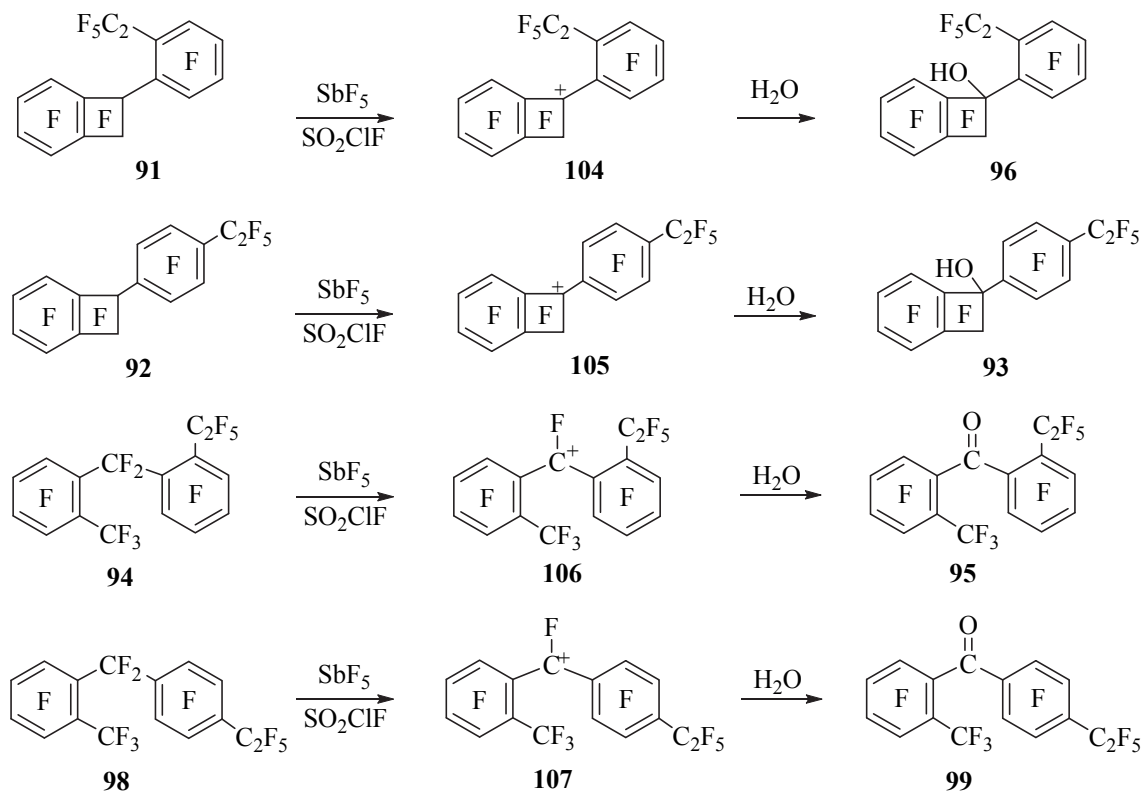
В отличие от бензоциклобутена **91**, его изомер **92** не изменяет углеродный скелет под действием SbF₅ при 130°C, а при 170°C (7 ч), после обработки безводным HF, затем водой, даёт смесь перфтор-2-метил-4'-этилдифенилметана (**98**) и перфтор-2-метил-4'-этилбензофенона (**99**) – продуктов раскрытия четырёхчленного цикла субстрата, наряду с перфтор-6-этил-1,2,3,4-тетрагидроантраценом (**100**), перфтор-2-этил-9,10-дигидроантраценом (**101**) и перфтор-2-этилантрацен-9(10*H*)-оном (**102**). Реакционная смесь содержит также исходный бензоциклобутен **92** и небольшое количество спирта **93**. Увеличение времени проведения процесса (14 ч) приводит (после обработки водой) к образованию продуктов **100**, **102** и перфтор-2-этил-9,10-антрахинона (**103**) в отсутствие исходного бензоциклобутена **92** и соединений **98**, **99**. При дальнейшем увеличении выдержки выход тетрагидроантрацена **100** возрастает, а продуктов **102**, **103** – падает.



Предполагаемые механизмы раскрытия четырёхчленного цикла в бензоциклобутенах **91**, **92** и циклизации промежуточных диарилметанов **94**, **98** с образованием производных флуорена и антрацена подробно обсуждаются в диссертации.

Показано, что при растворении арилбензоциклобутенов **91** и **92** в избытке SbF₅ (>10 молей SbF₅ на 1 моль субстрата) с добавлением SO₂ClF образуются устойчивые перфторированные 1-(2-этилфенил)бензоциклобутен-1-ильный (**104**) и 1-(4-этил-

фенил)бензоциклобутен-1-ильный (**105**) катионы, а из диарилметанов **94** и **98** в аналогичных условиях генерированы перфторированные 2-метил-2'-этилдифенилметильный (**106**) и 2-метил-4'-этилдифенилметильный (**107**) катионы. Гидролиз солей катионов **104** и **105** приводит к соответствующим спиртам **96** и **93**, а катионов **106** и **107** – к кетонам **95** и **99** соответственно.

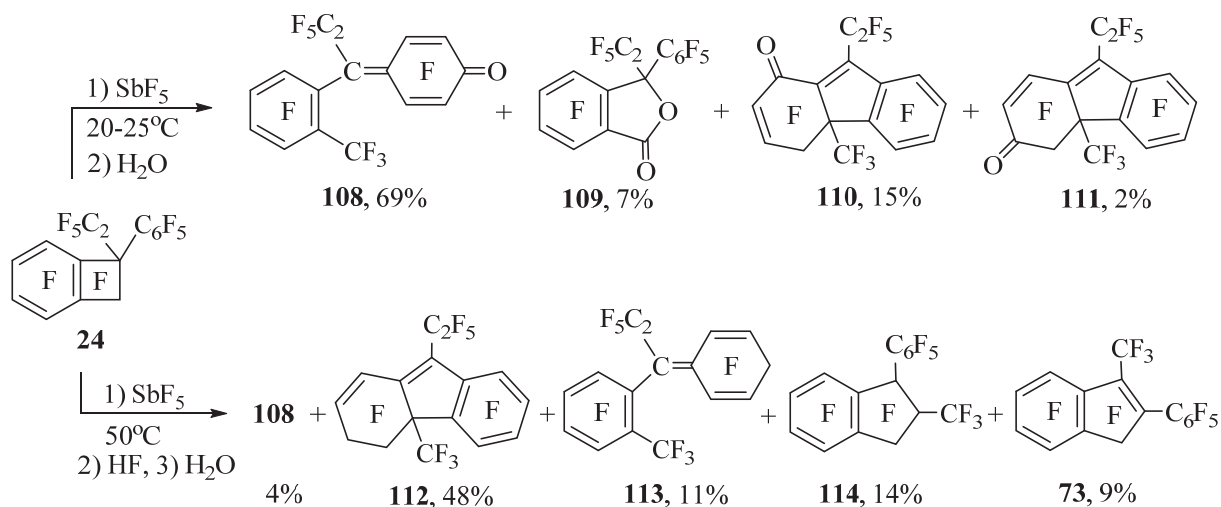


2.4. Образование производных флуорена и антрацена в реакциях перфторированных 1,1- и 1,2-алкилфенилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой

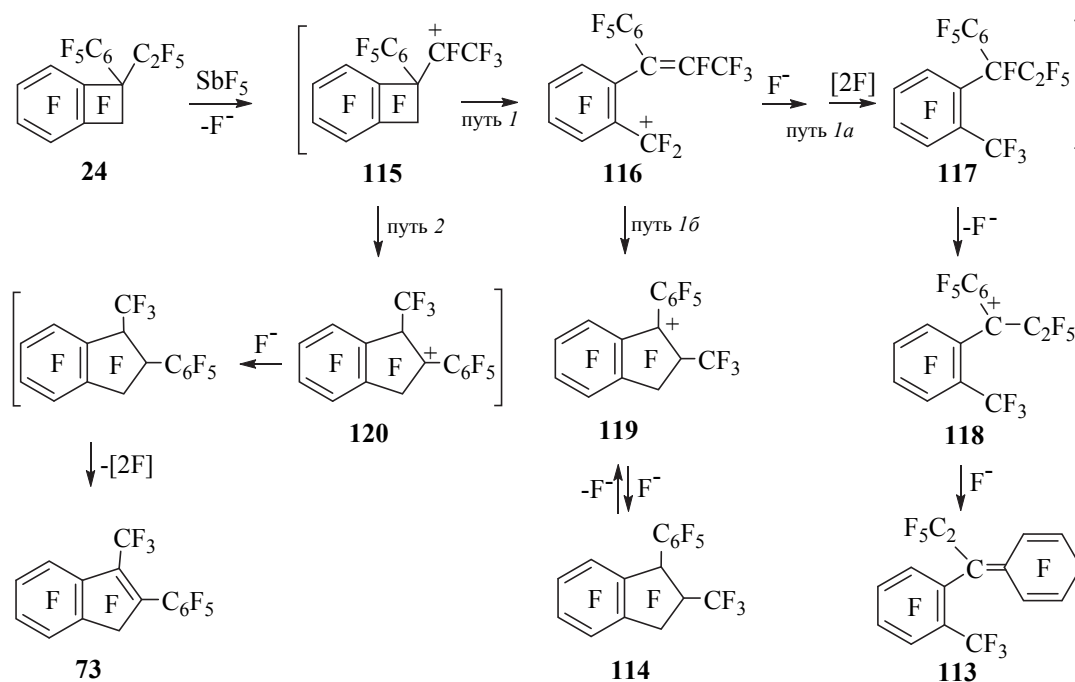
Длительное выдерживание бензоциклобутена **24** в избытке SbF_5 при 20-25°C приводит к раскрытию четырёхчленного цикла субстрата с образованием (после обработки реакционной массы водой) перфтор-4-[1-(2-метилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (**108**) в качестве основного продукта. Реакционная смесь содержит также перфтор-3-фенил-3-этилфталид (**109**), перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидрофлуорен-1-он (**110**) и небольшое количество перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидрофлуорен-3-она (**111**).

При повышении температуры реакции до 50°C, в основном, образуется перфтор-4а-метил-9-этил-4,4а-дигидро-3*H*-флуорен (**112**) наряду с перфтор-1-[1-(циклогекса-2,5-диенилиден)пропил]-2-метилбензолом (**113**) и незначительным количеством соединения **108**. Кроме того, при этой температуре получают также продукты расширения четырёхчленного цикла в пятичленный – перфтор-2-метил-1-фенилдан (**114**) и инден **73**. В этом

случае реакционная смесь обрабатывалась сначала безводным фтористым водородом, затем водой.



Раскрытие четырёхчленного цикла в бензоциклобутене **24** происходит, по-видимому, с участием бензоциклобутенилэтильного катиона **115**, который изомеризуется в бензильный ион **116** по пути *1*. Присоединение к последнему аниона фтора с последующим фторированием двойной связи (путь *1a*) даёт диарилалкан **117**, а из него в среде SbF_5 генерируется перфтор-1-(2-метилфенил)-1-фенилпроп-1-ильный катион (**118**) (образование этого катиона в процессе реакции бензоциклобутена **24** со SbF_5 при 20-25°C зафиксировано методом ЯМР¹⁹F).



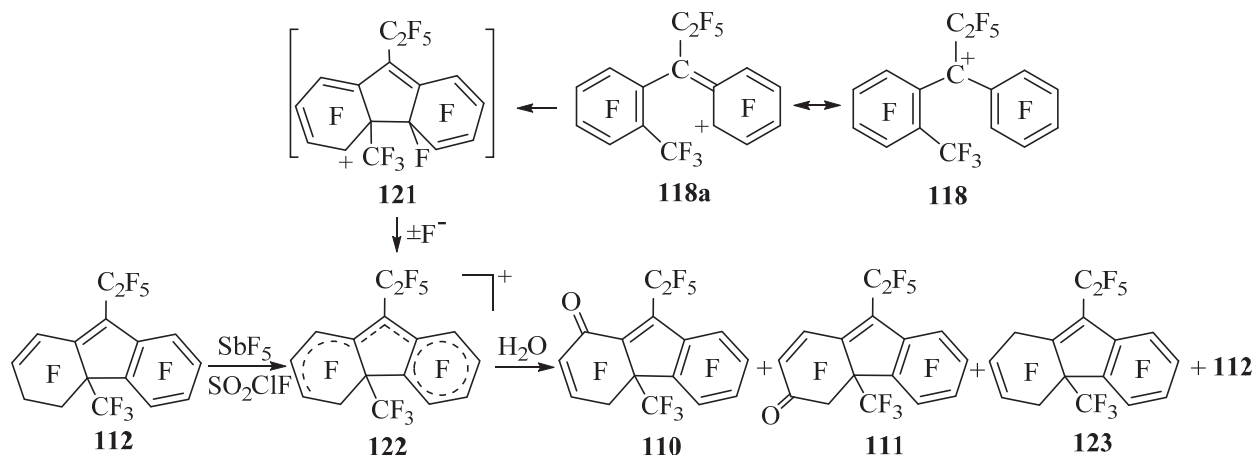
Катион **116** может также претерпевать внутримолекулярную циклизацию по пути *1b* с образованием устойчивого перфтор-2-метил-1-фенилдан-1-ильного катиона (**119**).

