

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Комаров Владислав Владимирович

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

Специальность 1.4.3 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук

Меженкова Татьяна Владимировна

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Способы получения фторированных флуоренов и их производных (обзор литературы) . 8	8
1.1 Получение нефторированных и малофторированных флуоренов	8
1.1.1 Реакции сочетания, катализируемые солями переходных металлов.....	9
1.1.2 Реакции внутримолекулярного ацилирования и алкилирования.....	11
1.1.3 Реакции электроциклизации	14
1.1.4 Образование флуоренов в реакциях другого типа	17
1.1.5 Введение атомов фтора или фторсодержащих групп во флуорены	21
1.2 Получение полифторированных флуоренов.....	28
1.2.1 Получение полифторированных флуоренов из бифенильных субстратов	29
1.2.2 Получение полифторированных флуоренов из дифенилалкильных субстратов	31
ГЛАВА 2. Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкилфлуорены в среде пятифтористой сурьмы (результаты и обсуждение)	36
2.1 Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами	36
2.2 Взаимодействие перфторпропилбензола с тетрафторбензолами	40
2.3 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(пентафторэтил)бензола с тетрафторбензолами	45
2.4 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(гептафторпропил)бензола с тетрафторбензолами.....	51
2.5 Реакции циклических аналогов перфторированных алкилбензолов с тетрафторбензолами .	52
2.6 Взаимодействие полифтортолуолов с тетрафторбензолами.....	54
2.7 Генерирование полифторированных дифенилалкильных и флуоренильных катионов	55
2.8 Строение новых соединений	61
2.8.1 Строение флуоренов.....	61
2.8.2 Строение 1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантенов	65
2.8.3 Явление затрудненного вращения алкильной и фенильной групп в фенилфлуоренах	67
2.8.4 Строение хинометидов	72
2.8.5 Строение катионов.....	73
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	76
3.1 Физико-химические методы анализа.....	76
3.2 Исходные соединения	77

3.3 Общие методики некоторых процедур	78
3.4 Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами в среде SbF_5	78
3.5 Взаимодействие перфторпропилбензола с тетрафторбензолами в среде SbF_5	85
3.6 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторэтил)бензола с тетрафторбензолами в среде SbF_5	96
3.7 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторпропил)бензола с тетрафторбензолами в среде SbF_5	106
3.8 Взаимодействие полифтортолуолов с тетрафторбензолами в среде SbF_5	110
3.9 Генерирование полифтор-1,1-дифенилалк-1-ильных катионов	116
3.10 Генерирование 1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфтортетралин-1-ильного и перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантен-10b-ильного катионов.....	121
3.11 Генерирование полифтор-9-метилфлуорен-9-ильных катионов	122
3.12 Кристаллографические данные	126
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Органическая химия фтора является интенсивно развивающимся направлением современной органической химии [1–3]. Фторорганические соединения в настоящее время занимают важное место среди практически значимых органических продуктов и широко используются в материаловедении, фармацевтической и агрохимической промышленности [4–6]. 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 [7–10], катализа [11], а также для разработки новых лекарственных средств [12–19]. Например, олигоперфтор-9,9-диметилфлуорены [7], поли(9,9-дифторфлуорен) [10] и полифторированные инденофлуорены [20,21] 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 [11]. 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 [22,23], 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 [24–28].

В лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН были обнаружены и изучаются реакции полифторароматических соединений с кислотами Льюиса, происходящие с изменением углеродного скелета [1]. 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-фенил-индана 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 [29,30]. Недавно было найдено, что перфтор-1,1-дифенилалканы при нагревании с пятифтористой сурьмой претерпевают внутримолекулярную циклизацию с образованием перфтор-9-алкилфлуоренов [31]. 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 получают 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 бо́льшая 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-пентафторэтилфлуорена 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}F – ^{19}F COSY, ^1H – ^{19}F HMBC, ^{19}F – ^{19}F NOESY, ^{19}F – ^1H NOESY, а также ^1H – ^{13}C HSQC и ^1H – ^{13}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, заключения, 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.

ГЛАВА 1. Способы получения фторированных флуоренов и их производных (обзор литературы)

1.1 Получение нефторированных и малофторированных флуоренов

Флуорен, как и многие другие полициклические ароматические углеводороды, встречается в природе в каменноугольной смоле, из которой его и получают в промышленности. Производные флуорена относительно редко встречаются в живой природе, но некоторые биологически активные представители этого класса соединений были выделены из растений и грибов [32–38] (Рисунок 1).

