

На правах рукописи



Комаров Владислав Владимирович

**СИНТЕЗ ПОЛИФТОР-1,1-ДИФЕНИЛАЛКАНОВ И ИХ
ЦИКЛИЗАЦИЯ В ПОЛИФТОР-9-АЛКИЛФЛУОРЕНЫ
В СРЕДЕ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.3 – Органическая химия

Новосибирск – 2026

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 руководитель:	Меженкова Татьяна Владимировна доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории галоидных соединений, НИОХ СО РАН, г. Новосибирск
Официальные оппоненты:	Бургарт Янина Валерьевна , доктор химических наук, зам. директора по научной работе, ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург
	Приходько Сергей Александрович , кандидат химических наук, заведующий отделом тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск

Защита состоится «30» октября 2026 г. в 09:30 на заседании диссертационного совета 24.1.192.02, созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН или на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации по адресу: <https://vak.gisnauka.ru/>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирский институт органической химии, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.192.02; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «09» сентября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Патрушев С.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Органическая химия фтора является интенсивно развивающимся направлением современной органической химии. Фторорганические соединения в настоящее время занимают важное место среди практически значимых органических продуктов и широко используются в материаловедении, фармацевтической и агрохимической промышленности. Высокая потребность во фторсодержащих соединениях обуславливает необходимость разработки новых методов синтеза, изучение реакционной способности фторированных субстратов и поиск эффективных способов их целенаправленной функционализации.

Фторсодержащие флуорены привлекают внимание в фундаментальном аспекте и как перспективные объекты для практического применения в области микроэлектроники, катализа, а также для разработки новых лекарственных средств. Например, олиго(перфтор-9,9-диметилфлуорены), поли(9,9-дифторфлуорен) и полифторированные инденофлуорены являются органическими полупроводниками с электронной проводимостью и представляют интерес для разработки OLED-материалов и полевых транзисторов (OFET). Перфтор-9-арилфлуорены используются для получения гомогенных цирконоценовых катализаторов для полимеризации олефинов. Однако следует отметить, что до сих пор описано лишь ограниченное число полифторированных флуоренов, а сведения об их свойствах и реакционной способности носят фрагментарный характер. При большом разнообразии способов синтеза флуоренов в углеводородном ряду, в том числе флуоренов, содержащих атомы фтора, методы синтеза полифторированных флуоренов весьма ограничены и в большинстве своем основаны на использовании полифторированных субстратов с 2-метилбифенильным остовом, которые циклизуются в результате внутримолекулярного алкилирования по механизму электрофильного или нуклеофильного ароматического замещения.

В лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН были обнаружены и изучаются реакции полифторароматических соединений с кислотами Льюиса, происходящие с изменением углеродного скелета. Эти исследования имеют принципиальное значение для расширения знаний о влиянии атомов фтора на свойства органических соединений, поскольку катионоидные скелетные превращения полифторированных соединений до начала этих работ практически не были известны, в то время как в углеводородном ряду катионоидные перегруппировки широко распространены. В ходе этих исследований было показано, например, что в реакциях перфторированных 1-фенилиндана и 1-фенил-2-этилбензоциклобутена с пятифтористой сурьмой образуются перфтор-1-метил- и 1-этилфлуорены наряду с другими продуктами скелетных превращений, однако эти реакции характеризуются жесткими условиями и низкой селективностью. Недавно было найдено, что перфтор-1,1-дифенилалканы при нагревании с пятифтористой сурьмой претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием перфтор-9-алкилфлуоренов. Для расширения синтетической значимости этой реакции в плане подходов к

труднодоступным полифторфлуоренам **целью диссертационного исследования** является получение полифторированных 1,1-дифенилалканов, содержащих атом водорода в различных положениях одной или обеих фенильных групп, и изучение возможности и закономерностей циклизации этих дифенилалканов во флуорены под действием пятифтористой сурьмы.

Основные задачи:

1. Изучение реакции полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы для получения полифтор-1,1-дифенилалканов.
2. Исследование циклизации полифтор-1,1-дифенилалканов в полифтор-9-алкилфлуорены под действием пятифтористой сурьмы.
3. Оценка возможности препаративного получения полифтор-9-алкилфлуоренов в реакции полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами без выделения промежуточных полифтор-1,1-дифенилалканов.

Научная новизна и теоретическая значимость. Показано, что при взаимодействии полифторированных этилбензолов и пропилбензолов с изомерными тетрафторбензолами в среде SbF_5 получаются соответствующие 1,1-дифенилалканы, которые под действием пятифтористой сурьмы претерпевают циклизацию с образованием 9-алкилфлуоренов. Выявлены основные закономерности изученных реакций.

Установлено, что в случае полифтор-1,1-дифенилалканов, содержащих атом водорода в *орто*-положении, осуществляется внутримолекулярное замещение атома водорода с образованием флуоренов, а циклизация изомерных дифенилалканов с атомом водорода в *пара*-положении приводит к промежуточным дигидрофлуоренам, которые в результате процессов дефторирования/фторирования дают смесь флуорена и тетрагидрофлуорена. В реакциях 1,1-бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)-тетрафторэтана и 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана промежуточные дигидрофлуорены удалось зафиксировать и выделить.

Найдено, что полифтор-1,1-дифенилалканы, содержащие атомы водорода в *орто*-или *пара*-положениях фенильных групп, превращаются во флуорены в более мягких условиях по сравнению с перфторированными аналогами, а наличие атома водорода в *мета*-положении существенно снижает склонность субстрата к циклизации. Установлена большая реакционная способность полифтор-1,1-дифенилпропанов по сравнению с соответствующими 1,1-дифенилэтанами в исследуемой реакции циклизации.

Обнаружено, что при взаимодействии 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана с пятифтористой сурьмой может быть получен полифторированный 9,9'-диметил-2,3'-бифлуорен, что является первым примером образования соединений с бифлуореновым остовом в SbF_5 -катализируемых реакциях.

Установлено, что взаимодействие перфтортетралина и перфтор-1-этилтетралина, которые могут рассматриваться как циклические аналоги перфторалкилбензолов, с 1,2,3,4-тетрафторбензолом в среде пятифтористой сурьмы приводит к образованию

перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантенов, содержащих структурный фрагмент флуорена.

Генерирован ряд неизвестных полифтор-1,1-дифенилалк-1-ильных и полифтор-9-метилфлуорен-9-ильных катионов из соответствующих предшественников в системе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$.

Практическая значимость. На основе изученных превращений разработаны препаративные методы синтеза полифторированных 1,1-дифенилалканов. Найдены удобные и селективные методы синтеза ряда полифторфлуоренов, в частности, перфтор-9-метилфлуорена, перфтор-9-этилфлуорена, 1,2,4,5,7,8,9-гептафтор-9-трифторметилфлуорена, 1,2,4,5,7,8-гексафтор-9-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-пентафтор-этилфлуорена и перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантена. Эти соединения являются перспективными объектами для изучения реакционной способности и свойств полифторфлуоренов, а также могут представлять интерес для разработки на их основе полупроводниковых материалов.

Методология и методы исследования. Для выполнения работы использовались классические методы органического синтеза. Выделение и очистка полученных соединений осуществлялись методами экстракции, перегонки, сублимации, хроматографии и кристаллизации. Для установления состава и строения новых соединений использовались физико-химические методы исследования: спектроскопия ЯМР ^{19}F , ^1H и ^{13}C , двумерная корреляционная ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные результаты исследования реакции полифторированных алкилбензолов с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы.
2. Экспериментальные результаты изучения циклизации полифтор-1,1-дифенилалканов в полифтор-9-алкилфлуорены под действием пятифтористой сурьмы и сопутствующих превращений.
3. Методы получения полифторированных 1,1-дифенилалканов и 9-алкилфлуоренов.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью выполнения экспериментов и воспроизводимостью их результатов, а также использованием современных физико-химических методов для определения состава реакционных смесей. Строение впервые полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F с привлечением методов двумерной ЯМР-спектроскопии ($^{19}\text{F}\text{--}^{19}\text{F}$ COSY, $^1\text{H}\text{--}^{19}\text{F}$ HMBC, $^{19}\text{F}\text{--}^{19}\text{F}$ NOESY, $^{19}\text{F}\text{--}^1\text{H}$ NOESY, а также $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HSQC и $^1\text{H}\text{--}^{13}\text{C}$ HMBC), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа.

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

Публикации и апробация работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus, а также 7 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций. Результаты работы были представлены на конференциях в виде устных докладов.

Структура диссертации. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 101 схему, 24 рисунка и 3 таблицы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (144 литературных источника).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.х.н. Татьяне Владимировне Меженковой за помощь в реализации задач исследования и в написании диссертационной работы, а также за всестороннюю поддержку. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Вячеславу Ивановичу Краснову за регистрацию спектров двумерного ЯМР и ценные советы в вопросах спектроскопии ЯМР, а также к.х.н. Александру Михайловичу Генаеву и Георгию Ефимовичу Сальникову за исследование явления затрудненного вращения тетрафторфенильной и перфторалкильных групп в полифторированных 9-фенил-9-алкилфлуоренах. Автор выражает благодарность д.х.н. Юрию Васильевичу Гатилову и Татьяне Валерьевне Рыбаловой за проведение рентгеноструктурного анализа.

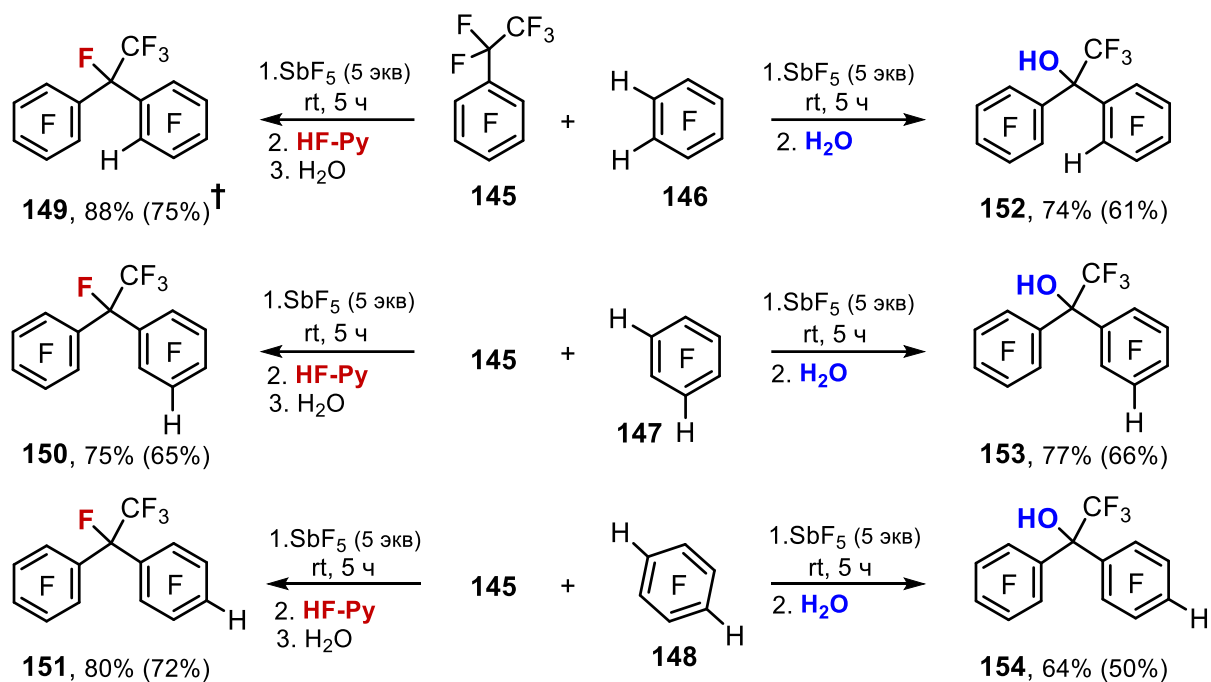
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** приводятся обоснование актуальности темы диссертации, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. В обзоре литературы (**Глава 1**) проведен анализ известных способов получения фторированных флуоренов и их производных. Результаты собственных исследований автора обсуждаются в **Главе 2**. В экспериментальной части (**Глава 3**) приведены методики синтеза, экспериментальные данные и физико-химические характеристики новых соединений. Рукопись завершается **Выводами** и списком литературы.

Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами

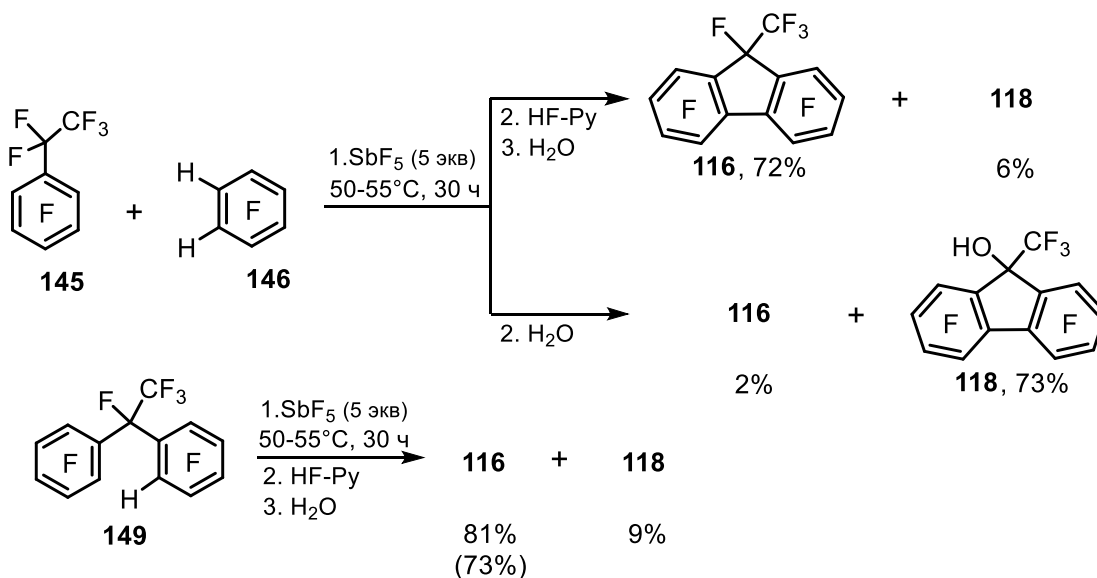
Было показано, что при взаимодействии перфторэтилбензола (**145**) с изомерными тетрафторбензолами **146–148** в среде пятифтористой сурьмы при комнатной температуре с последующей обработкой безводным HF–Ru, а затем водой, образуются дифенилэтаны **149–151**. При гидролизе реакционных смесей без предварительной обработки HF–Ru получают дифенилэтанола **152–154** (Схема 1).

Схема 1



Нагревание этилбензола **145** и тетрафторбензола **146** в среде пятифтористой сурьмы при 50–55 °С после обработки HF–Py, а затем водой приводит к образованию флуорена **116** наряду с небольшим количеством флуоренола **118**. Последний получен в качестве основного продукта при гидролизе реакционной смеси без предварительной обработки HF–Py. В реакции дифенилэтана **149** со SbF₅ при 50–55 °С также образуется флуорен **116** наряду с флуоренолом **118** (Схема 2).

Схема 2

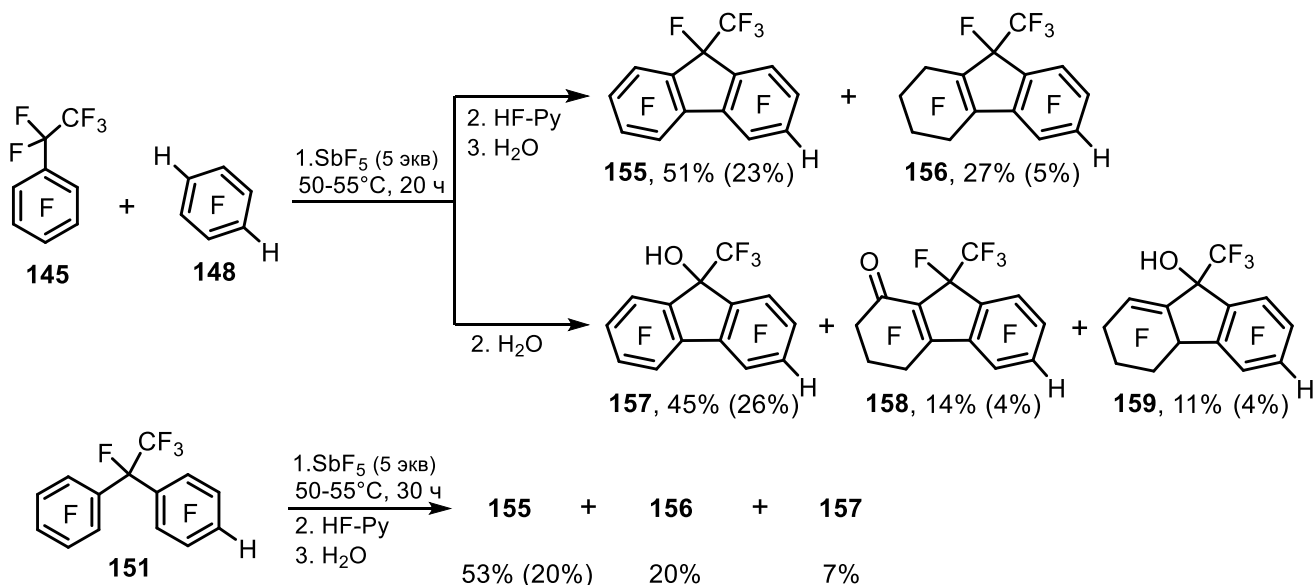


Этилбензол **145** реагирует с тетрафторбензолом **148** в тех же условиях, что и с *орто*-изомером **146**, при этом после обработки HF–Py получается флуорен **155** и тетрагидрофлуорен **156**, а после гидролиза – смесь флуоренола **157**, тетрагидрофлуорен-

[†] Здесь и далее приведены выходы продуктов, рассчитанные по данным ГЖХ либо ЯМР ¹⁹F с внутренним количественным стандартом, а в скобках приведены препаративные выходы

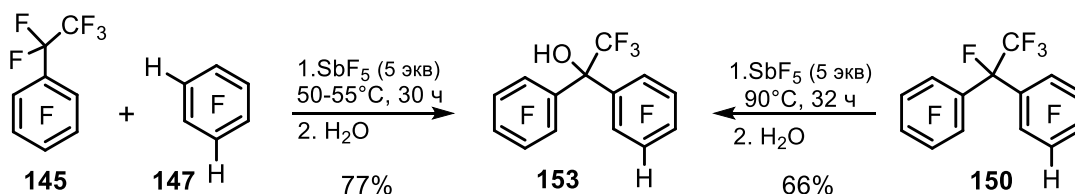
1-она **158** и тетрагидрофлуоренола **159**. При нагревании дифенилэтана **151** со SbF_5 также получается флуорен **155** наряду с тетрагидрофлуореном **156** и флуоренолом **157** (Схема 3).

Схема 3



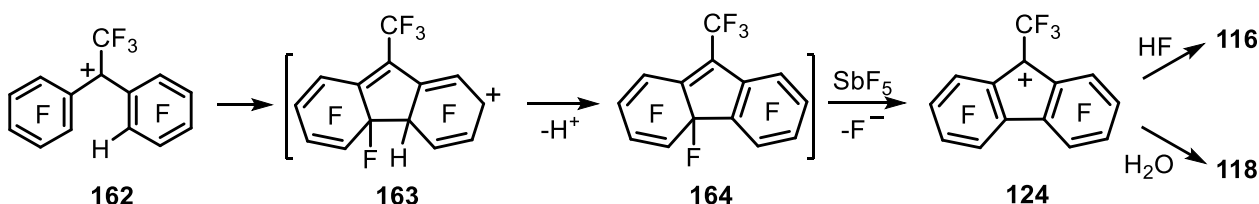
Взаимодействие этилбензола **145** с тетрафторбензолом **147**, в отличие от его реакций с *орто*- и *пара*-изомерами **146** и **148**, не приводит к образованию флуоренов. При выдерживании этилбензола **145** с тетрафторбензолом **147** в пятифтористой сурьме при 50–55 °С с последующим гидролизом получен дифенилэтанола **153**. Нагревание дифенилэтана **150** в пятифтористой сурьме при 90–130 °С также не дает продуктов циклизации: при 90 °С получается дифенилэтанола **153**, а при 130 °С – смолообразная смесь неидентифицированных соединений (Схема 4).

Схема 4



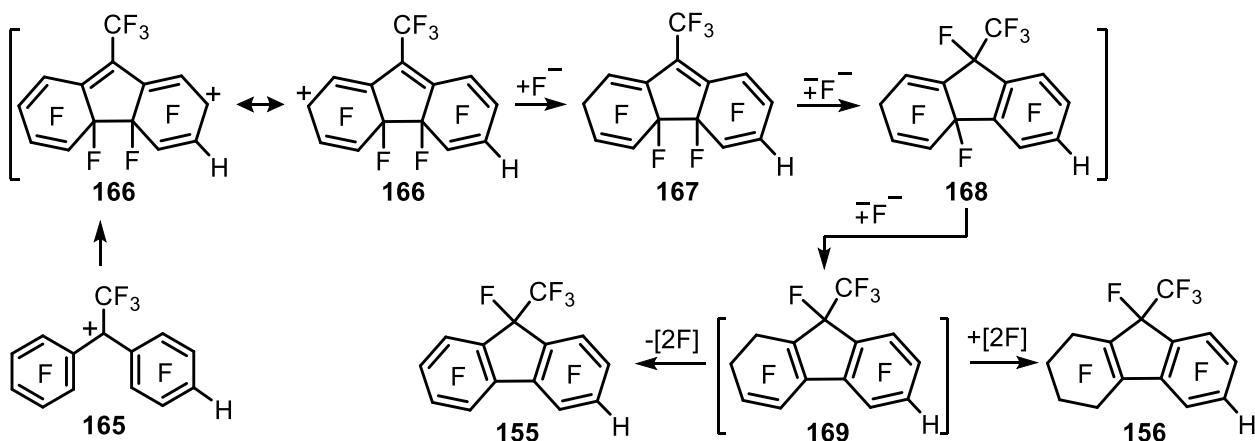
Образование флуоренов в изученных реакциях происходит в результате циклизации соответствующих 1,1-дифенилэтильных катионов. Так, катион **162** из дифенилэтана **149** превращается во флуоренильный катион **163** с последующим элиминированием протона, при этом получается флуорен **164**. Последний под действием SbF_5 дает флуоренильный катион **124**, из которого при обработке HF-Py образуется флуорен **116**, а при гидролизе – флуоренола **118** (Схема 5).