Присоединение аниона фтора к катионам **118** и **119** приводит к соединениям **113** и **114**. Катион **119** генерирован из индивидуального индана **114** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$.

Рассмотренные пути раскрытия и расширения четырёхчленного цикла бензоциклобутена **24** аналогичны предложенным нами ранее для скелетных превращений перфтор-1-алкилбензоциклобутенов, тогда как расширение четырёхчленного цикла в пятичленный с образованием индена **73**, очевидно, происходит по другому пути. Можно полагать, что в результате внутримолекулярной атаки катионным центром тетрафторбензольного кольца катиона **115** (путь 2) образуется 2-фенилindан-2-ильный катион **120**, а после присоединения аниона фтора – перфтор-1-метил-2-фенилindан. Дефторирование последнего приводит к индену **73**.

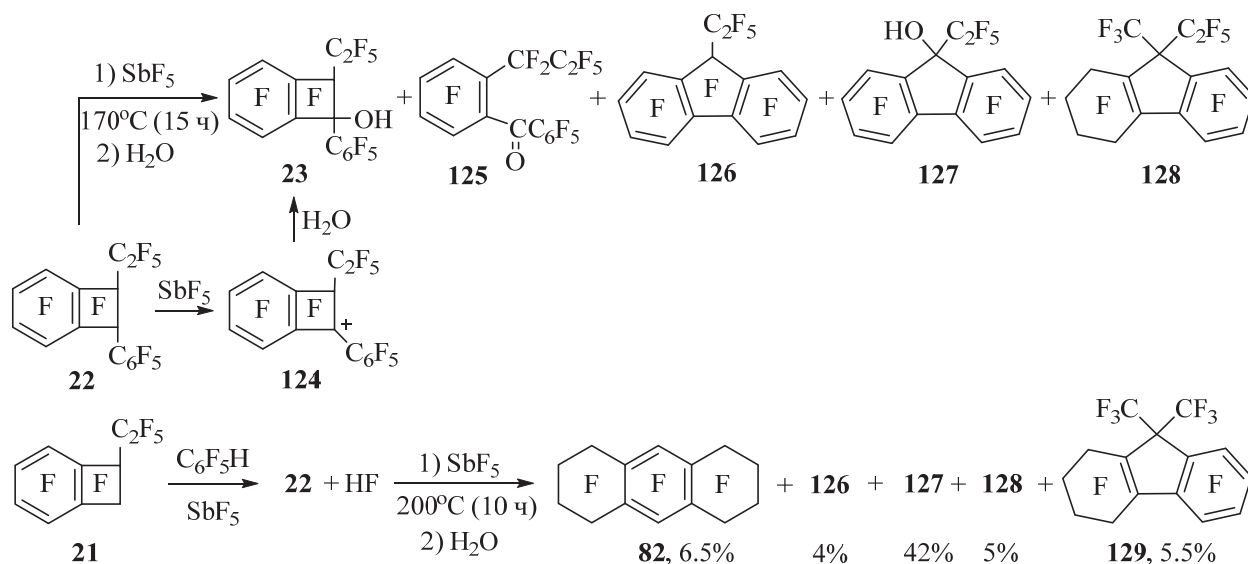
Производные флуорена в реакции бензоциклобутена **24** с пятифтористой сурьмой, по-видимому, являются продуктами скелетных превращений в среде SbF_5 диарилалкильного катиона **118**. Можно представить, что циклизация этого катиона происходит в результате атаки тетрафторбензольного кольца положительно заряженным *орто*-атомом углерода пентафторфенильной группы (резонансная структура **118a**), приводящей к флуоренильному катиону **121**. Подобный механизм циклизации диарилалкильных катионов с формированием флуоренового остова уже рассматривался для промежуточного катиона **88** (стр. 17). Ион **121** изомеризуется путём присоединения-отщепления аниона фтора в перфтор-9-этил-4а-метил-4,4а-дигидро-3*H*-флуорен-3-ильный катион (**122**).

Катион **122** генерирован нами из индивидуального соединения **112** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$. Обработка водой раствора соли катиона **122** приводит к кетонам **110** и **111** (85:15) наряду с небольшим количеством предшественника **112** и его изомера **123** (60:40).

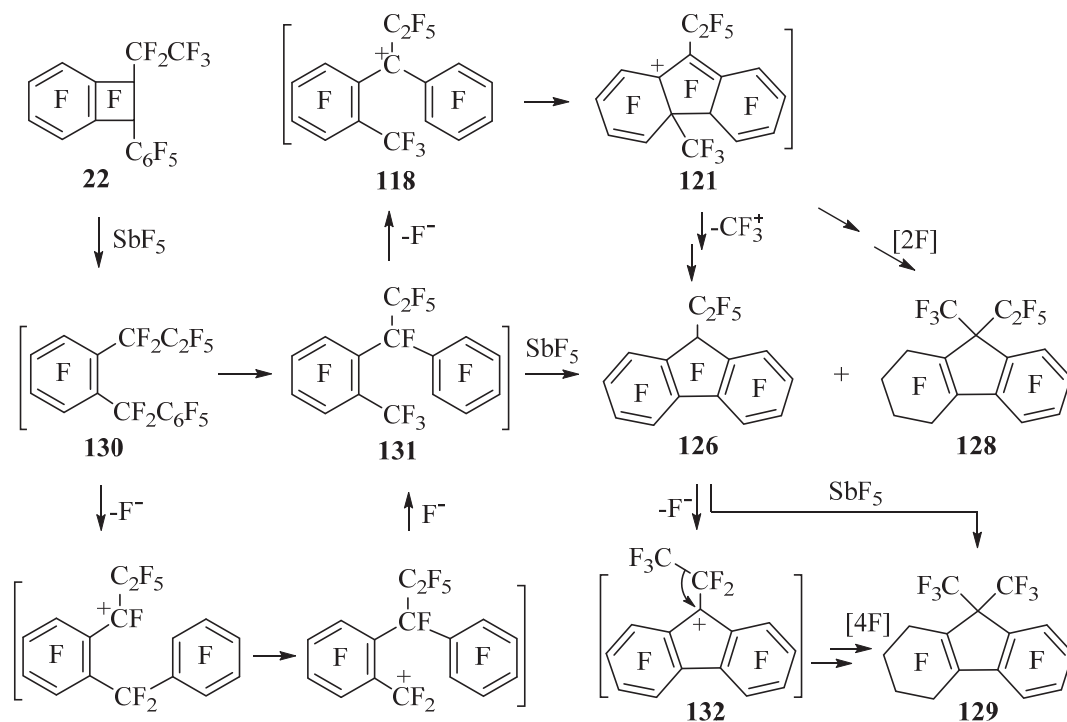


В отличие от 1,1-изомера **24**, который даёт продукты скелетных превращений под действием SbF_5 уже при комнатной температуре, 1,2-фенилэтилбензоциклобутен **22**

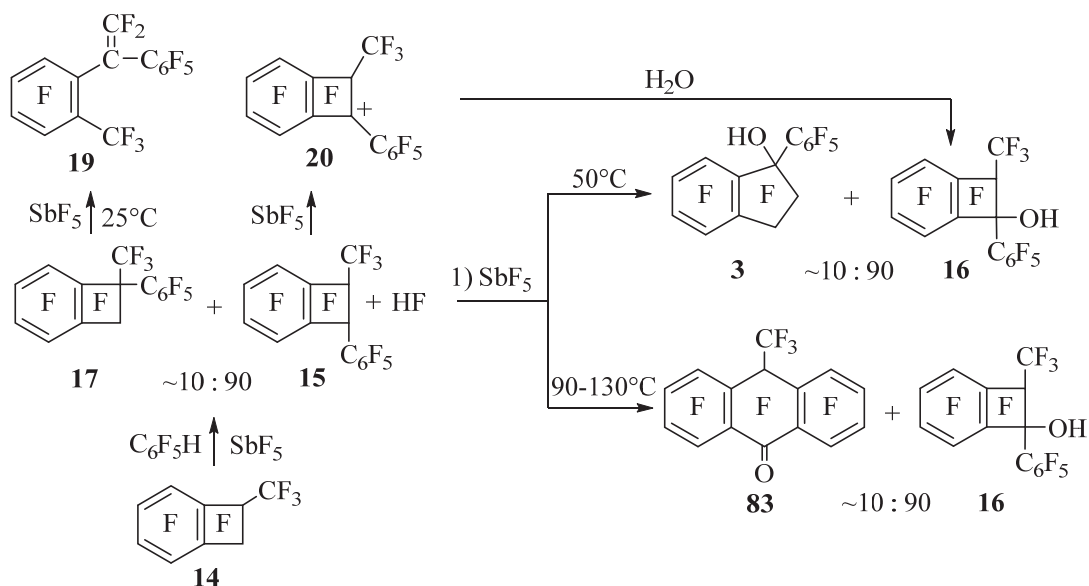
реагирует с пятифтористой сурьмой только при 170°C. При этом после обработки реакционной массы водой примерно половина исходного соединения возвращается в виде спирта **23** – продукта гидролиза перфтор-1-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**124**), который образуется из соединения **22** в среде SbF_5 . Кроме спирта **23** реакционная смесь содержит перфтор-2-пропилбензофенон (**125**) наряду с перфтор-9-этил-9*H*-флуореном (**126**), перфтор-9-этилфлуорен-9-олом (**127**) и перфтор-9-метил-9-этил-1,2,3,4-тетрагидро-9*H*-флуореном (**128**). Взаимодействие бензоциклобутена **22** (полученного в смеси с HF из этилбензоциклобутена **21** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$) с пятифтористой сурьмой при 200°C приводит к полному превращению исходного соединения **22** с образованием флуоренола **127** в качестве основного продукта наряду с соединениями **82**, **126**, **128** и перфтор-9,9-диметил-1,2,3,4-тетрагидро-9*H*-флуореном (**129**).



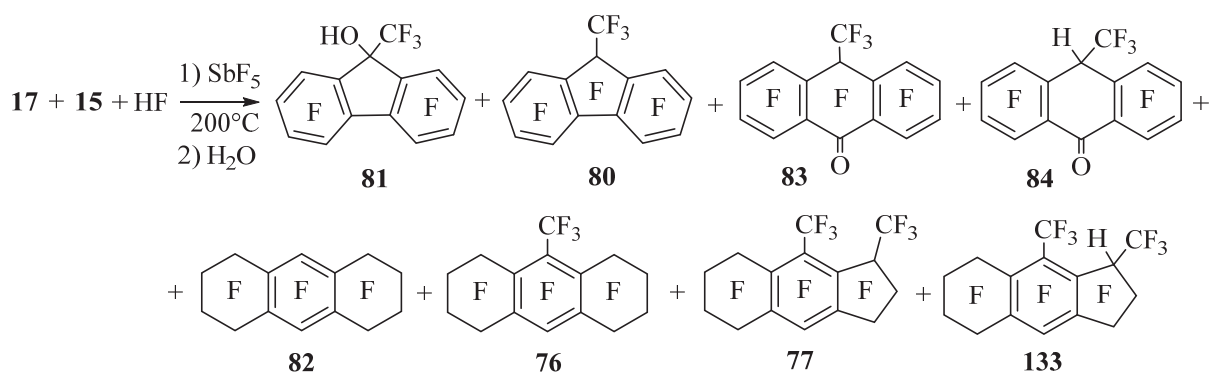
Раскрытие четырёхчленного цикла в бензоциклобутене **22** может быть представлено аналогично тому, как это происходит в 1,1-изомере **24** (стр. 22) и приводит к перфтор-2-пропилдифенилметану (**130**), который, по-видимому, изомеризуется в соединение **131**, как показано на схеме ниже. Это соединение в среде SbF_5 даёт катион **118**, а он, в свою очередь, циклизуется с образованием флуоренильного катиона **121** (стр. 22). Элиминирование CF_3^+ из этого катиона с последующей изомеризацией приводит к флуорену **126**, а перемещение CF_3 -группы путём последовательных 1,2-сдвигов и фторирование – к тетрагидрофлуорену **128**. Соединение **129** образуется из этилфлуорена **126** в условиях реакции в результате 1,2-сдвига CF_3 -группы в промежуточном флуоренильном катионе **132** с последующим фторированием.