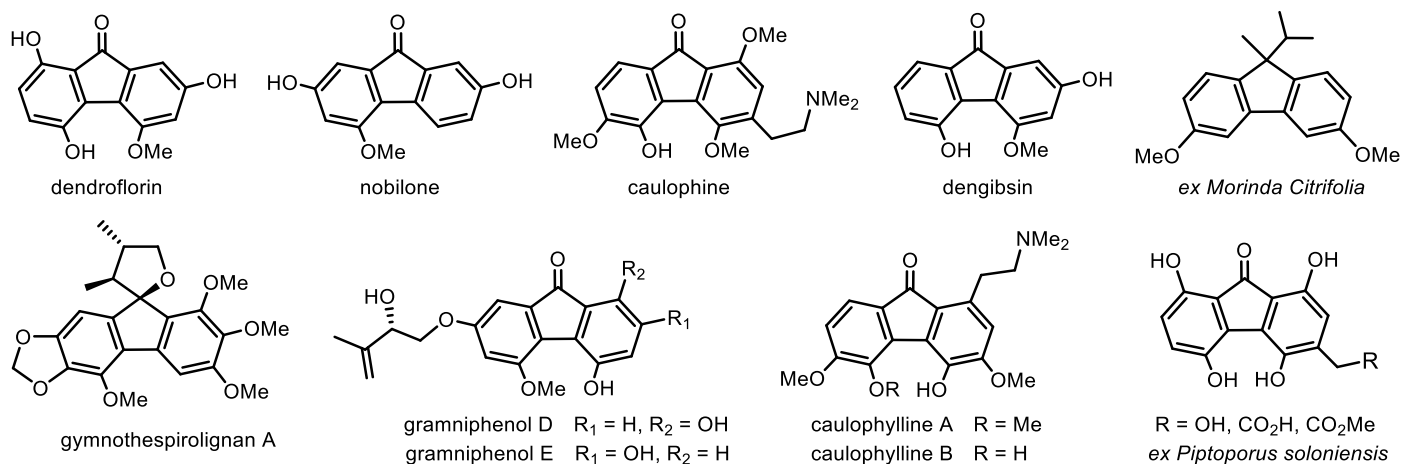


Рисунок 1 – Производные флуорена, встречающиеся в природе

Существует несколько изомерных форм флуорена, различающихся положением sp^3 -гибридизованного атома углерода (Рисунок 2). Для большинства известных флуоренов этот алифатический узел расположен в 9-ом положении, между двумя ароматическими фрагментами. В номенклатурном названии соединений это отражается префиксом "9H-", хотя в научной литературе это уточнение нередко опускается. Другие изомеры, а именно 1H- [39], 3H- [40,41], и 4aH-флуорены [42–44], имеющие один ароматический фрагмент, а также 2H-, 4H-, и 8aH-флуорены, не содержащие фениленовых фрагментов, представлены в литературе в ограниченном объеме и в рамках настоящего обзора не рассматриваются.

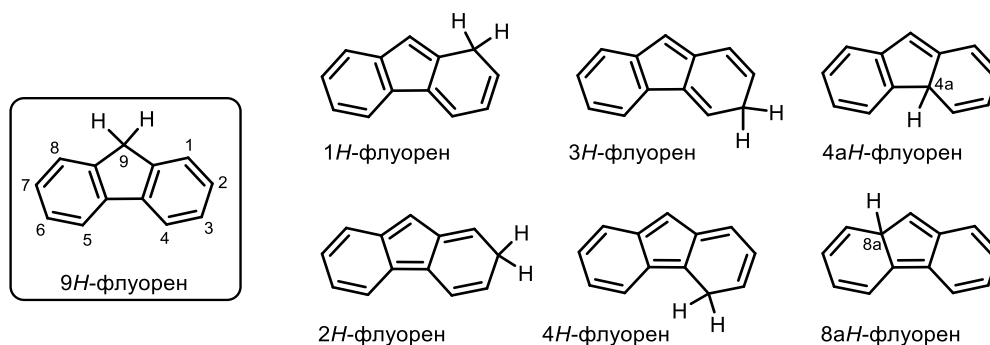


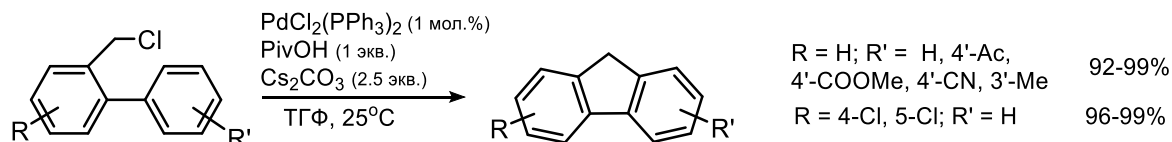
Рисунок 2 – Изомерные формы флуорена

1.1.1 Реакции сочетания, катализируемые солями переходных металлов

Флуорены активно применяются в различных областях науки и техники и являются хорошо изученным классом соединений [45–50]. Традиционные подходы к синтезу флуоренов преимущественно основаны на реакциях циклизации производных дифенилметана или бифенила, реализуемых в рамках различных типов химических превращений. В литературе широко представлены примеры реакций кросс-сочетания, протекающих в присутствии солей и комплексов переходных металлов (чаще всего платиновой группы), используемых в качестве катализаторов. Реакции этого типа позволяют получать спектр замещенных флуоренов с довольно высокими выходами. Ввиду значительного многообразия рассмотрим лишь некоторые из них.

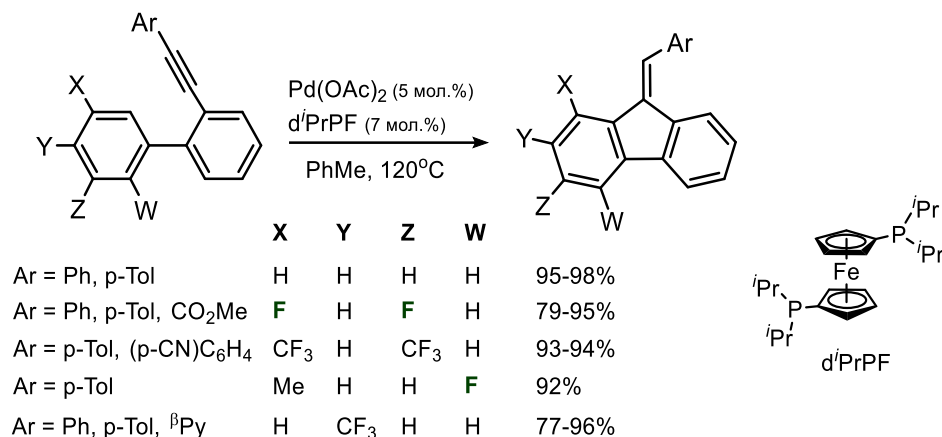
В работе [51] описан Pd-катализируемый синтез флуоренов из 2-(хлорметил)бифенилов, при этом в качестве лиганда использовали трифенилфосфин и пивалиновую кислоту, а основанием служил карбонат цезия. Следует заметить, что реакция протекает при комнатной температуре, а выходы флуоренов близки к количественным (Схема 1).

Схема 1



Циклизация 2-(арилэтинил)бифенилов при нагревании с ацетатом палладия в отсутствие основания происходит в *5-exo-dig* манере с образованием 9-бензилиденфлуоренов, в том числе содержащих атомы фтора [52] (Схема 2).