Схема 5



В свою очередь дифенилэтильный катион **165** из дифенилэтана **151** циклизуется во флуоренильный катион **166**, который присоединяет анион фтора, превращаясь в дигидрофлуорен **167**. Этот флуорен изомеризуется в **168**, а затем в **169** в результате последовательных отщеплений-присоединений аниона фтора. Дефторирование последнего приводит к флуорену **155**, а фторирование – к тетрагидрофлуорену **156** (Схема 6).

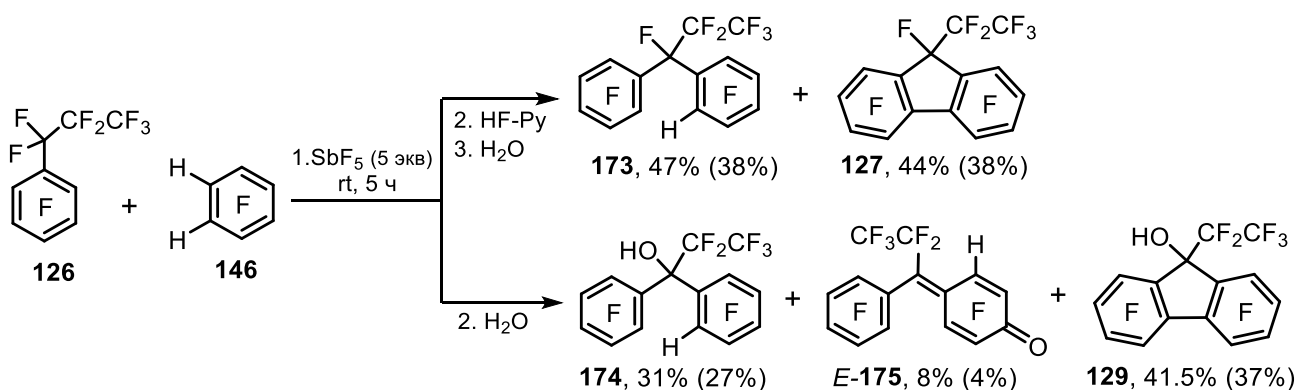
Схема 6



Взаимодействие перфторпропилбензола с тетрафторбензолами

В отличие от реакции этилбензола **145** с тетрафторбензолом **146**, при взаимодействии пропилбензола **126** с этим тетрафторбензолом в среде SbF_5 первоначально образующийся дифенилпропан **173** уже при комнатной температуре в значительной степени превращается во флуорен **127**. Эти продукты получены при обработке реакционной смеси HF-Py , тогда как при гидролизе аналогичной смеси образуется дифенилпропанол **174** наряду с хинометидом *E*-**175** и флуоренол **129** (Схема 7).

Схема 7



Повышение температуры до 50–55 °С и увеличение времени проведения реакции приводит к полному превращению промежуточного дифенилпропана **173**. В результате, в зависимости от способа обработки реакционной смеси, преимущественно получается флуорен **127** или флуоренол **129** (Схема 8). В свою очередь, нагревание индивидуального дифенилпропана **173** также приводит к флуорену **127** после обработки HF-Py (Схема 9).

Схема 8

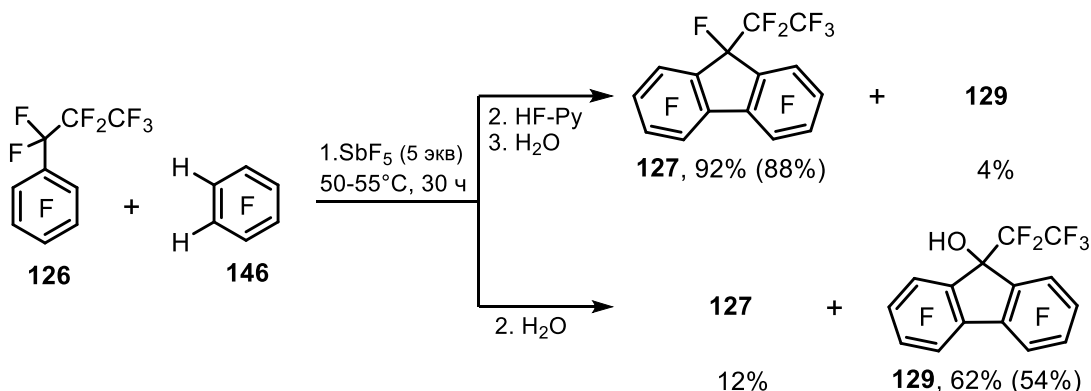
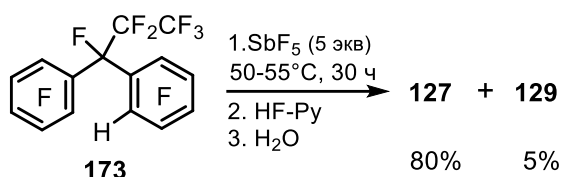


Схема 9

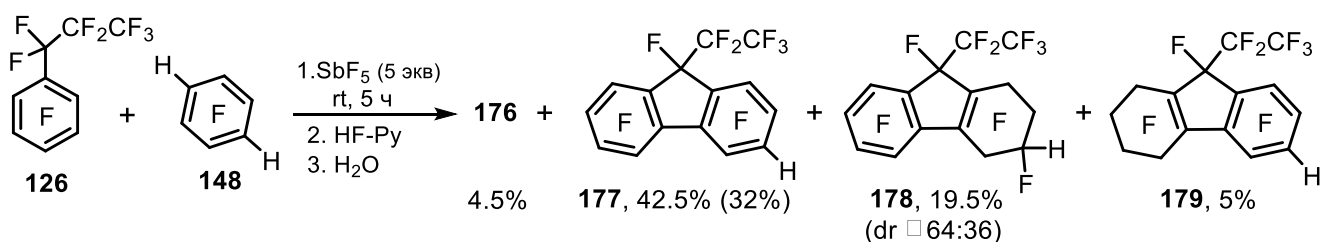


Следует отметить, что в работе [Mezhenkova et al. J. Fluorine Chem. 2018] флуорен **127** был получен в реакции пропилбензола **126** с пентафторбензолом в среде SbF_5 при 130 °С с препаративным выходом 46%, тогда как в

исследуемой реакции пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **146** этот продукт образуется с высоким выходом в более мягких условиях. Таким образом, эта реакция является эффективным методом синтеза флуорена **127**.

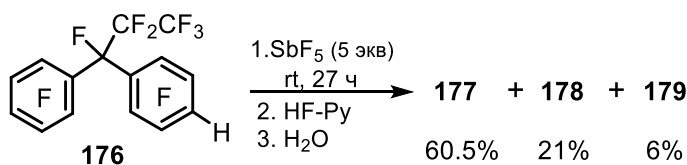
При взаимодействии пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **148** в среде пятифтористой сурьмы при комнатной температуре первоначально образующийся дифенилпропан **176** в условиях реакции практически полностью циклизуется во флуорены (Схема 10). Так, после обработки HF–Py получена смесь, содержащая в качестве основного продукта флуорен **177**, тетрагидрофлуорен **178** в виде двух пространственных изомеров наряду с тетрагидрофлуореном **179** и дифенилпропаном **176**. Значительное увеличение выдержки не приводит к существенным изменениям в соотношении продуктов и почти не увеличивает конверсию пропилбензола **126**.

Схема 10



соотношение по ЯМР ^{19}F :	126	176	177	178	179
5ч	21	: 3	: 33	: 24	: 6
45.5ч	19	: -	: 37	: 25	: 7

Схема 11

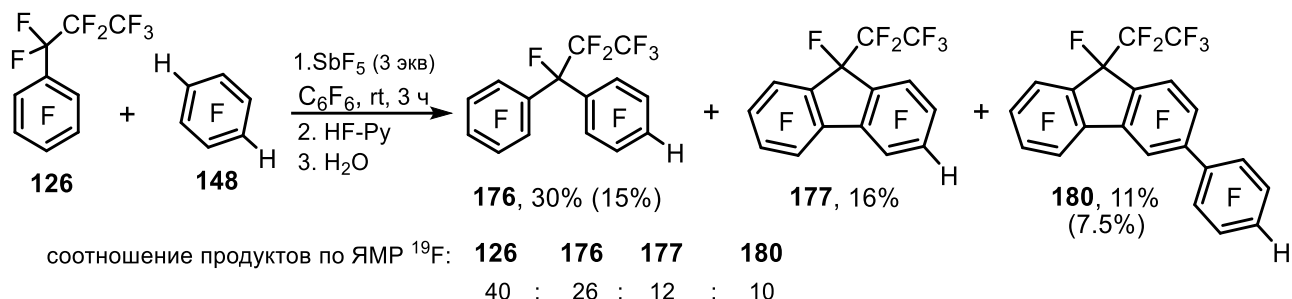


При взаимодействии дифенилпропана **176** со SbF_5 в аналогичных условиях также образуются флуорены **177–179** (Схема 11). С целью получения дифенилпропана **176** мы уменьшили количество эквивалентов SbF_5 ,

сократили время проведения реакции, а также использовали гексафторбензол для

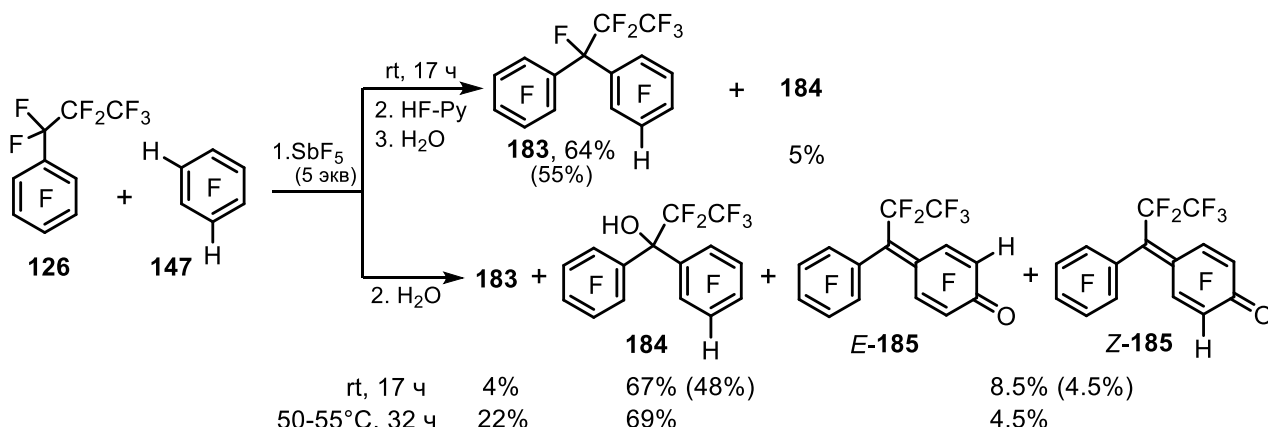
разбавления реакционной смеси. В результате дифенилпропан **176** действительно становится основным компонентом, однако даже в таких мягких условиях при неполной конверсии субстрата, наблюдается образование заметных количеств флуорена **177** и фенилфлуорена **180** (Схема 12).