При изучении реакции 1-метилбензоциклобутена **14** с пентафторбензолом в присутствии SbF_5 при 25°C , приводящей к смеси метилфенилбензоциклобутенов **15** и **17**, было обнаружено, что 1,1-изомер **17** уже в этих условиях частично изомеризуется в стирол **19** (стр. 7). При взаимодействии соединений **15** и **17** (полученных в смеси с HF из метилбензоциклобутена **14** 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 **17** образуется фенилинданол **3**, а при $90\text{-}130^\circ\text{C}$ – антраценон **83**. Изомер **15** в этих условиях не изменяет углеродный скелет, из него в среде SbF_5 образуется фенилбензоциклобутенильный катион **20** (стр. 8), а после гидролиза – спирт **16**.



При взаимодействии смеси соединений **15** и **17**, полученной как указано выше, с пятифтористой сурьмой при 170°C изомер **15** реагирует лишь частично, а при 200°C полностью превращается в смесь, содержащую флуоренол **81** в качестве основного продукта наряду с соединениями **76**, **77**, **80**, **82**, **84** и 1-Н-перфтор-1,9-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-β-нафтинданом (**133**).

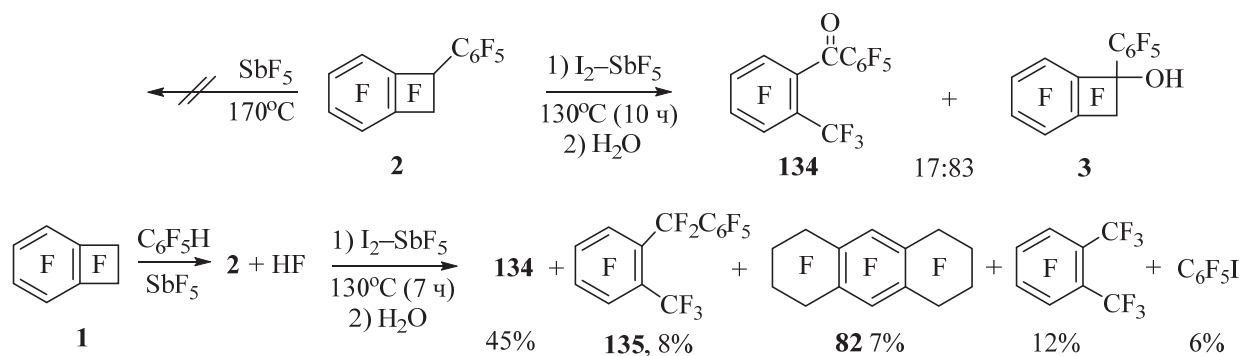


Предполагаемые механизмы образования производных флуорена и антрацена в реакции бензоциклобутенов **15** и **17** с пятифтористой сурьмой подробно обсуждаются в диссертации.

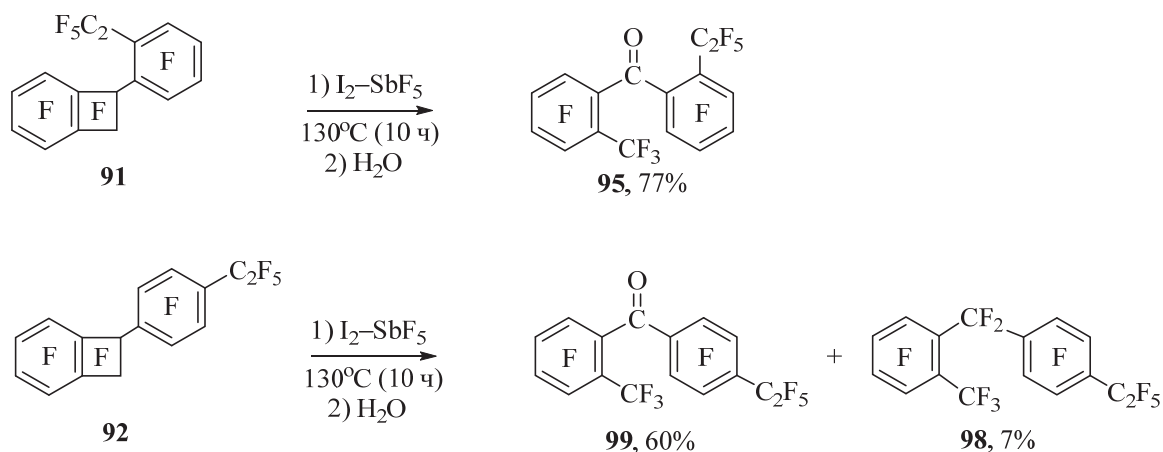
2.5. Раскрытие четырёхчленного цикла перфторированных 1-арилбензоциклобутенов и 1-алкил-2-фенилбензоциклобутенов в системе I₂-SbF₅

Как уже отмечалось, фенилбензоциклобутен **2** под действием SbF₅ при 170°C не претерпевает скелетных превращений. Однако проведение реакции в системе I₂-SbF₅ (2:I₂:SbF₅=1:1:14) уже при 130°C приводит к раскрытию четырёхчленного цикла субстрата с образованием (после обработки реакционной смеси водой) перфтор-2-метилбензофенона (**134**). 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 SbF₅ в присутствии HF (1:0.5:7:1) происходит полное превращение субстрата, при этом наряду с продуктами раскрытия четырёхчленного цикла – бензофеноном **134** и перфтор-2-метилдифенилметаном (**135**), образуются соединения **82**, перфтор-орто-ксилол и пентафторидбензол.



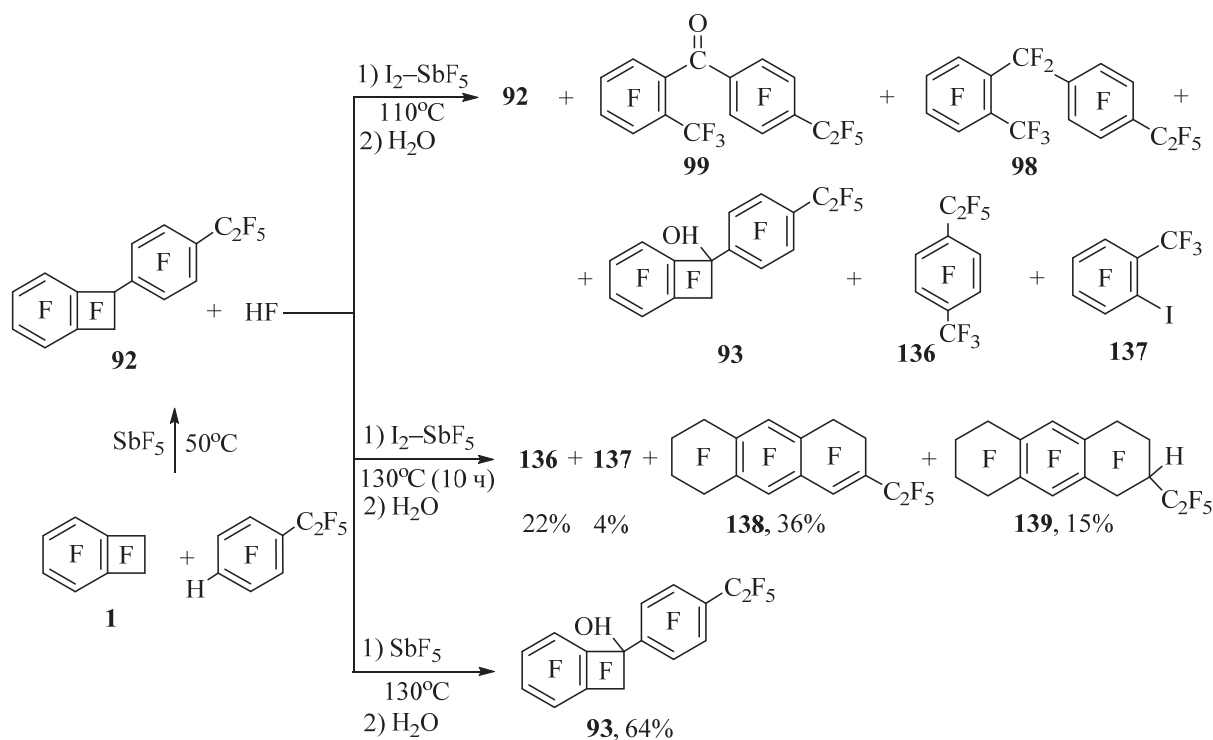
Взаимодействие 2-этилфенилбензоциклобутена **91** с иодом в среде SbF_5 (1:1:14) при 130°C с последующей обработкой водой приводит к бензофенону **95**, а в аналогичной реакции изомерного 4-этилфенилбензоциклобутена **92** образуется бензофенон **99** наряду с небольшим количеством перфторированного соединения **98**.



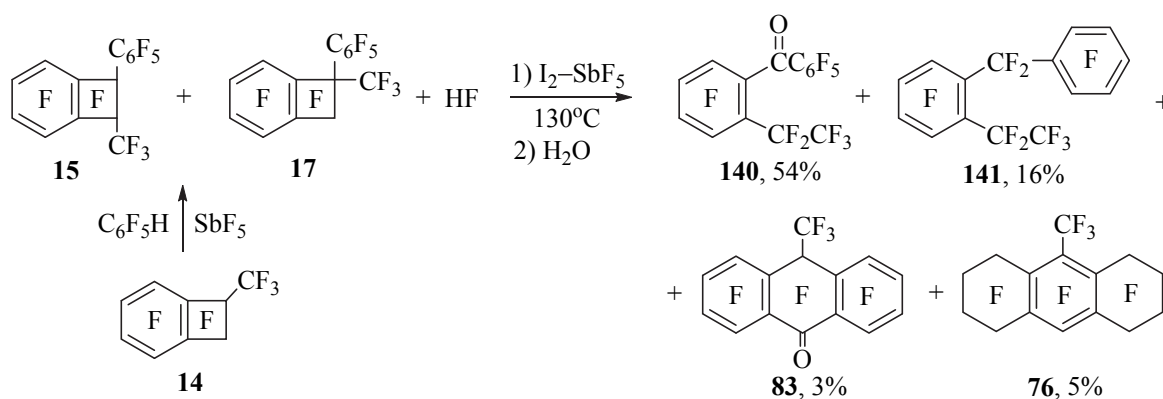
Напомним, что в отсутствие I_2 бензоциклобутены **2** и **92** в среде SbF_5 при 130°C не дают продуктов раскрытия четырёхчленного цикла, а соединение **91** частично превращается в бензофенон **95** лишь при значительном увеличении времени реакции (стр. 18-19).

В присутствии HF бензоциклобутен **92** 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 1,2,4,5-тетрафтор-3-(пentaфторэтил)бензолом) под действием I_2 в SbF_5 после гидролиза образуется смесь, содержащая продукты **98** и **99** наряду с исходным соединением **92** и спиртом **93**, а также небольшое количество перфтор-1-метил-4-этилбензола (**136**) и 2-иодперфтортолуола (**137**). Повышение температуры до 130°C приводит к образованию перфтор-2-этил-3,4,5,6,7,8-гексагидроантрацена (**138**) и 2-Н-перфтор-2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацена (**139**) с преобладанием первого, а также соединений **136** и **137**. В отдельном опыте показано, что в отсутствие I_2 реакция в

этих условиях не идёт, и после обработки реакционной смеси водой исходное соединение **92** переходит в спирт **93**.