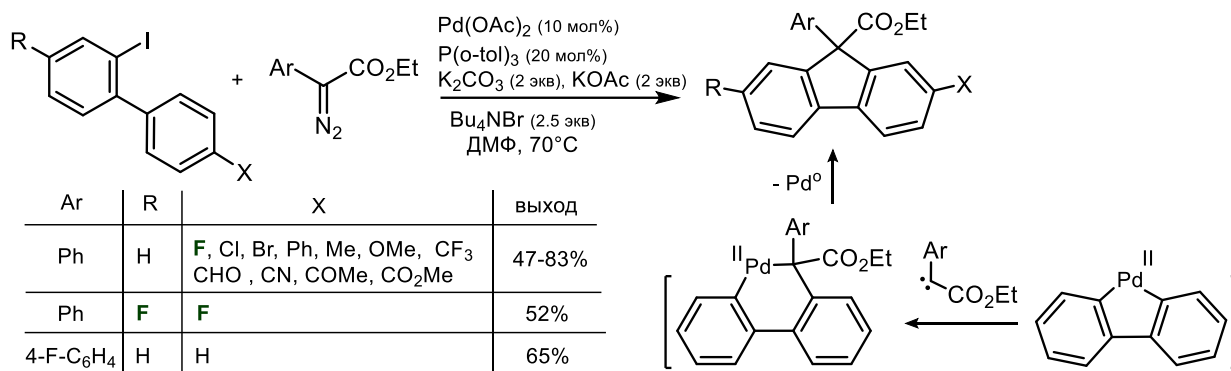
Схема 2



При взаимодействии 2-иодбифенилов с этил арилдiazоацетатами в присутствии соли палладия образование флуорена происходит в результате внедрения карбеновой частицы по связи C–Pd пятичленного палладацикла, образующегося первоначально в результате окислительного присоединения палладия к бифенилу. Такой подход позволил получить этил

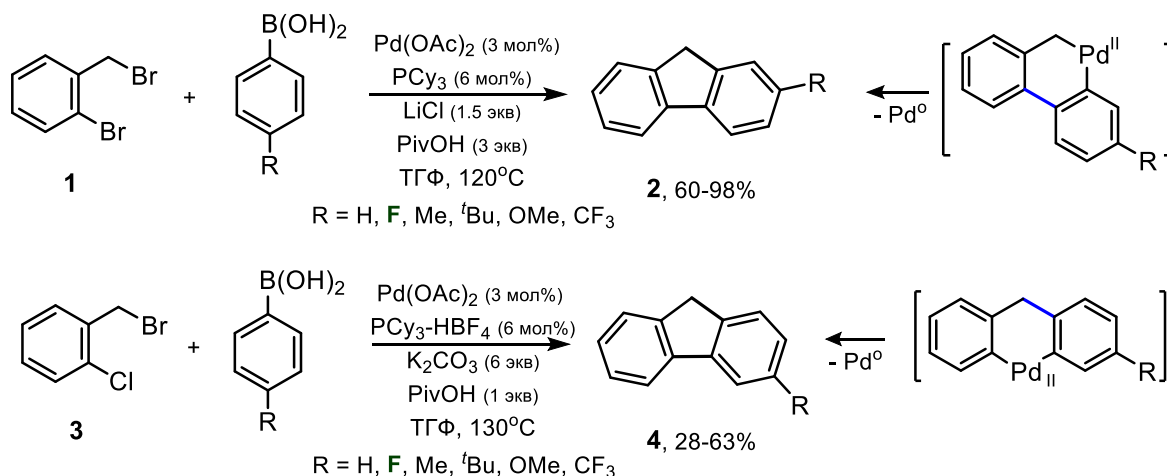
9-фенилфлуорен-9-карбоксилаты [53] (Схема 3).

Схема 3



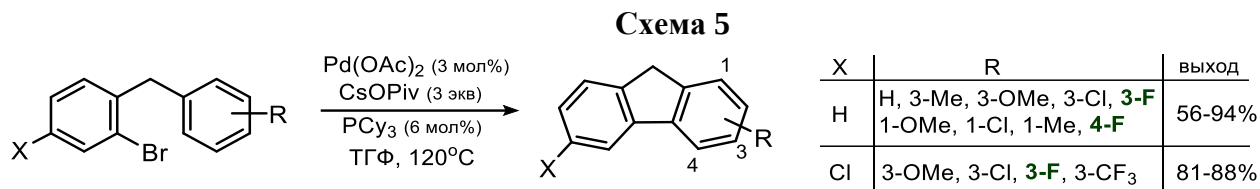
Взаимодействием 2-галогенбензилбромидов с фенилбороновыми кислотами в присутствии ацетата палладия в результате тандемного меж- и внутримолекулярного кросс-сочетания были получены флуорены, в том числе содержащие один атом фтора. Последовательность построения C–C связей регулируется выбором галогена в ароматическом кольце бензилбромида и добавками к каталитической системе. Так, из *бромбензилбромида* **1** образуются 2-замещенные флуорены **2**, при этом сначала реализуется сочетание субстрата с бороновой кислотой по связи Ar–Br, а уже затем внутримолекулярная циклизация бифенильного интермедиата с участием бензильного атома брома через образование палладацикла. Последовательность образования C–C связей изменяется, если исходить из *хлорбензилбромида* **3**, при этом получают уже 3-замещенные флуорены **4** [54] (Схема 4).

Схема 4



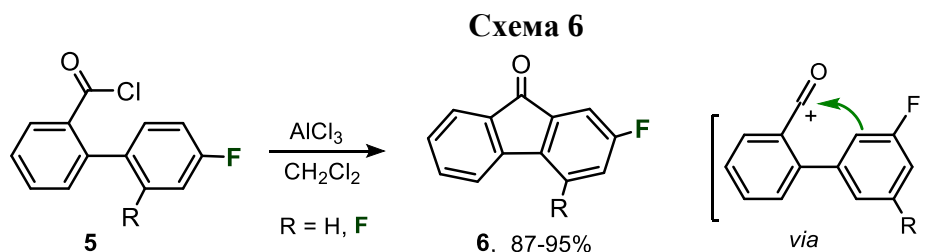
В рассматриваемых реакциях сочетания основной массив исследований сосредоточен на бифенильных субстратах. В то же время производные дифенилметана в качестве субстратов, хотя и изучены в меньшей степени, представлены в литературе и демонстрируют значительный потенциал для построения флуоренов. Например, 2-бромдифенилметаны циклизируются в соответствующие

флуорены с хорошими выходами и селективностью при нагревании в ТГФ в присутствии ацетата палладия [55] (Схема 5).