Схема 12



При взаимодействии пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **147**, как и в аналогичной реакции этилбензола **145** с этим тетрафторбензолом (Схема 4), продукты циклизации не образуются. Выдерживание пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **147** в пятифтористой сурьме при комнатной температуре после обработки HF–Py дает, в основном, дифенилпропан **183**, а в аналогичной реакции после гидролиза получается дифенилпропанол **184** наряду с хинометидами *E*-**185** и *Z*-**185** (47:53). Проведение этой реакции при 50–55 °С приводит к подобной смеси, но с несколько бóльшим суммарным выходом (Схема 13).

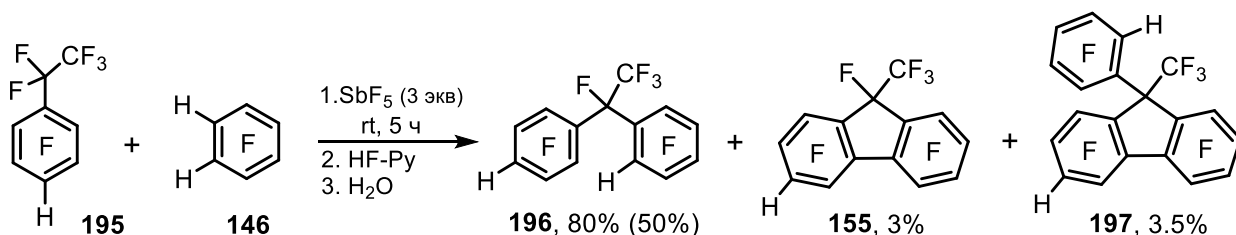
Схема 13



Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(пентафторэтил)бензола с тетрафторбензолами

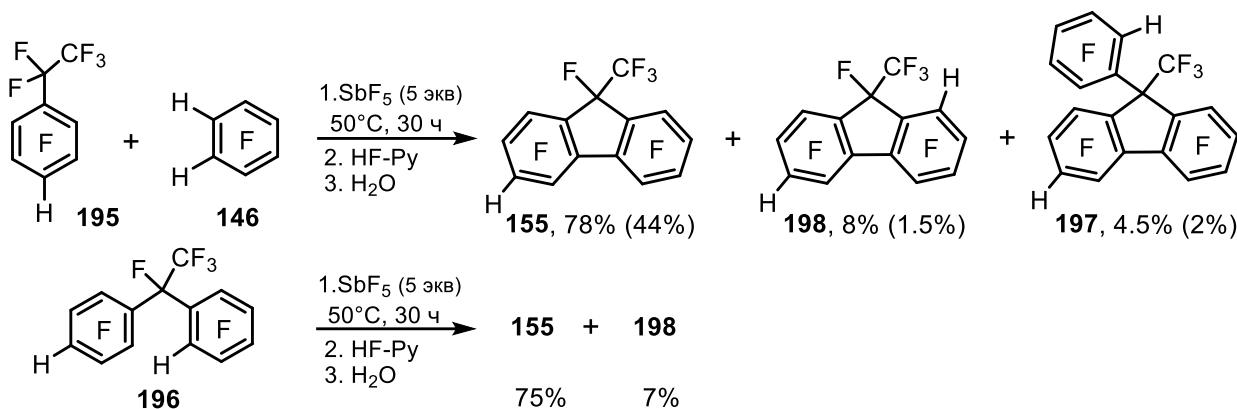
Реакция этилбензола **195** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при комнатной температуре приводит после обработки HF–Py к дифенилэтану **196** наряду с незначительными количествами флуорена **155** и фенилфлуорена **197** (Схема 14).

Схема 14

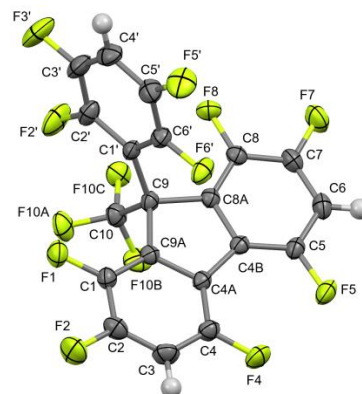


При нагревании этилбензола **195** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 образуется смесь флуоренов **155** и **198** со значительным преобладанием первого, а также фенилфлуорен **197**. Подобная смесь, но в отсутствие продукта **197**, получена из индивидуального дифенилэтана **196** в аналогичных условиях (Схема 15).

Схема 15



При взаимодействии этилбензола **195** с тетрафторбензолом **148** в среде SbF_5 за 3 часа получается дифенилэтан **199** наряду с флуореном **200** и фенилфлуореном **201** (Схема 16). В этом эксперименте наблюдалась неполная конверсия субстрата, и для ее увеличения был добавлен двукратный избыток тетрафторбензола **148**. В результате выход дифенилэтана **199** в реакции повышается, а флуорен **200** полностью превращается в фенилфлуорен **201**, от которого дифенилэтан **199** легко отделяется с помощью колоночной хроматографии. Препаративный выход дифенилэтана **199** составил 41%. Строение фенилфлуорена **201** установлено методом РСА (Рисунок 1).



при длительном выдерживании дифенилэтана **199** с пятифтористой сурьмой в условиях комнатной температуры (Схема 17). Следует отметить, что дигидрофлуорены **202** и **203** образуются с существенным преобладанием первого, имеющего в циклогексадиеновом фрагменте сопряженные двойные связи.

Схема 17

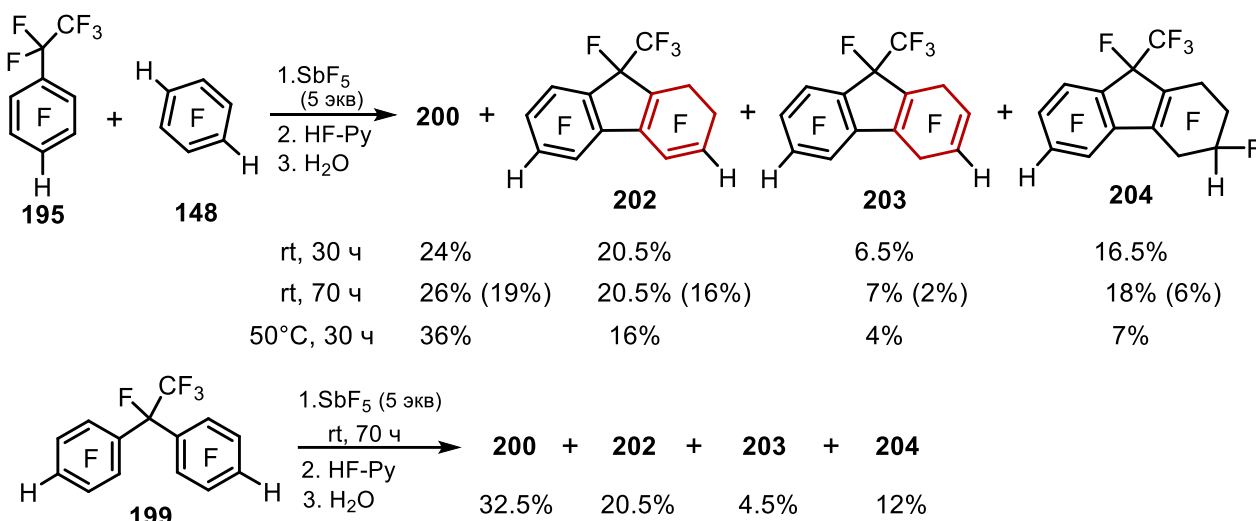
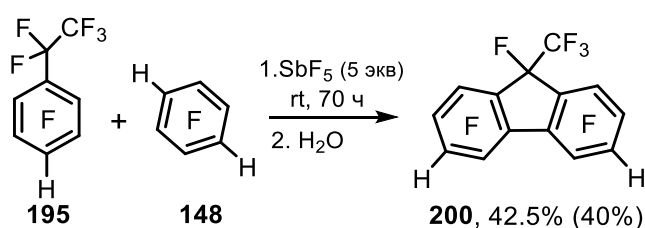


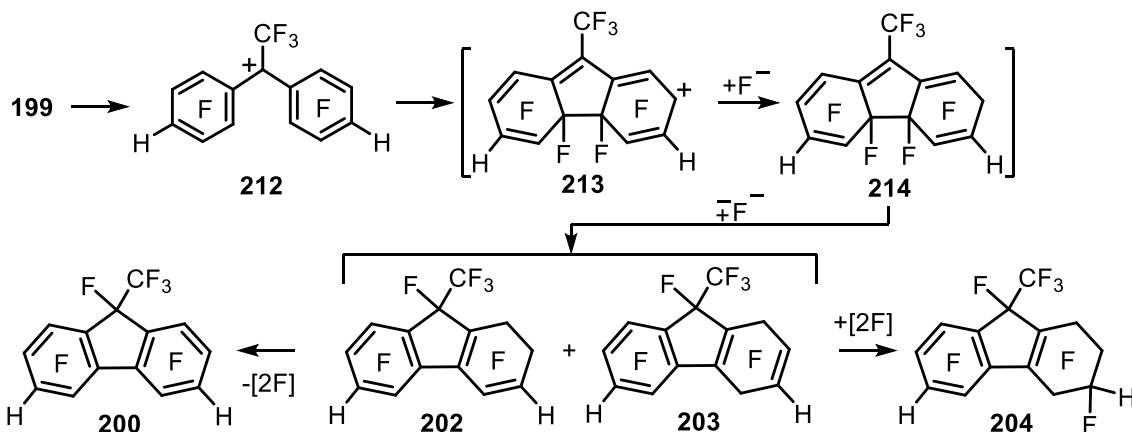
Схема 18



Флуорен **200** может быть синтезирован с удовлетворительным выходом в отсутствие соединений **202–204** при гидролизе реакционной смеси без предварительной обработки HF–Py. Эта реакция является удобным методом получения флуорена **200** (Схема 18).

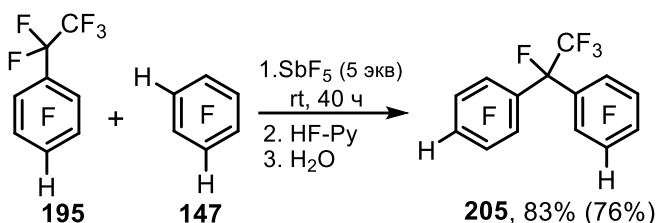
Таким образом, в описанной реакции наряду с флуореном **200** получаются дигидрофлуорены **202** и **203**. Подобный дигидрофлуорен **169** рассматривался нами ранее в качестве интермедиата при обсуждении механизма циклизации катиона **165** (Схема 6). Предполагаемый механизм образования соединений **200** и **202–204** представлен на Схеме 19.