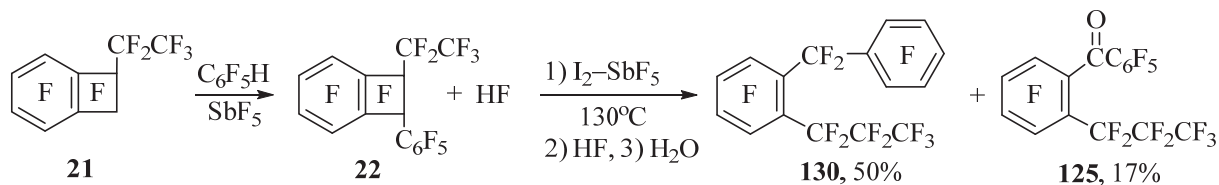


При взаимодействии смеси изомерных метилфенилбензоциклобутенов **15**, **17** и HF (полученной из метилбензоциклобутена **14** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5) с иодом в SbF_5 ($\text{15:17:HF:I}_2\text{:SbF}_5=0.89:0.11:1:0.5:7$) при 130°C с последующим гидролизом реакционной массы из 1,2-изомера **15** образуется перфтор-2-этилбензофенон (**140**) наряду с перфтор-2-этилдифенилметаном (**141**), а из 1,1-изомера **17** – антраценон **83** и октагидроантрацен **76**. Напомним, что проведение этой реакции без добавления иода не приводит к скелетным превращениям в 1,2-изомере **15**, а из 1,1-изомера **17** образуется только соединение **83** (стр. 24).

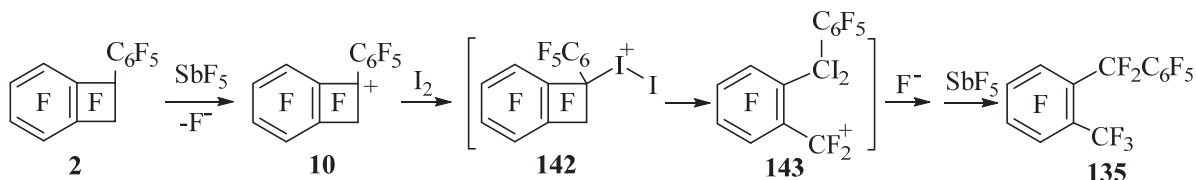


1-Фенил-2-этилбензоциклобутен **22** (полученный в смеси с HF из этилбензоциклобутена **21** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5) в системе $\text{I}_2\text{-SbF}_5$ ($\text{22:HF:I}_2\text{:SbF}_5=1:1:0.5:7$) при 130°C даёт (после обработки реакционной смеси безводным HF, затем водой) диарилметан **130**

наряду с бензофеноном **125**. В аналогичной реакции в отсутствие I_2 соединение **22** претерпевает скелетные превращения только в более жёстких условиях (стр. 23).

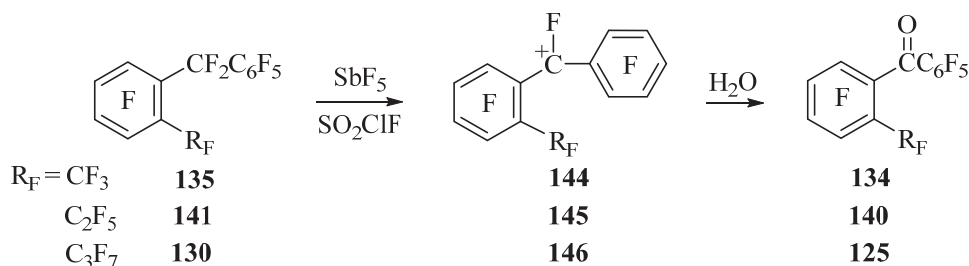


Механизм раскрытия четырёхчленного цикла бензоциклобутенов **2**, **15**, **22**, **91** и **92** в системе I_2 - SbF_5 рассмотрим на примере фенилбензоциклобутена **2**. Можно предположить, что раскрытие происходит с участием молекулы I_2 (несмотря на то, что в пятифтористой сурьме иод, в основном, находится в форме I_2^+). Как уже отмечалось (стр. 7), бензоциклобутен **2** в среде SbF_5 превращается в бензоциклобутен-1-ильный катион **10**. Этот ион присоединяет молекулу I_2 с образованием катиона **142**, который изомеризуется с раскрытием цикла в бензильный катион **143**. Присоединение к последнему аниона фтора с последующим замещением атомов иода на фтор под действием SbF_5 приводит к продукту реакции **135**. Катион **142** можно рассматривать в качестве гетероатомного аналога бензоциклобутенилалкильного катиона **115**, для которого аналогичный путь раскрытия обсуждался на стр. 22.



Тот факт, что в присутствии HF взаимодействие бензоциклобутенов **2** и **92** с I_2 - SbF_5 протекает легче, по-видимому, может быть объяснён повышением концентрации I_2 и понижением концентрации I_2^+ в системе при добавлении в неё HF .

Из соединений **135**, **141** и **130** в системе SbF_5 - SO_2ClF генерированы перфтор-2-метилдифенилметильный (**144**), перфтор-2-этилдифенилметильный (**145**) и перфтор-2-пропилдифенилметильный (**146**) катионы соответственно. Гидролиз солей этих катионов приводит к кетонам **134**, **140** и **125**.



2.6. Взаимодействие перфторбензоциклобутена и перфторалкилбензоциклобутенов с I_2 , Br_2 и HF в среде SbF_5

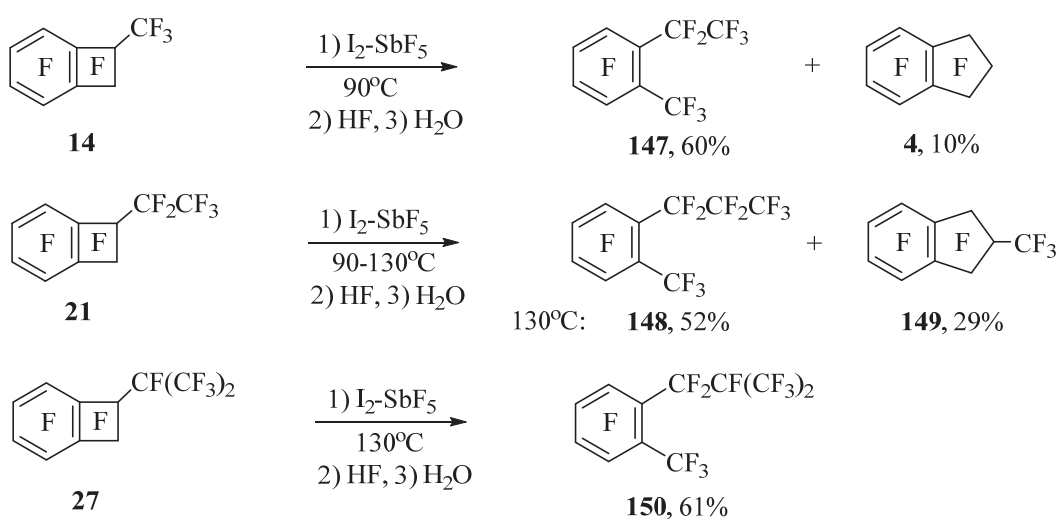
2.6.1. Реакции с I_2 - SbF_5

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

Так, взаимодействие 1-метилбензоциклобутена **14** с I_2 в среде SbF_5 (1:1:7) при $90^\circ C$ приводит к образованию перфтор-1-метил-2-этилбензола (**147**) наряду с небольшим количеством индана **4**. Известно, что в отсутствие I_2 соединение **14** в этих условиях полностью превращается в индан **4**.

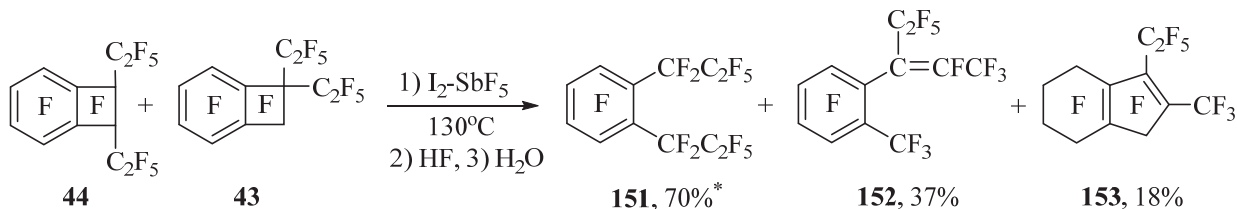
1-Этилбензоциклобутен **21** с I_2 - SbF_5 (1:1:7) при $90^\circ C$ даёт перфтор-1-метил-2-пропилбензол (**148**) наряду с перфтор-2-метилинданом (**149**), однако для увеличения степени превращения исходного соединения необходимо значительное увеличение выдержки по сравнению с аналогичной реакцией метилбензоциклобутена **14** или повышение температуры до $130^\circ C$, в последнем случае возрастает и содержание индана **149** в реакционной смеси. Как было показано нами ранее, индан **149** образуется в качестве основного продукта в реакции бензоциклобутена **21** со SbF_5 при $130^\circ C$.

Нагревание 1-изопропилбензоциклобутена **27** с I_2 в среде SbF_5 (1:0.5:9) при $130^\circ C$ приводит к перфтор-1-изобутил-2-метилбензолу (**150**). Известно, что в отсутствие I_2 соединение **27** не реагирует со SbF_5 при $130^\circ C$.

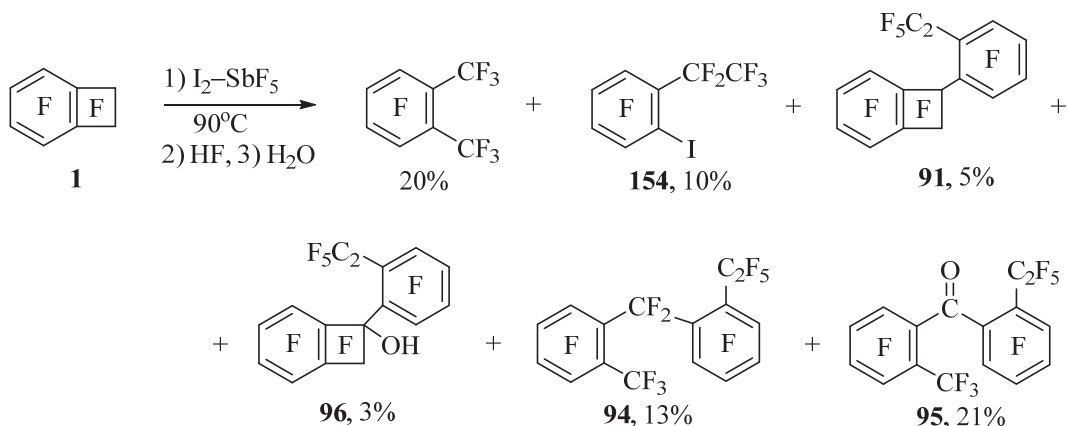


При взаимодействии смеси диэтилбензоциклобутенов **44** и **43** с I_2 в SbF_5 (0.52:0.48:0.5:9) при $130^\circ C$ 1,2-изомер **44** превращается в перфтор-1,2-дипропилбензол (**151**), а из 1,1-изомера **43** образуются перфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)бензол (**152**) и

перфтор-2-метил-3-этил-4,5,6,7-тетрагидро-1*H*-инден (**153**). Ранее нами было показано, что продукты **152** и **153** получаются из соединения **43** в аналогичных условиях и в отсутствие I_2 , а изомер **44** под действием SbF_5 при $130^\circ C$ лишь в незначительной степени превращается в дипропилбензол **151**.



Поведение бензоциклобутена **1** в системе I_2-SbF_5 отличается от того, что происходит в аналогичных реакциях перфторированных алкил- и арилбензоциклобутенов. Так, при взаимодействии соединения **1** с иодом в пятифтористой сурьме (1:1:7) при $90^\circ C$ наряду с перфтор-*орто*-ксилолом – продуктом раскрытия четырёхчленного цикла по связи C^1-C^2 , образуется 2-иодперфторэтилбензол (**154**) – продукт раскрытия алицикла по связи $C^{Ar}-C^1$. Кроме того, реакционная смесь содержит димер **91** и его гидроксипроизводное **96** наряду с соединениями **94** и **95**. Как уже говорилось, димер **91** образуется из бензоциклобутена **1** в среде SbF_5 при $50^\circ C$, а соединения **94** и **95** получаются из димера **91** в системе I_2-SbF_5 (стр. 26).

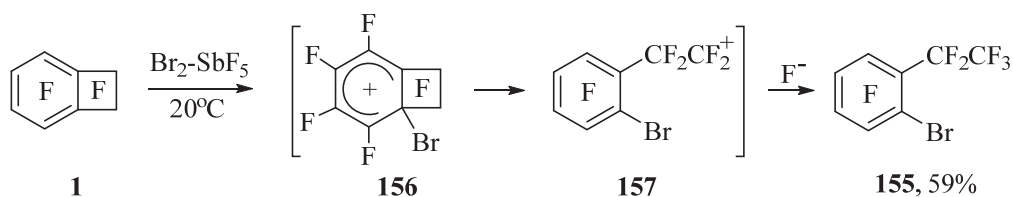


2.6.2. Реакции с Br_2-SbF_5

При взаимодействии бензоциклобутена **1** с бромом в пятифтористой сурьме (1:0.6:7) раскрытие четырёхчленного цикла по связи $C^{Ar}-C^1$ становится единственным направлением, при этом в мягких условиях образуется 2-бромперфторэтилбензол (**155**).