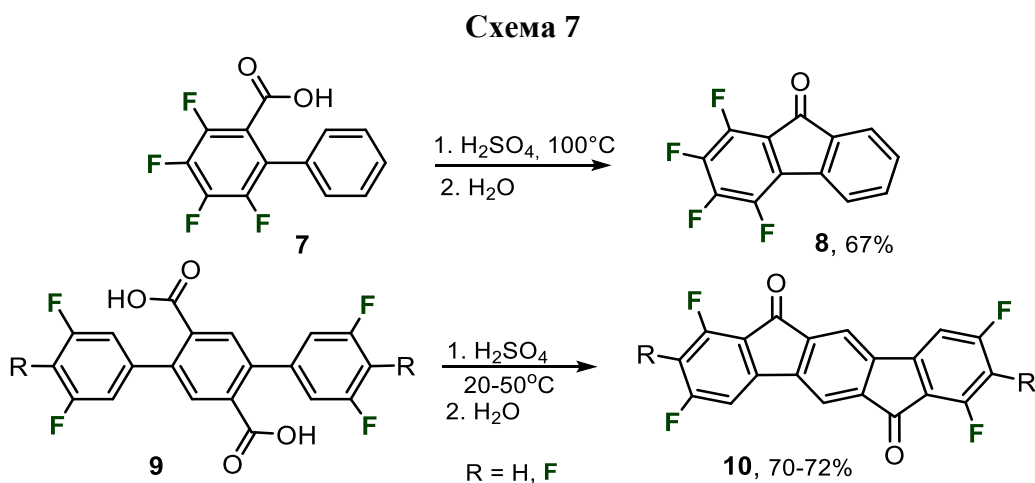


1.1.2 Реакции внутримолекулярного ацилирования и алкилирования

Одним из эффективных стратегических подходов к построению флуоренового остова являются внутримолекулярные реакции алкилирования и ацилирования. В этом контексте особое внимание привлекают 2-замещённые бифенилы, которые выступают в роли удобных субстратов благодаря близкому расположению реакционных центров в *орто*-положениях, способствующих эффективному замыканию пятичленного цикла. В частности, образование флуоренов может происходить в результате внутримолекулярного ацилирования в бифенил-2-карбоновых кислотах и их производных. Например, хлорангидриды **5** под действием хлористого алюминия циклизируются во флуореноны **6** [9] (Схема 6).

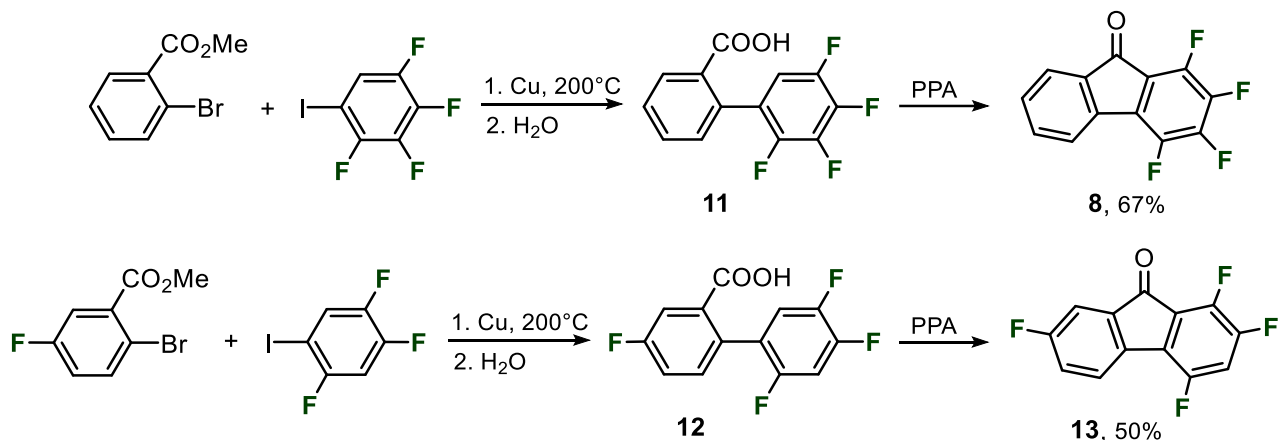


Нагревание бифенилкарбоновой кислоты **7** в присутствии концентрированной серной кислоты с последующим гидролизом приводит к тетрафторфлуоренону **8** [26]. Подобный способ применялся для получения фторированных инденофлуорендионов **10** из терфенилдикарбоновых кислот **9** [21] (Схема 7).



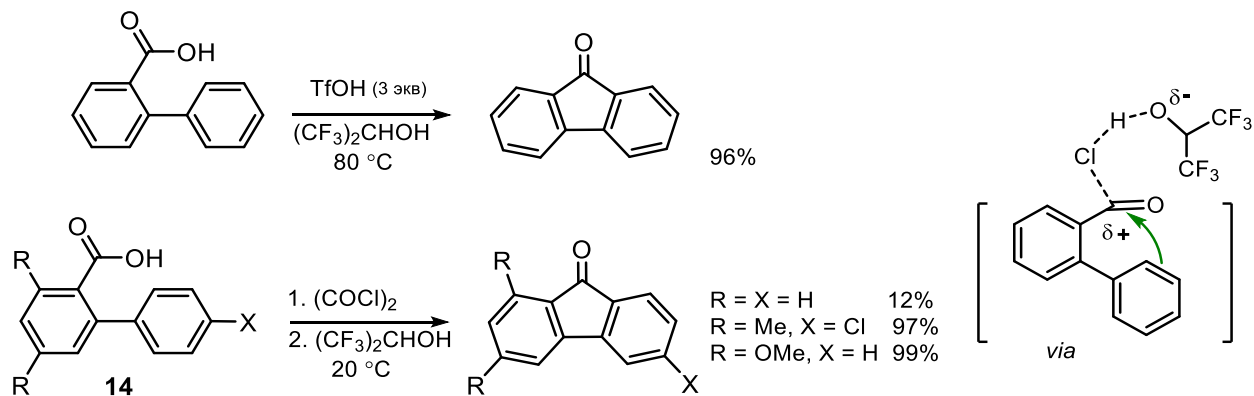
В цикле работ, посвященных синтезу фторсодержащих флуоренонов, было показано, что образующиеся в реакции кросс-сочетания Ульмана бифенилкарбоновые кислоты **11** и **12** также могут превращаться во флуореноны **8** и **13** соответственно в результате аналогичного превращения в присутствии полифосфорных кислот [56,57] (Схема 8).

Схема 8



Под действием трифторметансульфоновой кислоты (TfOH) в гексафторизопропанол бифенил-2-карбоновая кислота легко превращается во флуорен-9-он [58]. В то же время полученные из бифенил-2-карбоновых кислот **14** хлорангидриды циклизируются с образованием флуоренонов в отсутствие кислоты [59] (Схема 9). Предполагается, что гексафторизопропанол за счет возможности образования водородной связи с атомом хлора способствует ионизации связи C–Cl и генерации ацильного катиона.