Схема 19



Сначала катион **212** из дифенилэтана **199** превращается во флуоренильный катион **213**, который присоединяет анион фтора с образованием дигидрофлуорена **214**. Последний изомеризуется путем отщепления-присоединения аниона фтора, давая дигидрофлуорены **202** и **203**. Дефторирование этих соединений приводит к флуорену **200**, а фторирование – к тетрагидрофлуорену **204** (Схема 19). В отдельном эксперименте было показано, что дигидрофлуорены **202** и **203** в среде SbF_5 превращаются в продукты **200** и **204**.

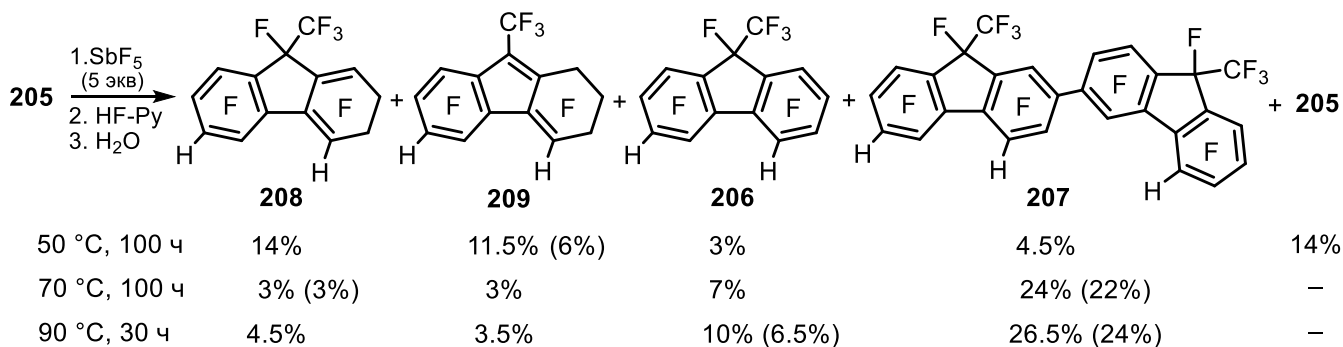
Схема 20



При взаимодействии этилбензола **195** с тетрафторбензолом **147** в среде SbF_5 при комнатной температуре после обработки HF-Py получается только дифенилэтан **205** (Схема 20).

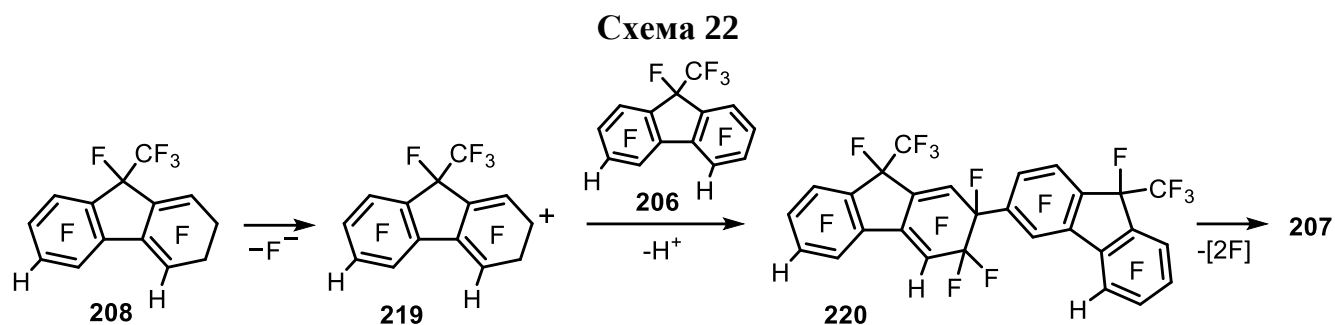
Нагревание дифенилэтана **205** с пятифтористой сурьмой при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 часов приводит к флуорену **206** и бифлуорену **207** с малыми выходами, а основными продуктами реакции являются дигидрофлуорены **208** и **209**. Несмотря на долгое время проведения реакции, полная конверсия субстрата не достигается. При повышении температуры реакции выходы флуорена **206** и, особенно, бифлуорена **207** заметно возрастают. Во всех случаях реакционные смеси были сильно осмолены, что объясняет весьма низкие выходы продуктов (Схема 21).

Схема 21



Таким образом, дифенилэтан **205** с атомом водорода в *мета*-положении дает продукты циклизации, в отличие от дифенилалканов **150** и **183** (Схемы 4, 13). Кроме того, в этой реакции получается бифлуорен **207** – продукт межмолекулярного сочетания по ароматическим фрагментам. Отметим, что в литературе отсутствуют сведения об образовании подобных бифлуоренов в SbF_5 -катализируемых реакциях.

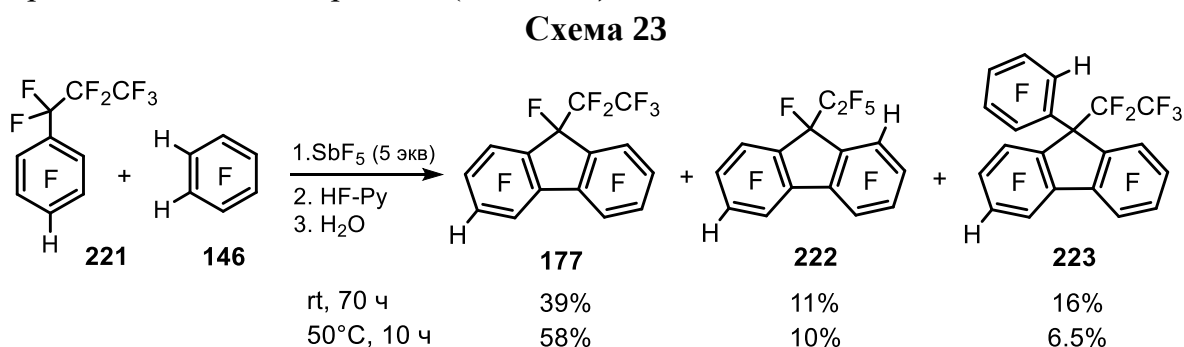
Бифлуорен **207**, по-видимому, получается в условиях реакции из дигидрофлуорена **208** и флуорена **206**. Дигидрофлуорен **208** под действием SbF_5 дает катион **219**, который взаимодействует с флуореном **206** с элиминированием протона и последующим дефторированием интермедиата **220**, приводящим к соединению **207** (Схема 22).



Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(гептафторпропил)бензола с тетрафторбензолами

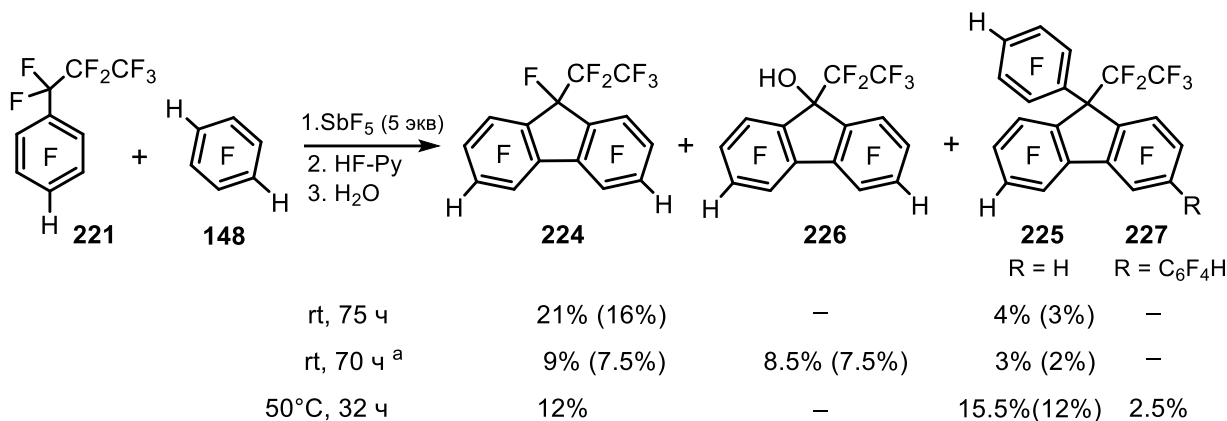
Как отмечалось выше, при взаимодействии пропилбензола **126** с тетрафторбензолами **146** и **148** первоначально образующиеся дифенилпропаны **173** и **176** с атомом водорода в *орто*- или *пара*-положении уже при комнатной температуре в условиях реакции циклизуются во флуорены. Такая же тенденция наблюдалась в случае дифенилэтанов **196** и **199** с атомами водорода в обеих фенильных группах. С учетом сказанного, при изучении взаимодействия пропилбензола **221** с тетрафторбензолами **146** и **148** мы не ставили перед собой задачу получения и выделения промежуточных дифенилпропанов, а сразу проводили реакции в условиях, способствующих их циклизации во флуорены.

Показано, что при длительном выдерживании пропилбензола **221** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при комнатной температуре с последующей обработкой $HF-Py$ образуются флуорены **177** и **222** с преобладанием первого и фенилфлуорен **223**. Повышение температуры до $50^\circ C$ позволяет значительно сократить время реакции, при этом суммарный выход продуктов увеличивается, а доля флуорена **177** в смеси возрастает (Схема 23).



Длительное выдерживание пропилбензола **221** с одним эквивалентом тетрафторбензола **148** в среде SbF_5 при комнатной температуре приводит после обработки $HF-Py$ к образованию флуорена **224** наряду с небольшим количеством фенилфлуорена **225**, а после гидролиза без предварительной обработки $HF-Py$ – к смеси флуорена **224**, флуоренола **226** и фенилфлуорена **225** (Схема 24).

Схема 24

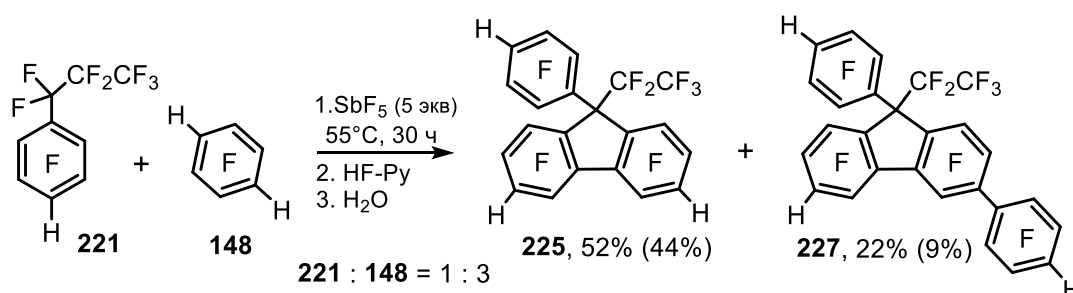


^a эту смесь подвергали гидролизу без предварительной обработки HF-Py

При повышении температуры реакции возрастает выход фенилфлуорена **225** относительно флуорена **224** вместе с некоторым увеличением суммарного выхода продуктов и появлением дифенилпроизводного **227** (Схема 24). Во всех случаях конверсия субстрата была меньше 50%, а выходы продуктов приведены в расчете на взятый в реакцию субстрат.