* Выход соединения **151** приведён в расчёте на изомер **44**, а соединений **152** и **153** – в расчёте на изомер **43**.

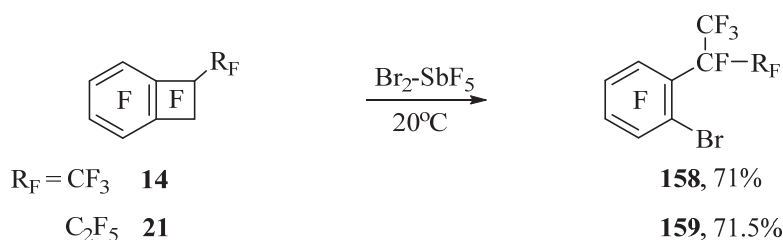
Можно полагать, что бромирование протекает по электрофильному механизму с участием σ -комплекса **156**, который изомеризуется в алкильный катион **157**, а после присоединения аниона фтора даёт бромэтилбензол **155**.



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

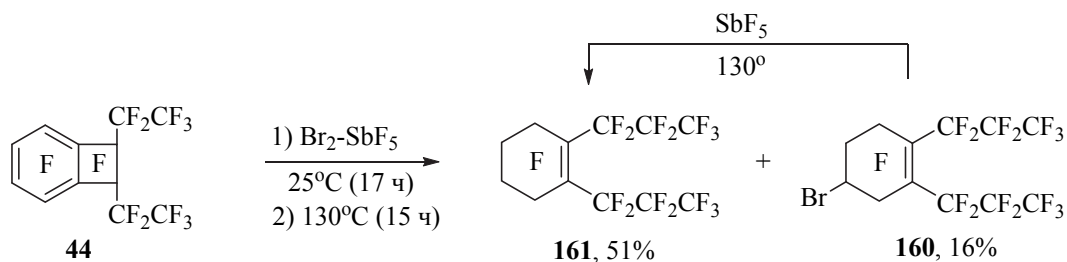
Фенилбензоциклобутен **2** не реагирует с бромом в пятифтористой сурьме, поскольку в среде SbF_5 даёт катион **10**, и возвращается после обработки реакционной смеси водой в виде спирта **3** (стр. 7).

Подобно бензоциклобутену **1**, метил- и этилбензоциклобутены **14** и **21** взаимодействуют с Br_2 в SbF_5 (1:0.6:7) при комнатной температуре с образованием 2-бромперфторизопропилбензола (**158**) и 2-бромперфтор-втор-бутилбензола (**159**) соответственно.

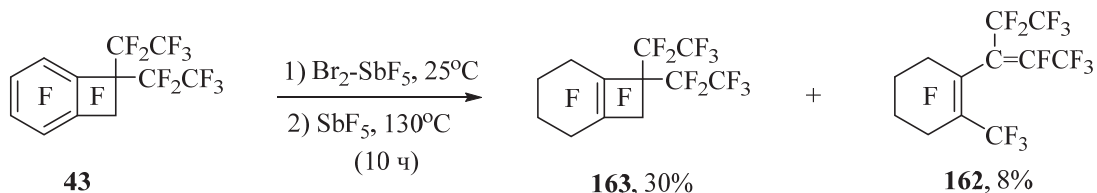


Диэтилбензоциклобутены **43** и **44** в системе $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$ не дают соответствующих бромалкилбензолов (как это происходит в аналогичных реакциях бензоциклобутена **1** и 1-алкилбензоциклобутенов **14** и **21**), а претерпевают бромфторирование ароматического кольца и раскрытие четырёхчленного цикла по связи $\text{C}^1\text{-C}^2$.

Так, взаимодействие 1,2-диэтилбензоциклобутена **44** 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 (**160**) и перфтор-1,2-дипропилциклогекс-1-ена (**161**), при этом показано, что соединение **160** превращается в **161** в условиях реакции при 130°C.



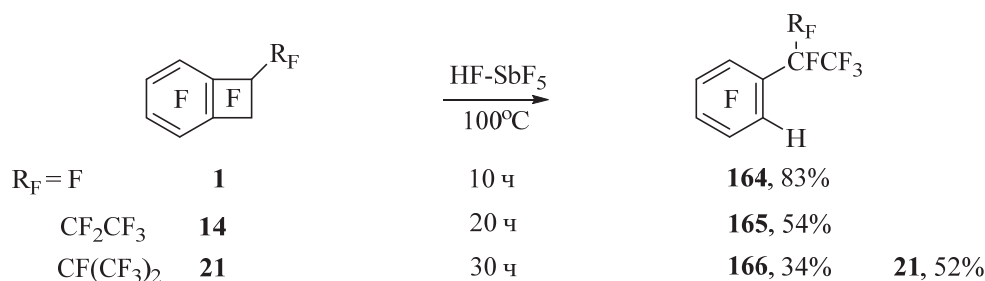
В отличие от 1,2-изомера **44**, 1,1-диэтилбензоциклобутен **43** в аналогичной реакции с Br_2 в SbF_5 даёт лишь небольшое количество продукта раскрытия четырёхчленного цикла – перфтор-1-метил-2-(пент-2-ен-3-ил)циклогекс-1-ена (**162**), при этом, в основном, получается перфтор-7,7-диэтилбицикло[4.2.0]окт-1(6)-ен (**163**).



2.6.3. Реакции с HF-SbF_5

В реакции бензоциклобутена **1** и его алкилпроизводных **14**, **21** с фтористым водородом в среде пятифтористой сурьмы происходит присоединение HF с раскрытием четырёхчленного цикла и образованием *орто*- H -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 (**164**), а из метил- и этилбензоциклобутенов **14** и **21** в аналогичной реакции образуются 1,2,3,4-тетрафтор-5-(перфторизопропил)бензол (**165**) и 1,2,3,4-тетрафтор-5-(перфтор-*втор*-бутил)бензол (**166**) соответственно. Лёгкость протекания процесса падает при переходе от бензоциклобутена **1** к алкилбензоциклобутенам **14** и **21**.



Диэтилбензоциклобутены **43** и **44** в аналогичных условиях с HF-SbF_5 не реагируют.

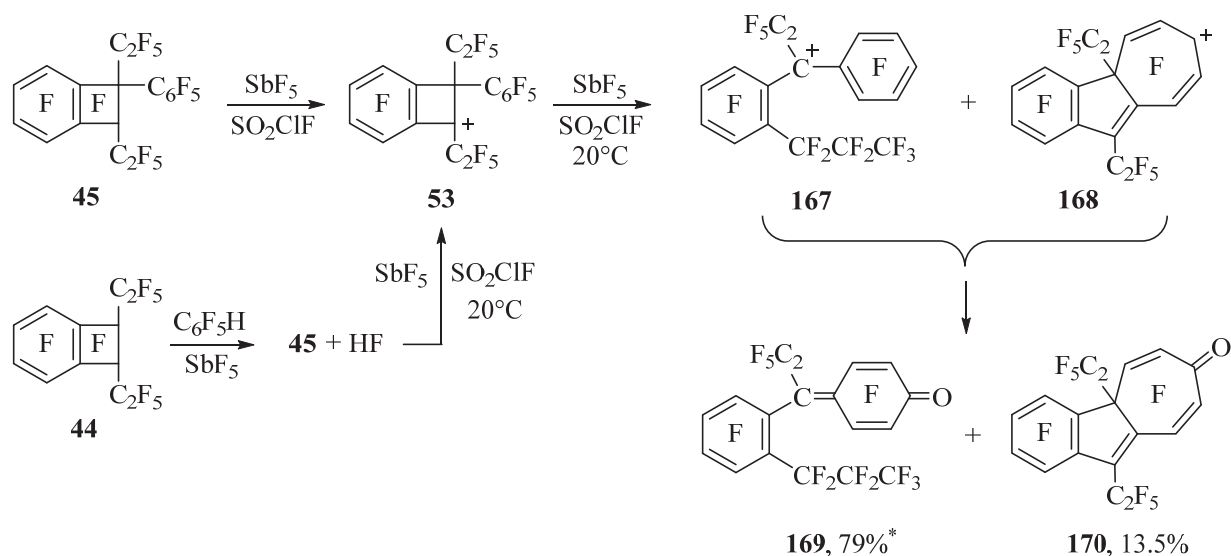
3. Расширение пентафторбензольного кольца и другие скелетные превращения в реакциях перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой

В предыдущей главе нами были рассмотрены превращения перфторированных 1-(2- или 4-этилфенил)бензоциклобутенов и 1(или 2)-алкил-1-фенилбензоциклобутенов в среде SbF_5 , приводящие к расширению четырёхчленного цикла в пятичленный или (и) раскрытию четырёхчленного цикла, причём продукты раскрытия далее циклизуются с вовлечением в этот процесс фенильной или этилфенильной группы с образованием

трициклических соединений – производных флуорена и антрацена. Представляло интерес исследовать влияние накопления перфторалкильных групп в четырёхчленном цикле фенилбензоциклобутена на направление скелетных превращений полифторбензоциклобутенов. Было изучено поведение в среде SbF_5 полифторбензоциклобутенов, содержащих в алициклическом фрагменте наряду с пentaфторфенильной группой две перфторалкильные группы.

3.1. Образование производных бензоазулена из перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена в среде SbF_5

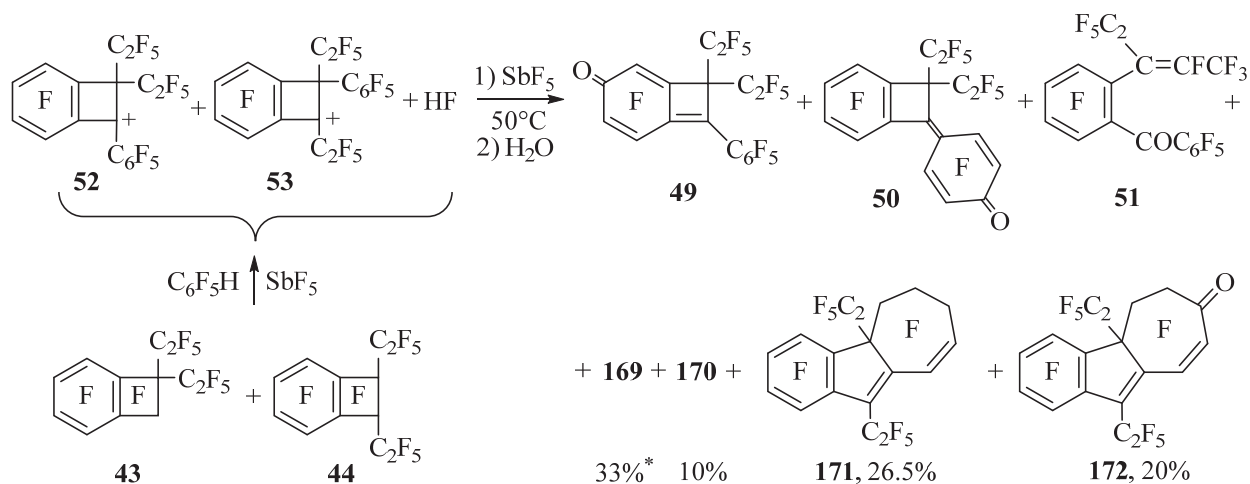
Перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутен (**45**), как было сказано выше (стр. 12), в пятифтористой сурьме даёт устойчивый бензоциклобутенильный катион **53**. Выдерживание раствора соли катиона **53** в избытке SbF_5 (1:57) с добавлением SO_2ClF при 20°C в течение 1 месяца приводит к образованию смеси солей перфторированных 1-(2-пропилфенил)-1-фенилпроп-1-ильного (**167**) и 4*b*,10-диэтилбензо[*a*]азулен-4*b*-ониевого (**168**) катионов (спектр ЯМР ^{19}F) с существенным преобладанием первого (90:10). При проведении реакции в тех же условиях с использованием бензоциклобутена **45**, полученного в смеси с 1 молем HF из 1,2-диэтилбензоциклобутена **44** и $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (1:1:42), катионы **167** и **168** 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 **167** и **168** изменяется в пользу последнего (20:80).