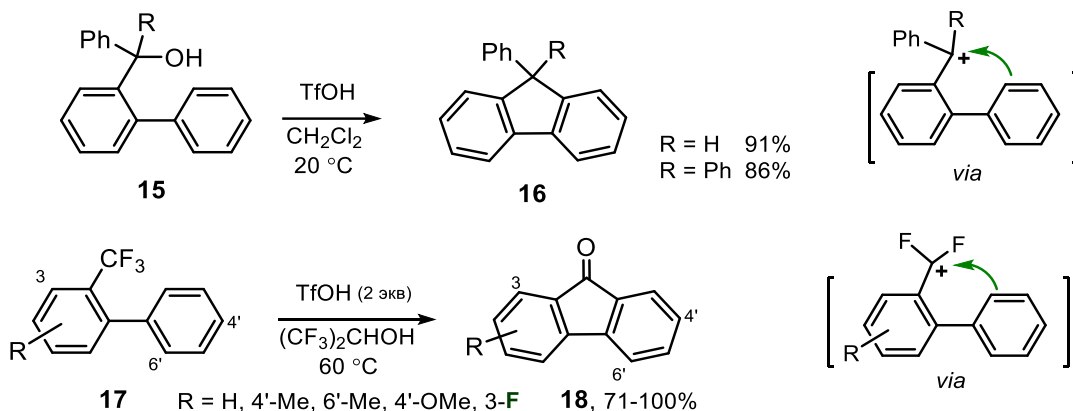
Схема 9



Подобное замыкание пятичленного цикла реализуется и во внутримолекулярных реакциях электрофильного алкилирования. Так, 2-(гидроксиметил)бифенилы **15** претерпевают циклизацию во флуорены **16** в присутствии трифторметансульфоновой кислоты [60], а в аналогичной реакции 2-(трифторметил)бифенилов **17** с TfOH при нагревании в гексафторизопропанол образуются соответствующие флуореноны **18** [58,61] (Схема 10). В последнем превращении атомы фтора в 9-ом

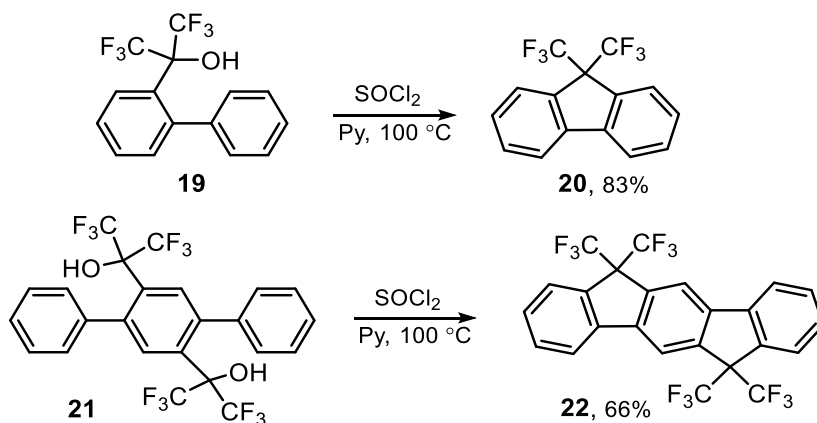
положении образующихся промежуточных 9,9-дифторфлуоренов не сохраняются в конечном продукте из-за сольволиза по механизму S_N1 замещения.

Схема 10



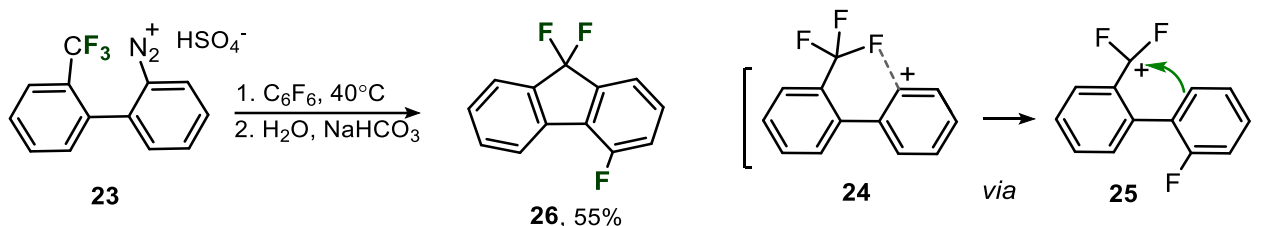
В случае бифенила **19**, попытки провести циклизацию под действием сильных кислот приводили лишь к изомеризации образующегося карбокатиона, что может быть связано с наличием двух электроноакцепторных трифторметильных групп при карбокатионном центре [62]. Однако было найдено, что флуорен **20** получается из этого бифенила с хорошим выходом в системе $SOCl_2$ –пиридин при нагревании. Аналогичным образом из терфенила **21** был синтезирован инденофлуорен **22** [62] (Схема 11).

Схема 11



Отметим также следующее необычное внутримолекулярное алкилирование, где в качестве субстрата выступает соль диазония **23** (Схема 12). Нагревание этой соли в гексафторбензоле приводит к образованию неустойчивого фенильного катиона **24**, который отрывает атом фтора от соседней трифторметильной группы, изомеризуясь в бензильный катион **25**. Последний претерпевает циклизацию с образованием трифторфлуорена **26** [63].