При нагревании пропилбензола **221** с трехкратным избытком тетрафторбензола **148** достигается полная конверсия субстрата, а реакционная смесь содержит, в основном, фенилфлуорен **225** наряду с дифенилфлуореном **227** в отсутствие флуорена **224** (Схема 25).

Схема 25



Таким образом, реакция пропилбензола **221** с тетрафторбензолом **148** малопригодна для синтеза флуорена **224** ввиду его низкого выхода при комнатной температуре и образования побочных продуктов при нагревании. В то же время реакция с избытком тетрафторбензола **148** позволяет получать фенилфлуорен **225** с препаративным выходом в 44%.

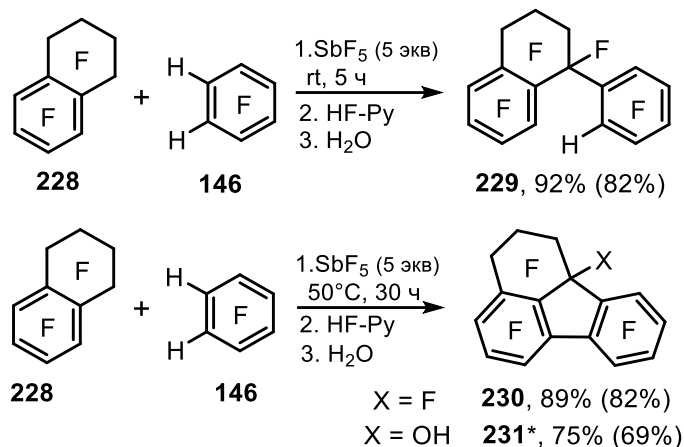
Реакции циклических аналогов перфторированных алкилбензолов с тетрафторбензолами

Отдельный интерес представляло рассмотреть в качестве субстратов некоторые циклические аналоги алкилбензолов **145** и **126**, из которых в реакциях с тетрафторбензолами могли бы получаться полициклические системы, содержащие флуореновый фрагмент. Наиболее близким к алкилбензолам можно считать тетралин **228**, имеющий наименее напряженный шестичленный алифатический цикл.

Показано, что при взаимодействии тетралина **228** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при комнатной температуре образуется фенилтетралин **229** после обработки

HF–Py. Нагревание эквимольной смеси **228** и **146** в пятифтористой сурьме приводит к флуорантену **230** после обработки реакционной смеси HF–Py или к флуорантенолу **231** после обработки водой (Схема 26). Очевидно, что в этой реакции сначала образуется фенилтетралин **229**, который затем претерпевает внутримолекулярную циклизацию с замещением атома водорода. Строение флуорантенолола **231** было установлено методом РСА (Рисунок 2).

Схема 26



* Получен при гидролизе смеси без обработки HF-Py

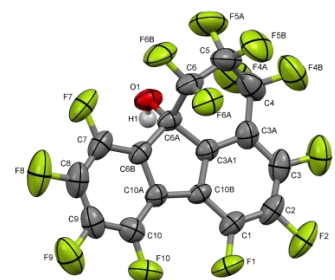


Рисунок 2 – Структура соединения **231**, по данным РСА

Аналогичным образом из этилтетралина **232** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 получен этилфлуорантен **233** в виде смеси двух диастереомеров с *цис*- или *транс*-расположением третичных атомов фтора (Схема 27).

Схема 27

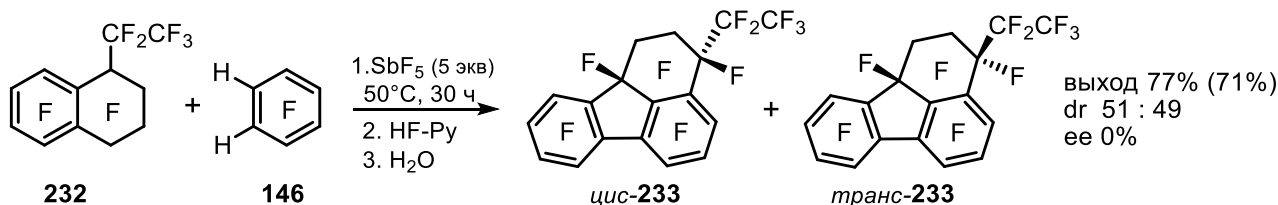
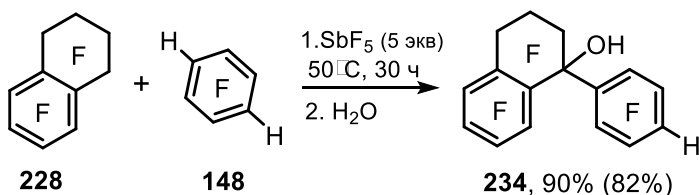


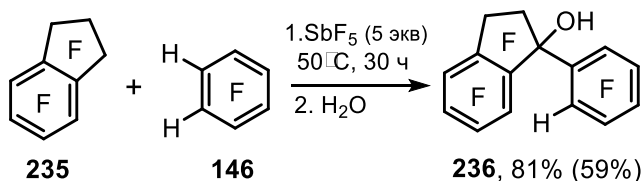
Схема 28



В отличие от реакции с тетрафторбензолом **146**, при взаимодействии тетралина **228** с тетрафторбензолом **148** в среде SbF_5 при нагревании в аналогичных условиях флуорантен не получается, а после гидролиза образуется фенилтетралинол **234** (Схема 28).

При использовании в качестве субстрата индана **235** с алифатическим циклом меньшего размера также не было обнаружено продуктов, содержащих флуореновый фрагмент (Схема 29).

Схема 29



Нагревание смеси индана **235** с тетрафторбензолом **146** в SbF_5 с последующим гидролизом приводит к фенилинданолу **236**.

2.6 Взаимодействие полифтортолуолов с тетрафторбензолами

Ранее было показано, что при взаимодействии перфтортолуола с пентафторбензолом в среде SbF_5 образуется перфтордифенилметан, который не претерпевает скелетных превращений под действием пятифтористой сурьмы даже при $200\text{ }^\circ\text{C}$ [Mezhenkova et al. J. Fluorine Chem. 2018]. Из наших исследований, изложенных в предыдущих разделах, можно сделать вывод о том, что полифторированные дифенилалканы, содержащие атом водорода в *орто*- или *пара*-положениях одной или обеих фенильных групп, циклизуются в более мягких условиях по сравнению с перфторированными аналогами. Принимая это во внимание, мы изучили возможность циклизации под действием SbF_5 некоторых дифенилметанов с атомами водорода в *орто*- или *пара*-положениях.

Наиболее перспективными представлялись дифенилэтаны **238** и **239**, которые легко образуются в реакции соответствующих толуолов с тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 . Показано, что при взаимодействии толуола **240** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при $130\text{ }^\circ\text{C}$ после гидролиза получается бензофенон **241** в отсутствие продуктов циклизации. Аналогичная реакция толуола **242** с тетрафторбензолом **148** приводит к бензофенону **243** (Схема 30).

Схема 30

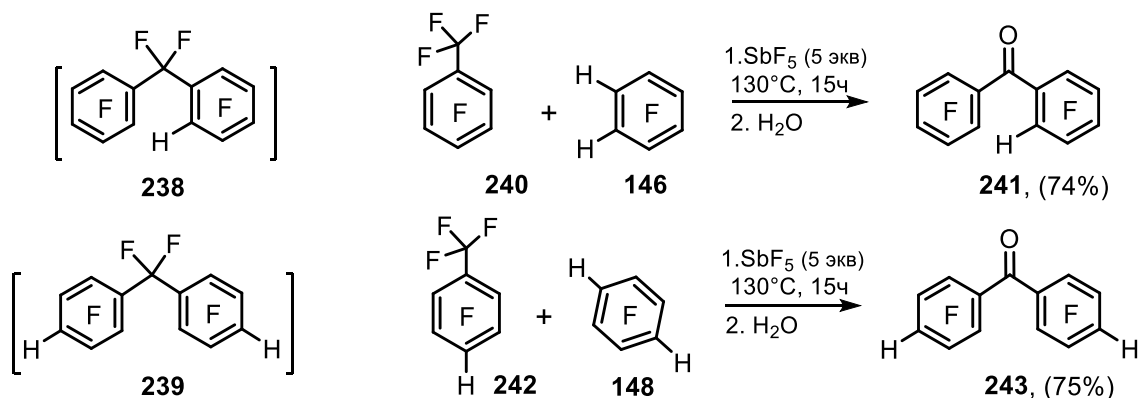
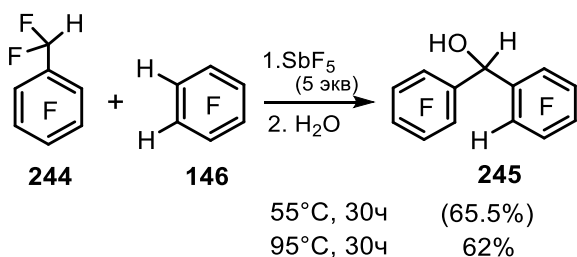


Схема 31



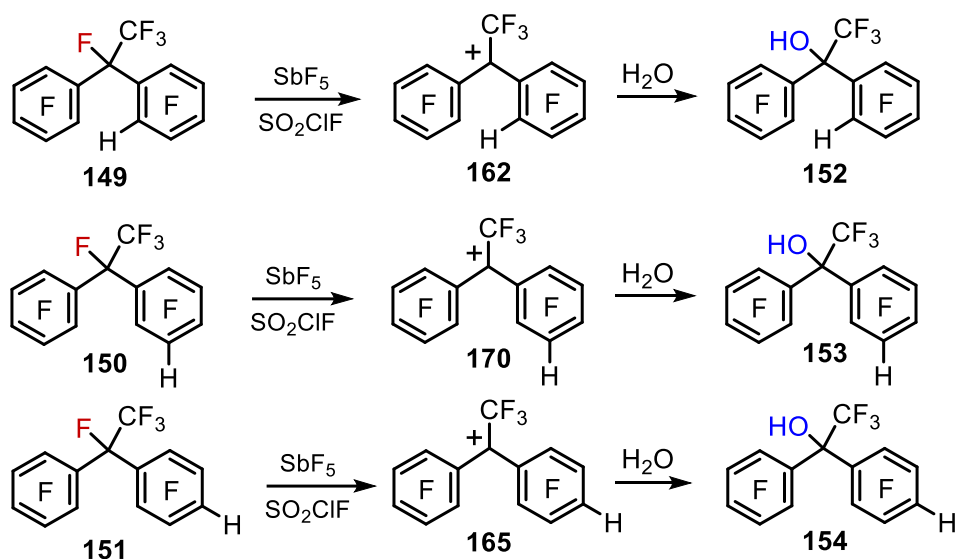
Замена атома фтора на водород в трифторметильной группе толуола также не способствует протеканию превращения. Бензальфторид **244** взаимодействует с тетрафторбензолом **146** в SbF_5 при $55\text{ }^\circ\text{C}$ или $95\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием после гидролиза дифенилкарбинола **245** (Схема 31).