* Выходы приведены для реакции соединения **45** со SbF_5 в отсутствие HF .

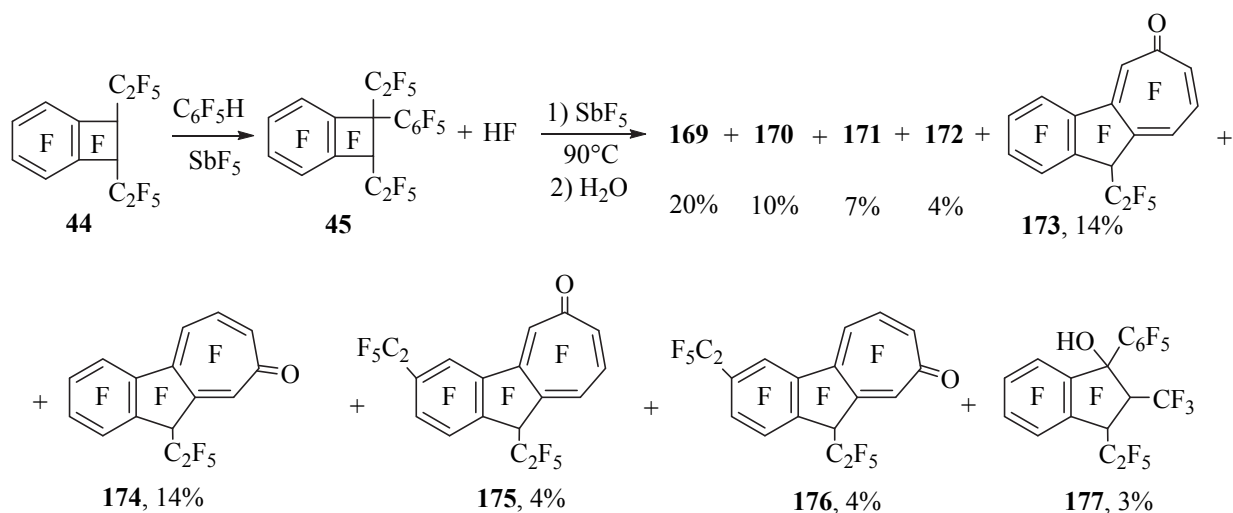
Показано, что катион **167** не превращается в **168**. Гидролиз солей катионов **167** и **168** приводит к образованию перфтор-4-[1-(2-пропилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (**169**) и перфтор-4*b*,10-диэтилбензо[*a*]азулен-7(4*bH*)-она (**170**) соответственно.

При повышении температуры до 50°C реакция заметно ускоряется, кроме того, после гидролиза наряду с кетонами **169** и **170** получают перфтор-4*b*,10-диэтил-4*b*,5,6,7-тетрагидробензо[*a*]азулен (**171**) и перфтор-4*b*,10-диэтил-5,6-дигидробензо[*a*]азулен-7(4*bH*)-он (**172**) – продукты фторирования одной двойной связи в семичленном цикле. Эту реакцию проводили исходя из смеси 1,1- и 1,2- диэтилбензоциклобутенов **43** и **44**, продукты пентафторфенилирования которых в среде SbF₅ дают бензоциклобутенильные катионы **52** и **53** (стр. 12). При этом катион **52** под действием SbF₅ в рассматриваемых условиях не даёт продуктов перестройки углеродного скелета, а превращается после гидролиза в смесь кетонов **49-51** (стр. 11).

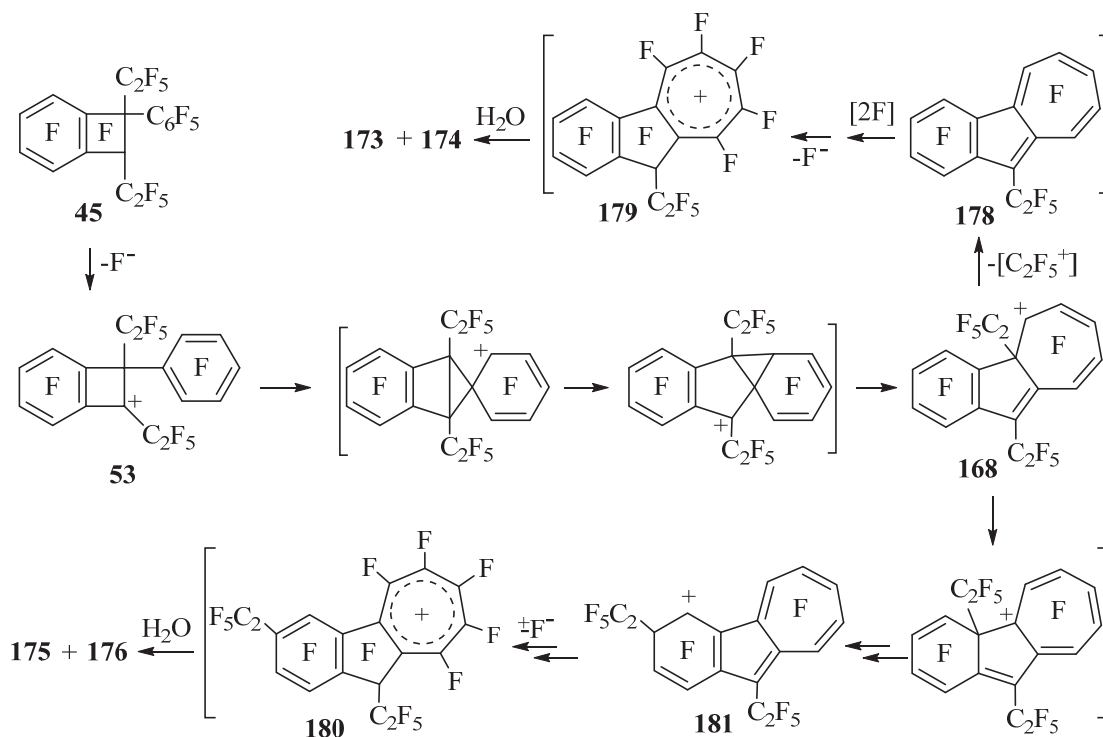


Нагревание соединения **45** со SbF₅ в присутствии HF (1:7:1) при 90°C с последующей обработкой водой приводит к сложной смеси, содержащей соединения **169-172**, а также перфтор-10-этилбензо[*a*]азулен-6(10*H*)-он (**173**), перфтор-10-этилбензо[*a*]азулен-8(10*H*)-он (**174**), перфтор-3,10-диэтилбензо[*a*]азулен-6(10*H*)-он (**175**), перфтор-3,10-диэтилбензо[*a*]азулен-8(10*H*)-он (**176**) и перфтор-2-метил-1-фенил-3-этилиндан-1-ол (**177**).

* Выходы приведены в расчёте на изомер **44**.



Раскрытие четырёхчленного цикла в соединении **45**, а также расширение четырёхчленного цикла в пятичленный можно представить аналогично подобным превращениям бензоциклобутена **24** (стр. 22, путь 1). Необычное расширение шестичленного ароматического кольца в семичленное в соединении **45** с одновременным расширением четырёхчленного цикла в пятичленный, по-видимому, происходит в бензоциклобутенильном катионе **53**, как показано на схеме ниже, и приводит к бензоазуленонию иону **168**.



Производные бензоазулена **173-176**, по-видимому, получают в результате превращений катиона **168** в условиях реакции. Так, при элиминировании из него перфторэтильного катиона образуется соединение **178**, которое сначала фторируется,

затем в результате отрыва аниона фтора превращается в катион **179**, содержащий два ароматических фрагмента – бензольное кольцо и ион тропилия. Гидролиз катиона **179** приводит к кетонам **173** и **174**.

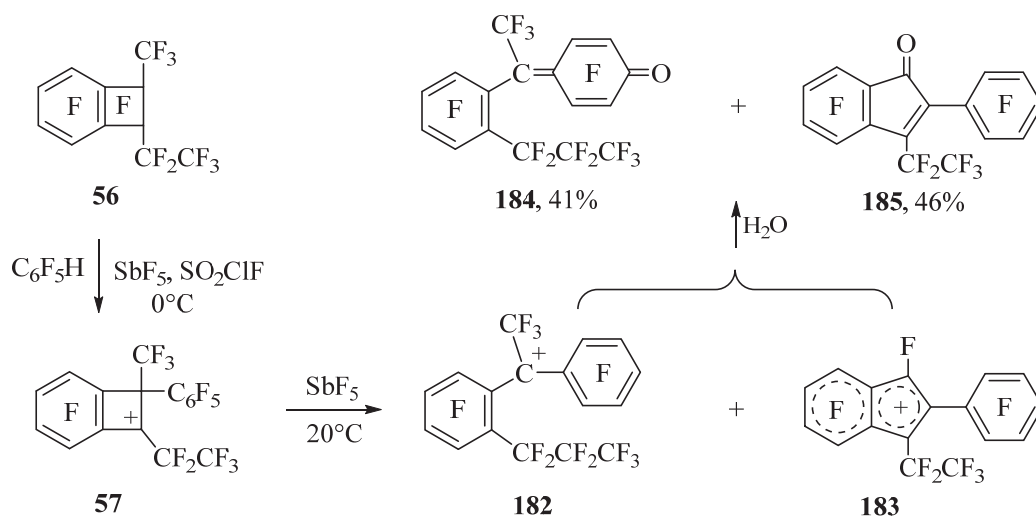
Можно предположить, что "движущей силой" миграции группы C_2F_5 в бензольное кольцо также является образование подобного устойчивого катиона **180**. Миграция группы C_2F_5 , по-видимому, происходит путём нескольких последовательных 1,2-сдвигов, как показано на схеме выше, приводящих к катиону **181**. Последний в результате нескольких последовательных присоединений-отщеплений аниона фтора изомеризуется в катион **180**, который после гидролиза даёт смесь кетонов **175** и **176**. Миграция группы C_2F_5 в катионах ранее не наблюдалась.

Таким образом, на примере реакции соединения **45** со SbF_5 нами обнаружено неизвестное для полифторированных соединений катионоидное расширение пентафторбензольного кольца до семичленного цикла с образованием производных перфторбензо[*a*]азулена.

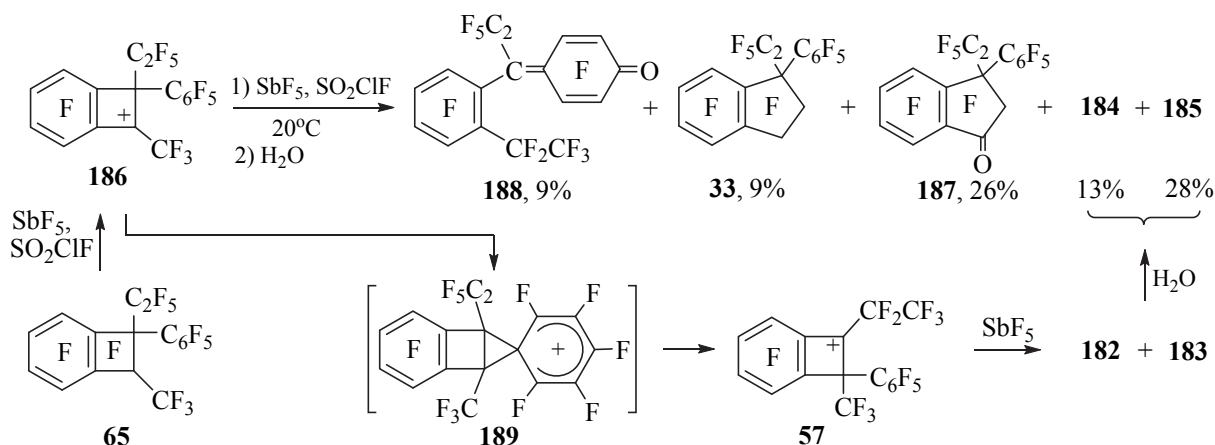
3.2. Раскрытие и расширение алициклического фрагмента перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутенов под действием пятифтористой сурьмы

Перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены с двумя отличными друг от друга алкильными группами, одна из которых метильная, как и бензоциклобутен **45**, в среде SbF_5 претерпевают раскрытие четырёхчленного цикла, а также его расширение в пятичленный без вовлечения в этот процесс пентафторфенильной группы. Однако другое направление реакции – расширение пентафторбензольного кольца в семичленный цикл с одновременным расширением четырёхчленного цикла в пятичленный не реализуется.