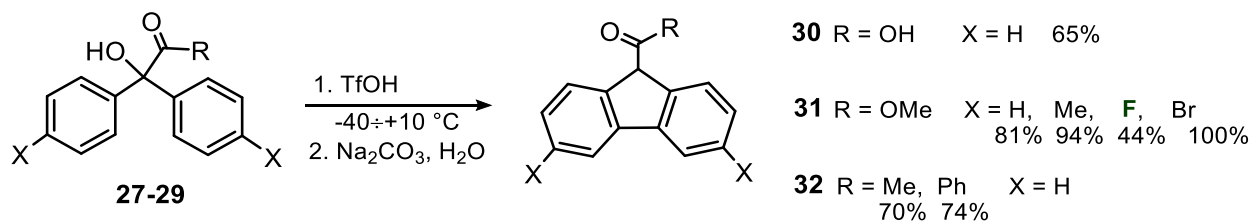
Схема 12



1.1.3 Реакции электроциклизации

Реакции электроциклизации, используемые для синтеза флуоренов, могут рассматриваться по аналогии с реакцией Назарова, классическим примером катион-индуцированной циклизации π -систем (циклизация дивинилкетонных в присутствии кислот Льюиса). В этом контексте в качестве субстратов представляют интерес производные дифенилметана, способные генерировать дифенилметильные катионы, которые выступают в роли аналогов дивинилкетонных субстратов Назарова. Общий механизм реакции представляет собой внутримолекулярную конротаторную $[4\pi]$ -электроциклизацию дифенилметильных катионов с последующим элиминированием протона и изомеризацией. Показано, что бензиловая кислота **27**, метиловые эфиры бензиловых кислот **28**, а также ацетил- и бензоилдифенилкарбинолы **29** в присутствии трифторметансульфоновой кислоты ($H_0 \approx -13.2$) превращаются во флуорены **30–32** с высокими выходами [64,65] (Схема 13). Проведение аналогичных реакций в присутствии более слабой трифторуксусной кислоты ($H_0 \approx -2.7$) или ее смеси с трифторметансульфоновой кислотой резко снижает выходы флуоренов или вовсе не приводит к циклизации исходного соединения.

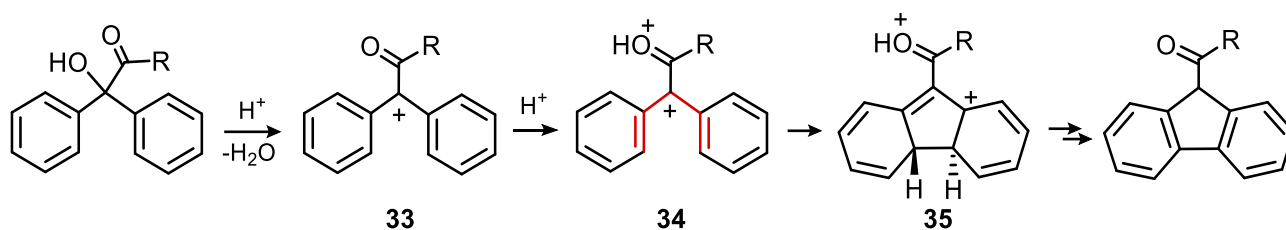
Схема 13



Авторы полагают, что в этих реакциях субстрат в среде сильной кислоты дает не только катион **33**, но и его О-протонированную форму – дикатион **34**, который претерпевает электроциклизацию с образованием интермедиата **35**. Ароматизация этого интермедиата с выбросом протона и последующая изомеризация приводят к соответствующему флуорену. Некоторые дикатионы **34** удалось зафиксировать методом ЯМР ^1H при растворении соответствующих предшественников в системе $\text{SbF}_5\text{--TfOH}$ [64]. Следует отметить, что в дикатионе **34** из-за межзарядного отталкивания положительный заряд существенно делокализован по ароматическим кольцам, в результате этого

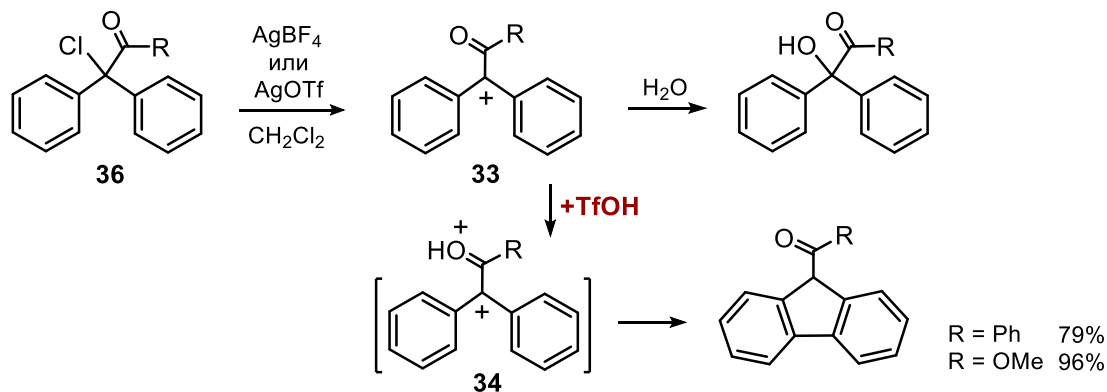
центральный фрагмент молекулы приобретает характер пентадиенильного катиона, что способствует циклизации [64] (Схема 14).

Схема 14



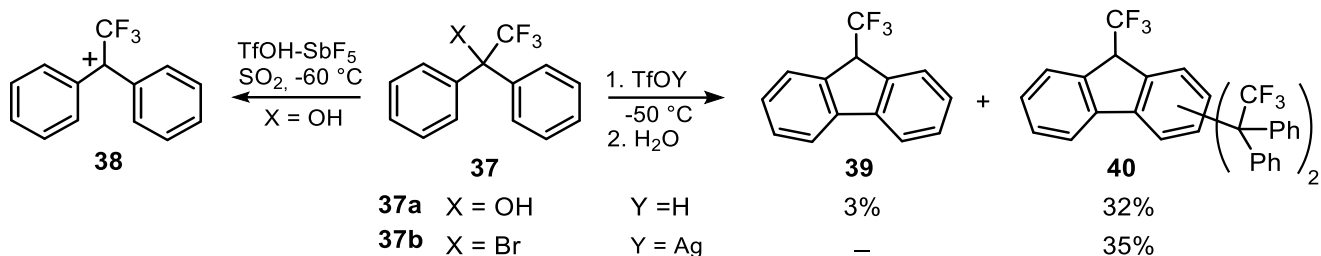
В этой же работе было показано: бензоил- и метоксикарбонилдифенилметилхлориды **36** под действием солей серебра превращаются в соответствующие дифенилметильные катионы **33**, которые не дают продуктов циклизации. В то же время добавление к катионам **33** трифторметансульфоновой кислоты приводит к образованию флуоренов [64] (Схема 15). Это происходит, по-видимому, с участием дикатиона **34**, образующегося в результате протонирования карбонильной функции катиона **33**, и это согласуется с механизмом циклизации, рассмотренным на Схеме 14.