Генерирование полифторированных дифенилалкильных и флуоренильных катионов

В предыдущих разделах при обсуждении механизмов образования флуоренов из дифенилалканов предполагалось, что циклизация происходит в промежуточных полифтор-1,1-дифенилалкильных катионах с образованием полифтор-9-алкилфлуоренильных катионов. Эти катионы были генерированы в отдельных экспериментах из соответствующих субстратов. Так, при растворении дифенилэтанов **149–151** в избытке

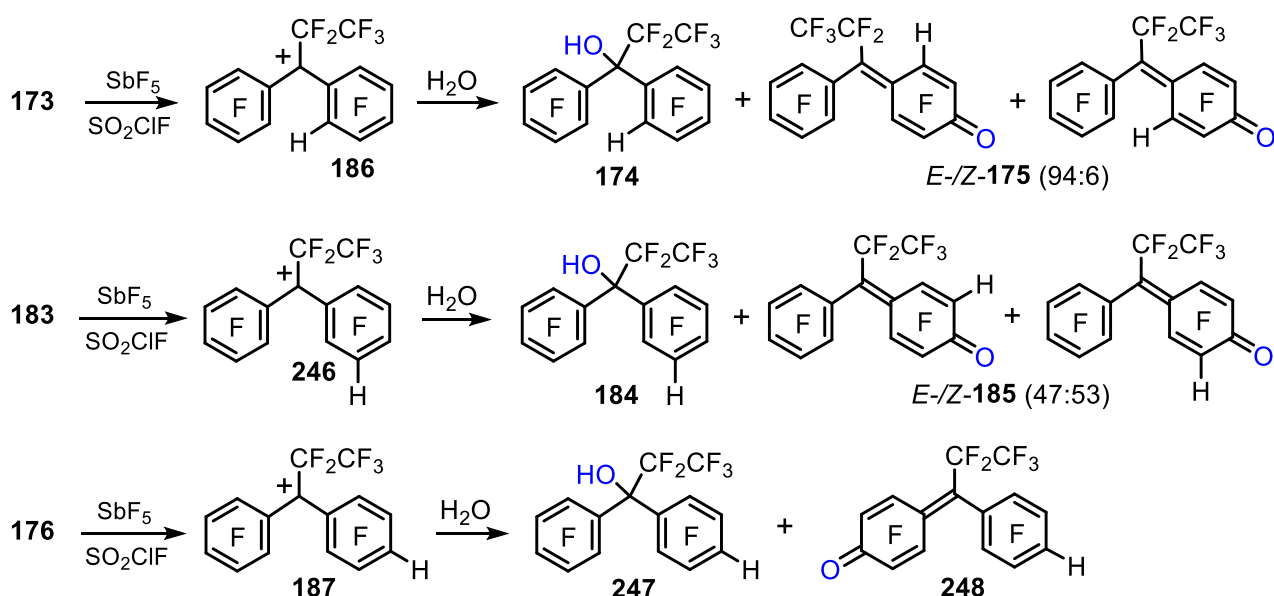
пятифтористой сурьмы (~20 эквивалентов) с добавлением SO₂ClF генерированы дифенилэтильные катионы **162**, **170**, **165**. Обработка водой растворов солей этих катионов приводит к дифенилэтанолам **152–154** соответственно (Схема 32).

Схема 32



Аналогичным образом из дифенилпропанов **173**, **183** и **176** генерированы дифенилпропильные катионы **186**, **246**, **187**. При гидролизе растворов солей этих катионов наряду с соответствующими дифенилпропанолами **174**, **184** и **247** получаются хинометиды **175**, **185** и **248** (Схема 33).

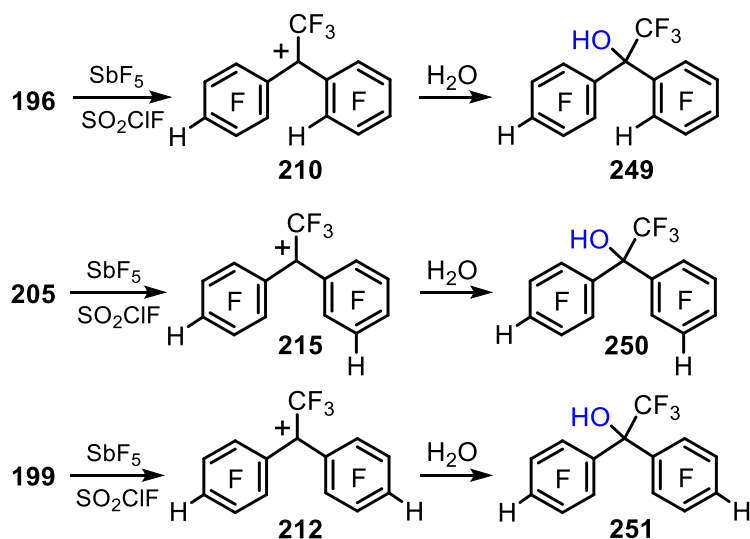
Схема 33



Образование хинометидов наряду с дифенилпропанолами объясняется тем, что в дифенилпропильных катионах у карбокатионного центра находится объемная пентафторэтильная группа, в результате чего взаимодействие с нуклеофилом (водой) идет не только по катионному центру, но и по стерически более доступному *пара*-положению одной из фенильных групп. Хинометиды **E-Z-185** образуются примерно в равном соотношении, тогда как в случае соединений **175** преимущественно получается *E*-изомер. Атом водорода несколько меньше атома фтора (R_{vdw} , 1.20 vs. 1.47 Å),

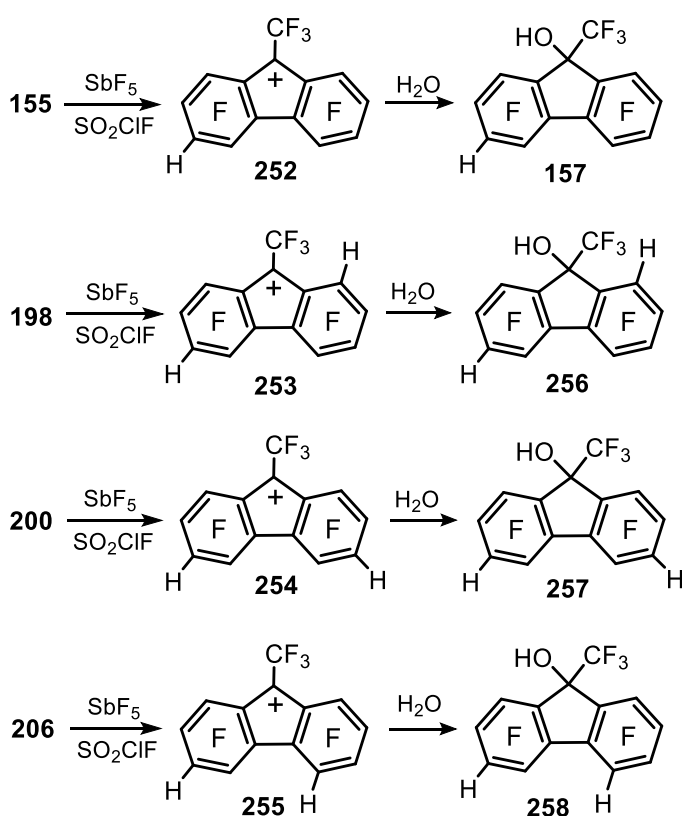
поэтому такое расположение хинометидного фрагмента с *орто*-атомом водорода вблизи объемной перфторэтильной группы, как в *E*-175, более благоприятно по стерическим факторам.

Схема 34



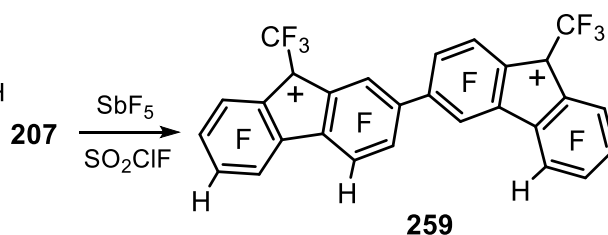
При растворении дифенилэтанов **196**, **205**, **199** в системе SbF_5 – SO_2ClF генерированы дифенилэтильные катионы **210**, **215**, **212**, содержащие по атому водорода в каждом из фенильных колец. При гидролизе растворов катионов были получены дифенилэтанола **249–251** (Схема 34).

Схема 35



Флуоренильные катионы **252–255** и **259** были генерированы из предшественников **155**, **198**, **200** и **206** в системе SbF_5 – SO_2ClF . В случае катиона **253**, растворяли смесь флуоренов **155** и **198** (65 : 35) и получали катионы **252** и **253** в том же соотношении. При обработке водой растворов солей катионов **155**, **198**, **200** и **206** образуются флуоренола **157**, **256**, **257** и **258** соответственно (Схема 35).

Схема 36



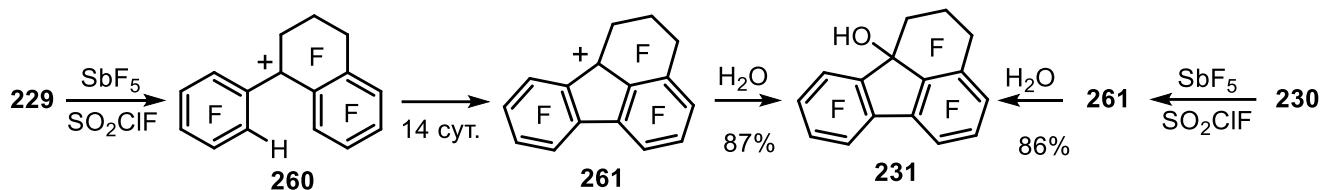
Из бифлуорена **207** аналогичным образом был генерирован бифлуорен-9,9'-диильный дикатион **259** (Схема 36).

Строение генерированных дифенилалкильных и флуоренильных катионов установлено на основании спектров ЯМР ^{19}F и подтверждено строением продуктов их гидролиза. В спектрах ЯМР ^{19}F катионов сигналы атомов фтора смещены в слабое поле по сравнению с аналогичными сигналами предшественников, причем наибольшее смещение $\Delta\delta$ как в случае дифенилалкильных, так и флуоренильных катионов

претерпевают сигналы атомов фтора, находящихся в *пара*- и *орто*-положениях относительно катионного центра.

При растворении фенилтетралина **229** в системе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$ генерирован фенилтетралинильный катион **260**. Показано, что при длительном выдерживании раствора при комнатной температуре этот катион претерпевает циклизацию с образованием флуорантенильного катиона **261**. Флуорантенильный катион **261** также генерирован из флуорантена **230**. Гидролиз соли катиона **261** приводит к флуорантенолу **231** (Схема 37).

Схема 37



Превращение фенилтетралинильного катиона **260** во флуорантенильный катион **261** *in situ* удалось наблюдать методом ЯМР ^{19}F (Рисунок 3).