Как говорилось выше, при взаимодействии 1-метил-2-этилбензоциклобутена **56** с C_6F_5H в среде SbF_5 происходит пентафторфенилирование соединения **56**, при этом генерируется бензоциклобутенильный катион **57** (стр. 12). Выдерживание раствора соли катиона **57** в пятифтористой сурьме при 20°C в течение 24 ч приводит к раскрытию четырёхчленного цикла катиона наряду с расширением четырёхчленного цикла в пятичленный, при этом образуются перфторированные 1-(2-пропилфенил)-1-фенилэтильный (**182**) и 2-фенил-1-этилинденильный (**183**) катионы примерно в равном соотношении (спектр ЯМР¹⁹F), а после обработки реакционной смеси водой получается перфтор-4-[1-(2-пропилфенил)этилиден]-2,5-циклогексадиен-1-он (**184**) и перфтор-2-фенил-3-этилинден-1-он (**185**). Предполагаемые механизмы раскрытия и расширения четырёхчленного цикла в этой реакции аналогичны тем, которые уже рассматривались для других перфторалкилфенилбензоциклобутенов.

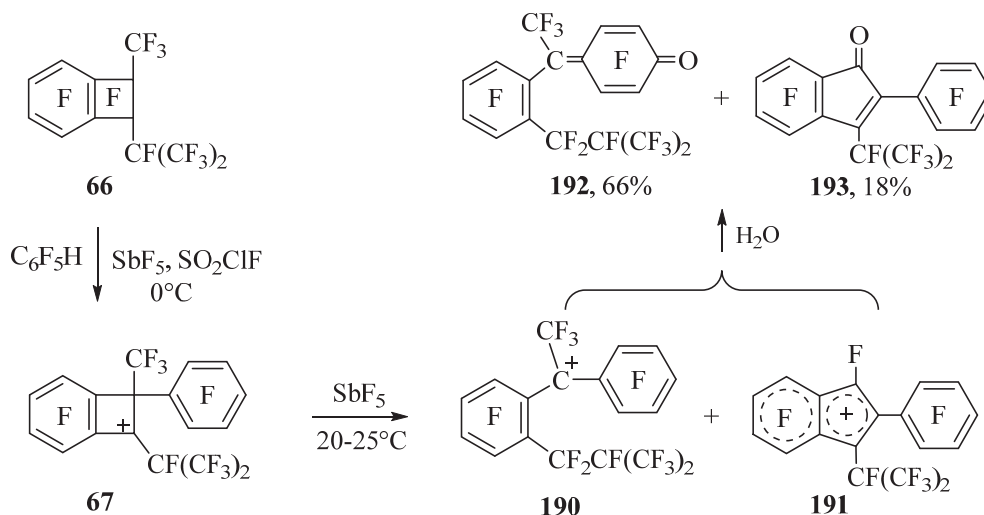


Изомерный иону **57** перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**186**) генерирован нами при растворении перфтор-1-метил-2-фенил-2-этилбензоциклобутена (**65**) в избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF . Выдерживание раствора соли катиона **186** в системе SbF_5 - SO_2ClF при 20°C в течение нескольких суток с последующей обработкой водой приводит к смеси, содержащей индан **33**, перфтор-3-фенил-3-этилиндан-1-он (**187**) и 4-[1-(2-этилфенил)пропилиден]-2,5-циклогексадиен-1-он (**188**) наряду с кетонами **184** и **185**. Принимая во внимание тот факт, что кетоны **184** и **185** являются продуктами гидролиза катионов **182** и **183**, которые получаются в результате скелетных превращений катиона **57**, можно предположить, что катион **186** в среде SbF_5 частично изомеризуется в катион **57**, возможно, через промежуточное образование фенониевого иона **189**.



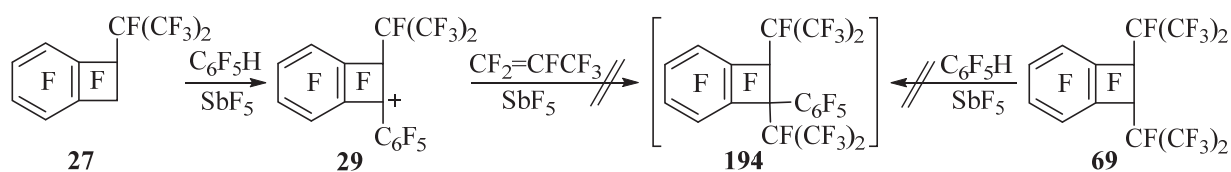
Как говорилось выше, при взаимодействии 1-метил-2-изопропилбензоциклобутена **66** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 с добавлением SO_2ClF происходит пентафторфенилирование соединения **66**, при этом генерируется бензоциклобутенильный катион **67** (стр. 14). Под действием SbF_5 в катионе **67**, также как в катионах **57** и **186**, происходит раскрытие и расширение четырёхчленного цикла, однако эти процессы в случае катиона **67** требуют

более длительной выдержки. Так, катион **67** под действием SbF_5 при 20-25°C в течение 4.5 месяцев превращается в смесь перфторированных 1-(2-изобутилфенил)-1-фенилэт-1-ильного (**190**) и 1-изопропил-2-фенилинденильного (**191**) катионов с преобладанием первого. Обработка реакционной массы водой приводит к смеси перфтор-4-[1-(2-изобутилфенил)этилиден]-2,5-циклогексадиен-1-она (**192**) и перфтор-3-изопропил-2-фенилинден-1-она (**193**).



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 четырёхчленного цикла субстрата и к расширению четырёхчленного цикла в пятичленный. Продуктов расширения пентафторбензольного кольца в семичленный цикл, как в случае 1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена **45**, в изученных реакциях не обнаружено.

С учётом 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 (**194**). Однако попытки получить это соединение оказались безуспешными. 2-Изопропил-1-фенилбензоциклобутен-1-ильный катион **29**, образующийся при взаимодействии 1-изопропилбензоциклобутена **27** с $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ в среде SbF_5 (стр. 9), не реагирует с перфторпропиленом, а пентафторфенилирование 1,2-диизопропилбензоциклобутена **69** протекает по ароматическому кольцу, а не по алициклическому фрагменту (стр. 14).

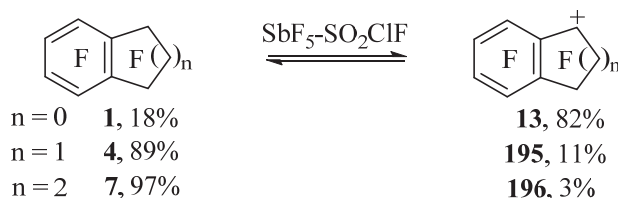


4. Перфторированные бензоциклоалкен-1-ильные и алкилбензоциклоалкен-1-ильные катионы

При изучении пентафторфенилирования 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 бензоциклобутенильный катион **13**, который находится в растворе в равновесии со своим предшественником **1** (~50:50). Перфторированные индан-1-ильный (**195**) и тетралин-1-ильный (**196**) 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 **195** и **196** 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**, **195** и **196** в смеси со своими предшественниками. При этом в первом случае равновесие сдвинуто в сторону катиона **13**, во втором – в сторону предшественника **4**, а катион **196** зафиксирован в чрезвычайно малых количествах (~3%)*.

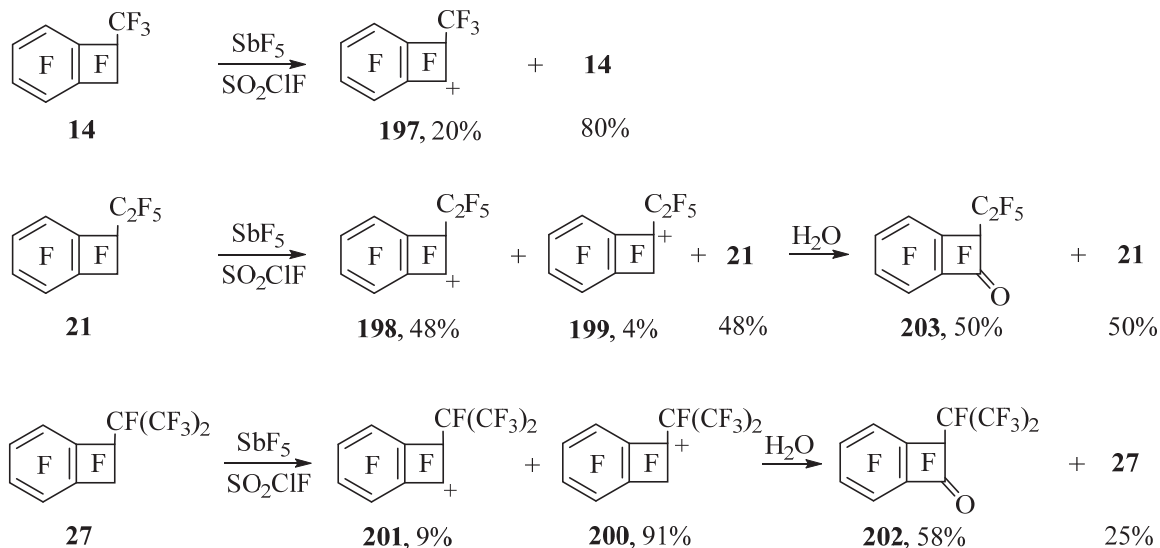


* Здесь и далее на схемах приводится соотношение соединений и катионов по спектру ЯМР¹⁹F, нормированное к 100%.

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 **14** в SbF_5 (20 моль на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF образуется перфтор-2-метилбензоциклобутен-1-ильный катион (**197**), а из 1-этилбензоциклобутена **21** в тех же условиях генерируется перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион (**198**) наряду с незначительным количеством перфтор-1-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**199**). При этом в первом случае равновесие сдвинуто в сторону предшественника, а во втором – бензоциклобутен **21** и катион **198** находятся в растворе примерно в равном соотношении.

Из 1-изопропилбензоциклобутена **27** в аналогичных условиях неожиданно получается перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион (**200**) наряду с небольшим количеством перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-ильного катиона (**201**), причём смесь катионов **200** и **201** образуется в отсутствие предшественника **27**.

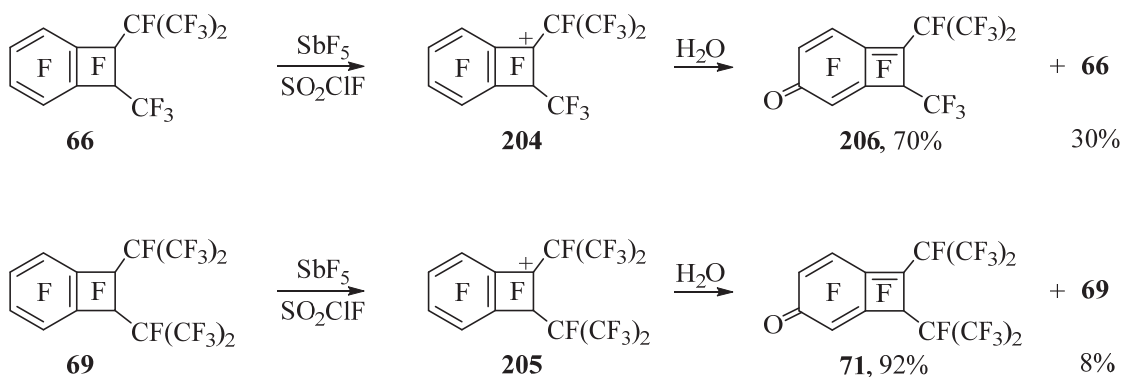


Большая относительная устойчивость катиона **200** по сравнению с **201**, по-видимому, связана, главным образом, со стерическими факторами. Действительно, электроноакцепторные свойства перфторалкильных групп CF_3 , C_2F_5 и $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ близки, а их объём в этом направлении существенно возрастает. При переходе от нейтрального предшественника к катиону стерические взаимодействия снижаются в большей степени в

случае более объёмных групп, что должно приводить к повышению относительной стабильности катиона.