Схема 15



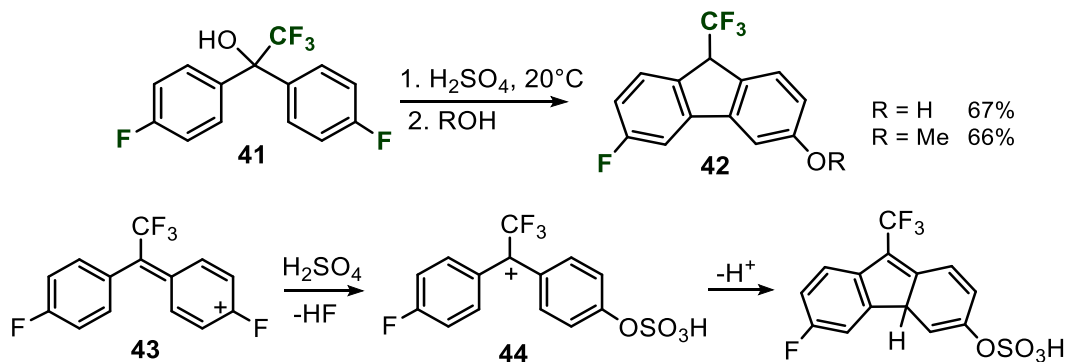
При попытке циклизации дифенилэтанола **37** в среде TfOH или дифенилэтилбромида **37b** под действием AgOTf получается незначительное количество флуорена **39**. Основными продуктами в данной реакции являются флуорены **40**, образующиеся в результате электрофильного алкилирования флуорена **39**, причем электрофилом выступает промежуточный дифенилэтильный катион **38** (Схема 16). Последний был зафиксирован при растворении спирта **37a** в системе FSO₃H–SbF₅–SO₂ при более низкой температуре [66].

Схема 16



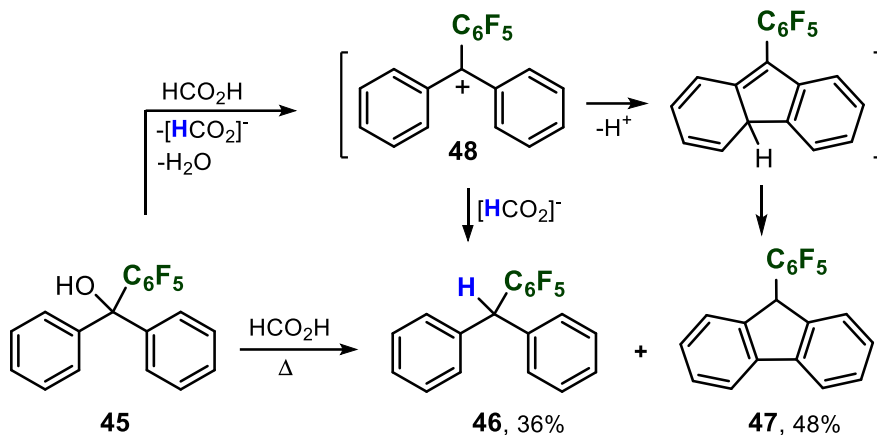
В отличие от дифенилэтанола **37a**, его 4,4'-дифторпроизводное **41** под действием концентрированной серной кислоты превращается во флуорены **42** после гидролиза или обработки метанолом [67] (Схема 17). В ходе этой реакции в промежуточном дифенилэтильном катионе **43** сначала происходит нуклеофильное замещение атома фтора под действием серной кислоты, действующей как О-нуклеофил, с образованием катиона **44**, который затем циклизуется с формированием флуоренового остова (Схема 17). При обработке реакционной смеси водой или метанолом сульфатная группа подвергается сольволизу и получают гидрокси- или метокси-замещенные флуорены **42**.

Схема 17



Трифенилкарбинол **45** при кипячении в муравьиной кислоте дает смесь трифенилметана **46** и флуорена **47** [68]. Пентафторфенильная группа в промежуточном трифенилметильном катионе **48** не участвует в циклизации, а действует как электроноакцепторная группа, способствующая этому процессу. Побочный продукт реакции – трифенилметан **46** – получается в результате гидридного переноса атома водорода из формиат-аниона к трифенилметильному катиону (Схема 18).

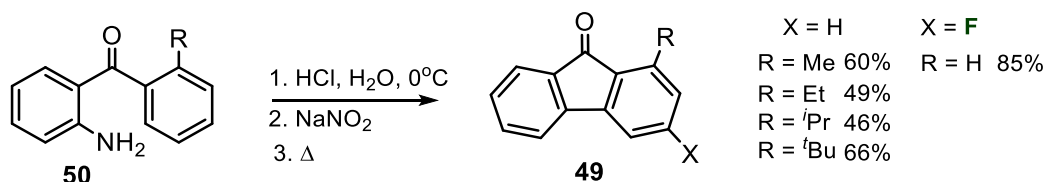
Схема 18



1.1.4 Образование флуоренов в реакциях другого типа

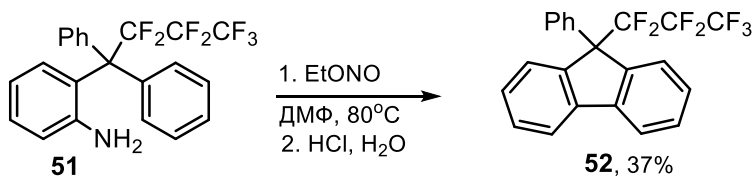
Реакции внутримолекулярного арилирования солей диазония (реакция Пшорра) может быть использована для получения флуоренов на основе 2-аминопроизводных диарилметанов. Например, для синтеза флуоренонов **49** из бензофенонов **50** [69,70] применялось стандартное нитрозирование нитритом натрия с последующим кипячением.

Схема 19



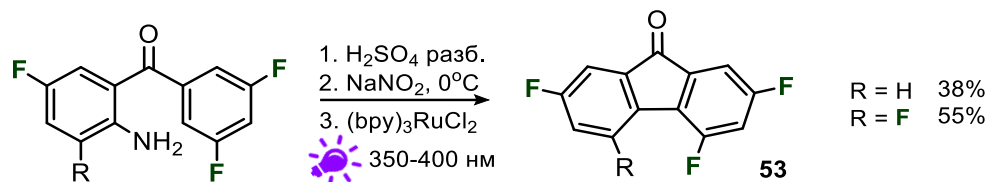
Подобной реакцией трифенилбутана **51** с этилнитритом в ДМФА был получен флуорен **52** [71] (Схема 20).