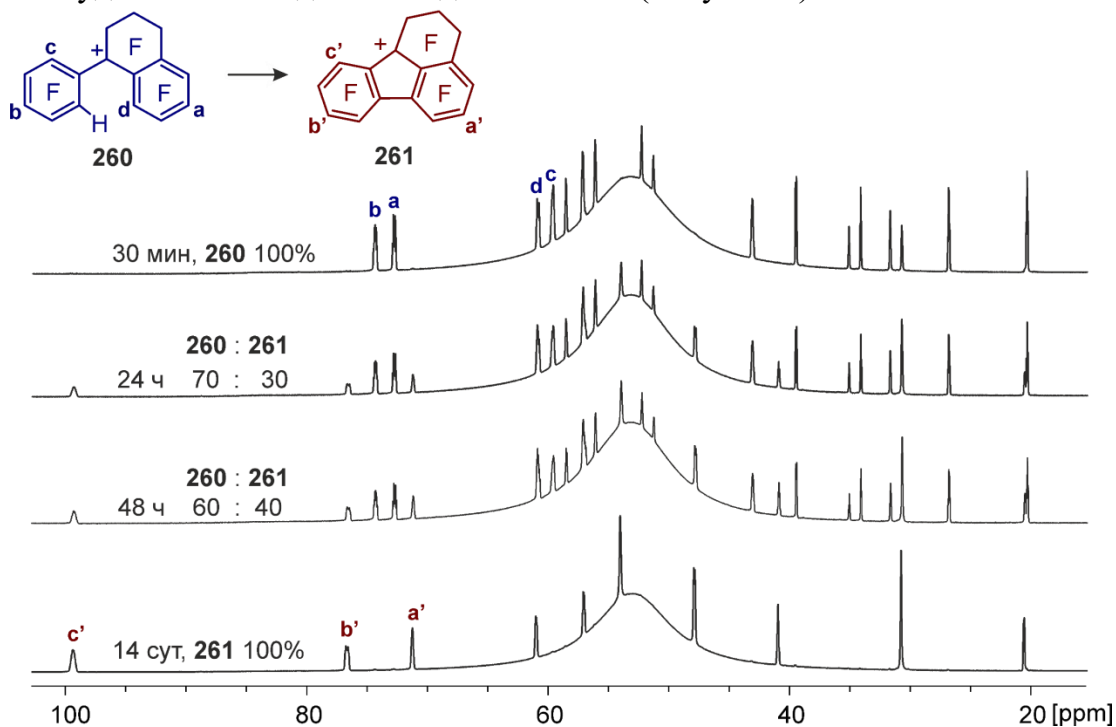


Рисунок 3 – Спектры ЯМР ^{19}F катионов **260** и **261**

Строение новых соединений

Состав и строение новых соединений устанавливались на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^1H и ^{13}C с привлечением в ряде случаев методов двумерной корреляционной ЯМР-спектроскопии.

Например, в случае бифлуорена **207** для установления положений связывания флуореновых фрагментов и отнесения сигналов между этими фрагментами была проведена серия двумерных ЯМР-экспериментов (Рисунок 4). Двумерные эксперименты проводились также для установления *цис*-/*транс*-конфигурации

изомеров флуорантена **233** и отнесения третичных атомов фтора в каждом изомере (Рисунок 4).

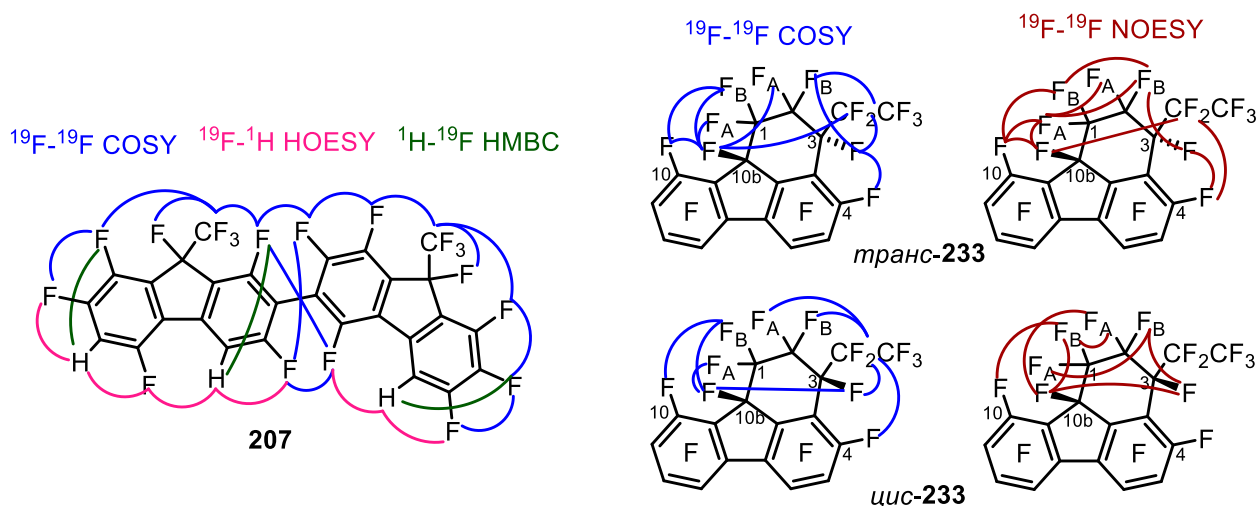


Рисунок 4 – Некоторые кросс-пики (указаны дугами), наблюдаемые в 2D ЯМР спектрах соединений **207** и **233**

Выводы

1. Показано, что взаимодействие полифторированных этил- и пропилбензолов с изомерными тетрафторбензолами в среде SbF_5 приводит к образованию соответствующих 1,1-дифенилалканов, которые под действием пятифтористой сурьмы претерпевают внутримолекулярную циклизацию с формированием 9-алкил-флуоренов. Выявлены основные закономерности протекания данных превращений.
2. Установлено, что полифтор-1,1-дифенилалканы, содержащие атом водорода в *орто*-положении, циклизуются во флуорены по пути внутримолекулярного замещения атома водорода. В случае дифенилалканов с атомом водорода в *пара*-положении циклизация происходит через промежуточное образование дигидрофлуоренов, а дальнейшие процессы дефторирования и фторирования приводят к смеси флуорена и тетрагидрофлуорена. Промежуточные дигидрофлуорены были зафиксированы и выделены в реакциях 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана и 1,1-бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана.
3. Найдено, что полифтор-1,1-дифенилалканы, содержащие атомы водорода в *орто*-или *пара*-положениях, претерпевают циклизацию во флуорены в более мягких условиях по сравнению с их перфторированными аналогами, тогда как наличие атома водорода в *мета*-положении существенно снижает склонность субстратов к данному превращению. Установлено, что полифтор-1,1-дифенилпропаны характеризуются более высокой реакционной способностью в реакции циклизации по сравнению с соответствующими полифтор-1,1-дифенилэтанами.
4. Обнаружено, что при взаимодействии 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана с пятифтористой сурьмой может быть получен полифторированный 9,9'-диметил-2,3'-бифлуорен, что является первым примером образования соединений с бифлуореновым остовом в SbF_5 -катализируемых реакциях.

5. Продemonстрирована возможность препаративного получения полифторированных флуоренов в реакциях полифторалкилбензолов с тетрафторбензолами без выделения промежуточных полифтор-1,1-дифенилалканов.
6. Установлено, что взаимодействие перфтортетралина и перфтор-1-этилтетралина с 1,2,3,4-тетрафторбензолом в среде пятифтористой сурьмы приводит к образованию 1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантенов, содержащих структурный фрагмент флуорена.
7. Продemonстрировано образование из соответствующих предшественников полифторированных 1,1-дифенилалкильных и 9-метилфлуоренильных катионов – ключевых интермедиатов реакции циклизации.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. T.V. Mezhenkova, **V.V. Komarov**, V.M. Karpov, I.V. Beregovaya, Ya.V. Zonov Synthesis of 1-(tetrafluorophenyl)perfluoro-1-phenylethanes and their cyclization into polyfluoro-9-methylfluorenes under the action of antimony pentafluoride // Journal of Fluorine Chemistry. – 2020. – V. 237, P. 109615. – DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109615
2. T.V. Mezhenkova, **V.V. Komarov**, V.M. Karpov, Ya.V. Zonov, Yu.V. Gatilov Reaction of perfluorotetralin with 1,2,3,4-tetrafluorobenzene in SbF₅ medium: The formation of polycyclic compounds with a new carbon framework // Journal of Fluorine Chemistry. – 2021. – V. 250, P. 109882. – DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109882
3. **V.V. Komarov**, T.V. Mezhenkova, V.M. Karpov, Ya.V. Zonov, V.I. Krasnov Formation of polyfluoro-1-ethylfluorenes in the reaction of perfluoropropylbenzene with tetrafluorobenzenes in an SbF₅ medium // Journal of Fluorine Chemistry. – 2023. – V. 271, P. 110186. – DOI: 10.1016/j.jfluchem.2023.110186
4. **V.V. Komarov**, V.I. Krasnov, V.M. Karpov, D.A. Parkhomenko, T.V. Mezhenkova Perfluoro-3-ethyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene // Molbank. – 2024. – № 3, P. M1842. – DOI: 10.3390/M1842
5. **V.V. Komarov**, V.I. Krasnov, V.M. Karpov, Y.V. Zonov, D.A. Parkhomenko, T.V. Mezhenkova SbF₅-Mediated Cyclization of Polyfluorinated 1,1-Diphenylethanes to Polyfluoro-9-Methylfluorenes: Revealed Dihydrofluorene Intermediates and Bifluorene Products // ChemistrySelect. – 2025. – Vol. 10. – № 22, P. e01998. – DOI: 10.1002/slct.202501998

Тезисы докладов на конференциях:

1. В.В. Комаров, Т.В. Меженкова Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы // Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации.": Сборник научных трудов. – 2018. – Ч. 3. – С. 47–49. (г. Новосибирск)
2. В.В. Комаров, Т.В. Меженкова Взаимодействие перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы // Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации.": Сборник научных трудов. – 2019. – Ч. 3. – С. 65–67. (г. Новосибирск)
3. В.В. Комаров Получение полифторированных 1,1-дифенилэтаноов из перфтор-этилбензола с тетрафторбензолами в присутствии SbF₅ // XX Международная

научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых "Химия и химическая технология в XXI веке": Сборник тезисов. – 2019. – С. 174. (г. Томск)

4. В.В. Комаров, Т.В. Меженкова Арилирование перфторпропилбензола тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 // XXI Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых "Химия и химическая технология в XXI веке": Сборник тезисов. – 2020. – С. 196–197. (г. Томск)
5. Т.В. Меженкова, В.В. Комаров, В.М. Карпов, Я.В. Зонов, Ю.В. Гатилов Образование полифторированных полициклических соединений с неизвестным углеродным скелетом в реакции перфтортетралина с 1,2,3,4-тетрафторбензолом в среде SbF_5 // Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии": Сборник тезисов. – 2021. – С. 92. (г. Новосибирск)
6. В.В. Комаров, Т.В. Меженкова, В.М. Карпов, Я.В. Зонов Образование полифтор-9-этилфлуоренов в реакции перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы // Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии": Сборник тезисов. – 2023. – С. 129. (г. Новосибирск)
7. В.В. Комаров, Т.В. Меженкова, В.М. Карпов, Я.В. Зонов, В.И. Краснов Синтез 1,1-бис(тетрафторфенил)тетрафторэтанов и их циклизация в полифтор-9-метилфлуорены // Всероссийская молодежная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии": Сборник тезисов. – 2024. – С. 115. (Кемеровская обл., п. Шерегеш)