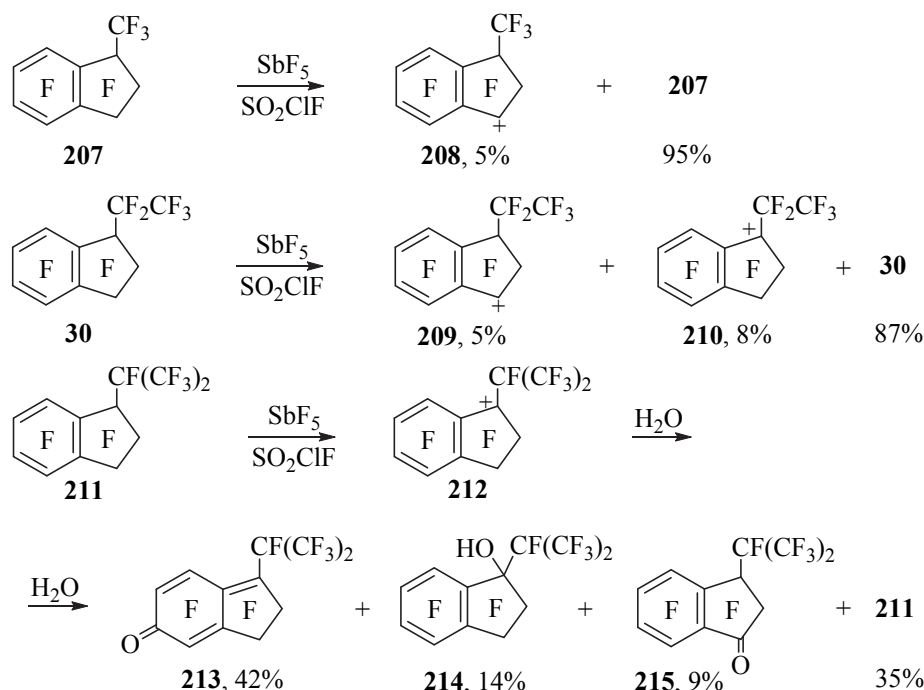
Стерические факторы влияют и на соотношение продуктов, образующихся при гидролизе солей катионов. Так при выливании в воду раствора солей катионов **200** и **201** в пятифтористой сурьме получается, в основном, перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-он (**202**) наряду с предшественником **27**. Обработка водой раствора, содержащего этилбензоциклобутен **21** и катионы **198**, **199** приводит к смеси соединения **21** и перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-она (**203**).

Из 1-метил-2-изопропилбензоциклобутена **66** и 1,2-диизопропилбензоциклобутена **69** в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ генерированы соответствующие перфторированные 1-изопропил-2-метилбензоциклобутен-1-ильный катион (**204**) и 1,2-диизопропилбензоциклобутен-1-ильный (**205**) в отсутствие предшественников **66** и **69**. Наличие объёмной перфторизопротильной группы у катионного центра и перфторалкильных заместителей в соседнем положении алицикла приводит к тому, что гидролиз солей катионов **204** и **205** протекает не по катионному центру, а по атому углерода, находящемуся в *para*-положении к этому центру, в результате образуются перфтор-7-изопропил-8-метил-бицикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-он (**206**) и кетон **71** соответственно.

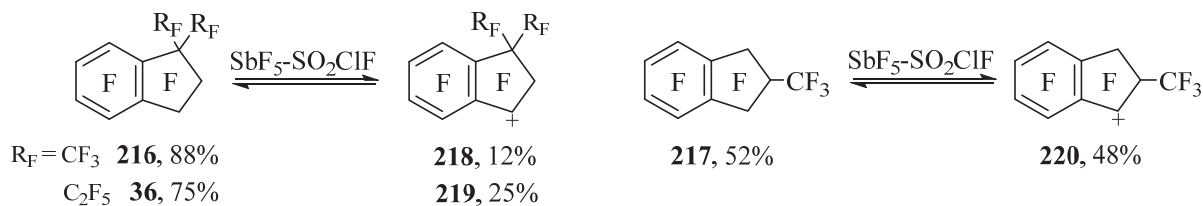


Генерирован ряд устойчивых полифторалкилидан-1-ильных катионов, содержащих у катионного центра атом фтора или перфторалкильную группу. Так, из перфтор-1-метиладана (**207**) и 1-этиладана **30** в избытке SbF_5 с добавлением SO_2ClF зафиксировано образование лишь небольших количеств перфторированных 3-метиладан-1-ильного (**208**), 3-этиладан-1-ильного (**209**) и 1-этиладан-1-ильного (**210**) катионов. В то же время из перфтор-1-изопропиладана (**211**) генерирован перфтор-1-изопропиладан-1-ильный катион (**212**) в отсутствие изомерного перфтор-3-изопропиладан-1-ильного катиона и предшественника **211**.

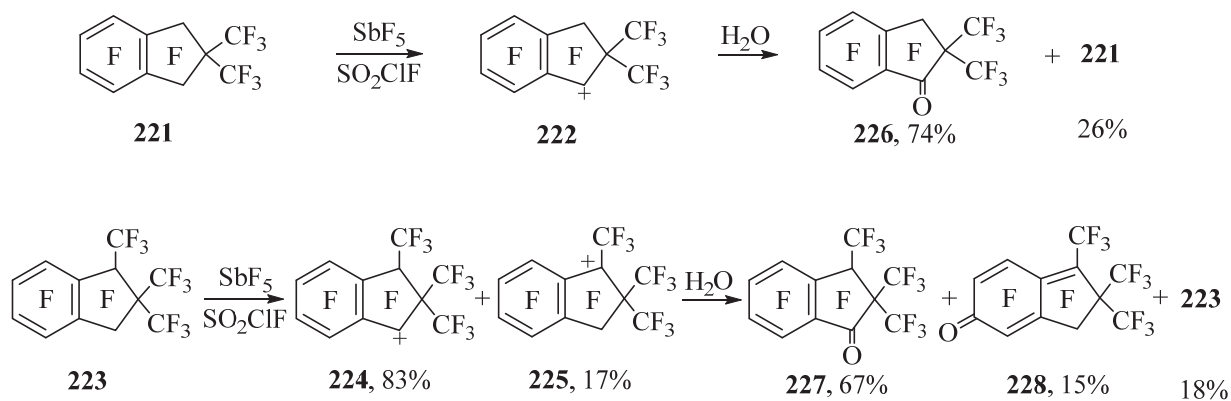
Гидролиз соли катиона **212** приводит к образованию смеси, содержащей перфтор-7-изопропилбицикло[4.3.0]нона-1,4,6-триен-3-он (**213**) наряду с перфтор-1-изопропилиндан-1-олом (**214**), перфтор-3-изопропилиндан-1-оном (**215**) и инданом **211**.



Из перфтор-1,1-диметилиндана (**216**), 1,1-диэтилиндана **36**, перфтор-2-метилиндана (**217**) в системе $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ образуются соответствующие перфторированные 3,3-диметилиндан-1-ильный (**218**), 3,3-диэтилиндан-1-ильный (**219**), 2-метилиндан-1-ильный (**220**) катионы в смеси со своими предшественниками.



В аналогичных условиях из перфтор-2,2-диметилиндана (**221**) генерирован перфтор-2,2-диметилиндан-1-ильный катион (**222**) в отсутствие предшественника, а из перфтор-1,2,2-триметилиндана (**223**) – смесь перфторированных 2,2,3-триметилиндан-1-ильного (**224**) и 1,2,2-триметилиндан-1-ильного (**225**) катионов с преобладанием первого также в отсутствие предшественника. Гидролиз солей катионов **222**, **224** и **225** приводит к образованию перфторированных 2,2-диметилиндан-1-она (**226**), 2,2,3-триметилиндан-1-она (**227**) и 7,8,8-триметилбицикло[4.3.0]нона-1,4,6-триен-3-он (**228**) соответственно.



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 объёма и расположения в нём 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, причём пентафторфенилирование перфтор-1,2-диалкилпроизводных с разными перфторалкильными группами происходит по положению, связанному с менее объёмной алкильной группой, а в перфтор-1,2-диизопропилбензоциклобутене пентафторфенилирование идёт 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 неё пентафторфенильной группы и приводит к образованию полифторированных производных флуорена и антрацена.

6. Выяснено, что для протекания скелетных превращений перфтор-1-арилбензоциклобутенов необходимо наличие перфторалкильной группы в положении 2 или 4 арильного фрагмента или в четырёхчленном цикле бензоциклобутена. В этих соединениях под действием SbF_5 четырёхчленный 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 четырёхчленного цикла в пятичленный с образованием полифторированных производных индана и индена.

Перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутены в среде SbF_5 претерпевают раскрытие четырёхчленного 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 четырёхчленного 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 четырёхчленный 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 перфторизопротильную группу у катионного центра.

Список публикаций, содержащих основной материал диссертации

Статьи:

1. Карпов, 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.
2. 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.
3. 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-dialkyl-benzocyclobutenes in the system $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$ // J. Fluorine Chem. – 1996. – Vol. 77. – P. 133-137.
4. Karpov, V.M., Mezhenkova, T.V., Platonov, V.E. Four-membered ring cleavage of perfluorinated benzocyclobutene and 1-methylbenzocyclobutene under the action of $\text{I}_2\text{-SbF}_5$ // Mendeleev Commun. – 1997. – № 6. – P. 71.
5. 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.

6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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 SbF_5 // *J. Fluorine Chem.* – 2008. – Vol. 129. – P. 64-67.
13. 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.
14. 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.
15. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е. Полифторароматические соединения: электрофильные реакции, карбокатионы и катионоидные скелетные превращения// *Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН*

- 1958-2008 гг.). Под ред. В.Н. Пармона. Новосибирск: ЗАО ИПП «Офсет», 2009. – С. 247-274.
16. 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.
 17. Меженкова, Т.В., Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Образование производных флуорена и антрацена в реакциях перфторированных 1,1- и 1,2-алкилфенилбензоциклобутенов с пятифтористой сурьмой// Журн. орган. химии. – 2011. – Т.47. – Вып. 7. – С. 1004-1011.
 18. Меженкова, Т.В., Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Раскрытие четырёхчленного 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.
 19. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е. Электрофильные реакции, карбокатионы и катионоидные скелетные превращения в ряду полифтораренов// Fluorine Notes. – 2011. – N 6.
 20. 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.
 21. 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.
 22. 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.

Тезисы докладов:

23. Карпов, В.М., Меженкова, Т.В., Платонов, В.Е., Щеголева, Л.Н. Поведение перфторбензоциклоалкенов в системе $HF-SbF_5$. Образование *o*-H-перфторалкилбензолов из полифторбензоциклобутенов// VI Всесоюзная конференция по химии фторорганических соединений. Тезисы докладов. – Новосибирск, 1990. – С. 51.
24. Karпов, V.M., Mezhenkova, T.V., Platonov, V.E., Shchegoleva, L.N. Formation of *o*-H-perfluoroalkylbenzenes from polyfluorobenzocyclobutenes// 10-th European

- Symposium on Fluorine Chemistry. Padua, Italy. 1992. J. Fluorine Chem. – 1992. – Vol. 58. – N 2-3. – P. 156.
25. Karpov, V.M., Mezhenkova, T.V., Platonov, V.E. Skeletal transformations in the reactions of perfluorinated alkylbenzocyclobutenes with $\text{Br}_2\text{-SbF}_5$ // 11-th European Symposium on Fluorine Chemistry. Abstracts. – Bled, Slovenia, 1995. – P. 161.
 26. Karpov, V.M., Mezhenkova, T.V., Platonov, V.E. Reactions of perfluorobenzocycloalkenes and their homologues with HF, Br_2 , I_2 in an SbF_5 medium// 6-th Russian-Ukrainian-Germany Symposium on Fluorine Chemistry. Program and Abstracts. – Novosibirsk, 1996. – P. 27.
 27. Karpov, V.M., Mezhenkova, T.V., Platonov, V.E., Sinyakov, V.R. Synthesis and skeletal transformations of perfluoro-1-phenylindan under the action of SbF_5 // 16-th International Symposium on Fluorine Chemistry. Abstracts. – Durham, UK, 2000. – P. 1P-55.
 28. Синяков, В.Р., Меженкова, Т.В., Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Получение и скелетные превращения перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена под действием пятифтористой сурьмы// 7 Всероссийская конференция «Химия фтора». Тезисы докладов. – Москва, 2006. – С. Р-56.
 29. Синяков, В.Р., Меженкова, Т.В., Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Скелетные превращения перфторалкилфенилбензоциклобутенов под действием пятифтористой сурьмы// Всероссийская конференция «Современные проблемы органической химии». Тезисы докладов. – Новосибирск, 2007. – С. С-36.
 30. Синяков, В.Р., Меженкова, Т.В., Карпов, В.М., Платонов, В.Е. Получение и скелетные превращения перфтор-1,2-диалкил-1-фенилбензоциклобутенов в среде SbF_5 // 9 Всероссийская конференция «Химия фтора». Тезисы докладов. – Москва, 2012. – С. О-01.

Формат бумаги 60x84 1/16. Объем 2 печ. л.

Тираж 110 экз.

Отпечатано на ротапинтере Новосибирского института
Органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 9