Схема 20



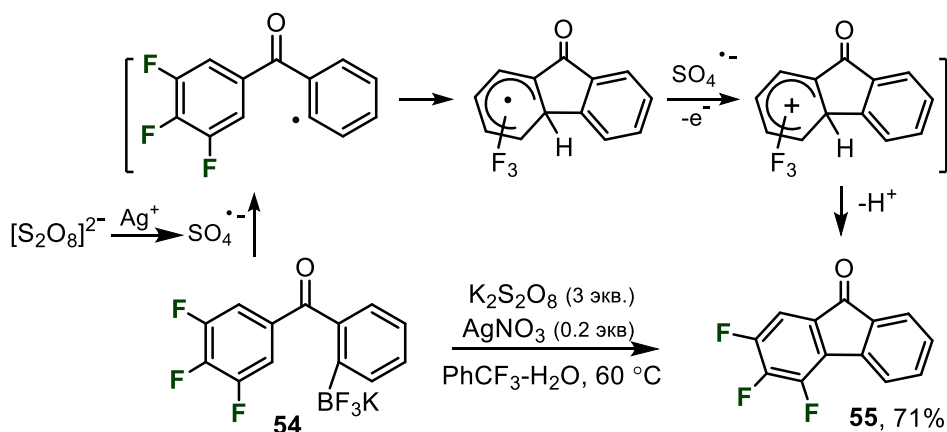
Реакция Пшорра применялась также для синтеза три- и тетрафторфлуоренонов **53**. Во избежание образования продуктов восстановительного дезаминирования – полифторбензофенонов, которые трудноотделимы от целевых продуктов, авторы использовали фотохимический метод разложения диазониевых солей с добавлением бипиридилрутеней^(II) хлорида в качестве фотосенсибилизатора [72] (Схема 21).

Схема 21



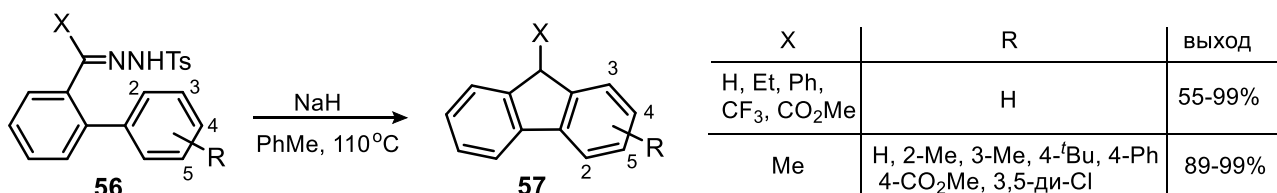
Известны примеры радикальной циклизации с использованием пероксодисульфата калия (способного в растворах претерпевать гомолитическое расщепление с образованием анион-радикала $\text{SO}_4^{\cdot-}$) исходя из субстратов с дифенилметильным остовом. Так, из арилтрифторбората **54** при нагревании в системе бензотрифторид-вода (1:1) с добавлением пероксодисульфата и каталитических количеств AgNO_3 с хорошим выходом можно получить трифторфлуоренон **55** [73]. Предполагаемый механизм данного превращения представлен на Схеме 22.

Схема 22



Образование пятичленного кольца флуоренов может происходить путем внутримолекулярного включения карбенового фрагмента, находящегося в *орто*-положении одного кольца бифенильного субстрата, по *орто*-C–H связи другого кольца. Например, из N-тозилгидразонов **56** под действием гидрида натрия были получены флуорены **57** [74] (Схема 23). Авторы полагают, что циклизация может протекать в промежуточном карбене, образующимся под действием основания.

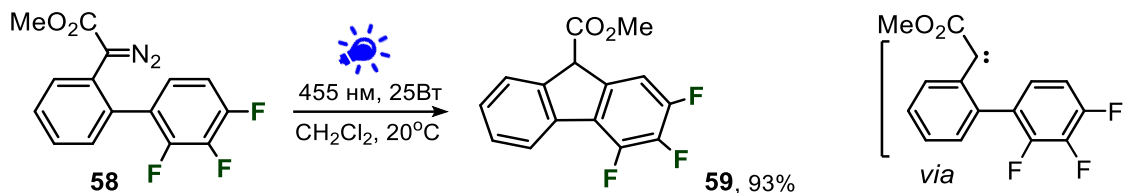
Схема 23



Циклизация диазопроизводного **58** во флуорен **59** также происходит через промежуточное

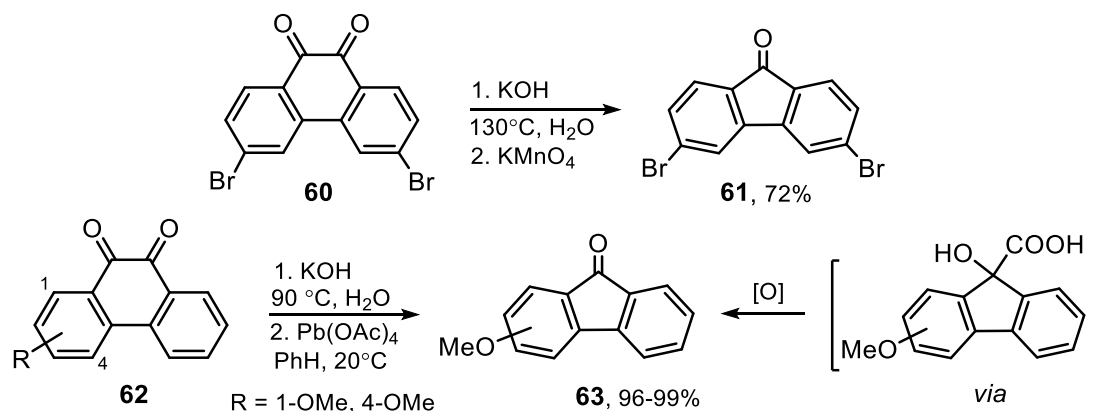
образование карбена, но под действием излучения в хлористом метиле без нагревания и использования оснований [75] (Схема 23).

Схема 24



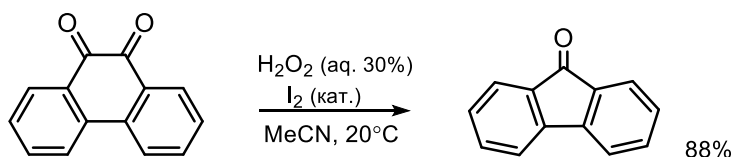
Еще одним способом получения флуоренов является синтез из фенантрен-9,10-дионов. Эти субстраты под действием оснований претерпевают бензильную перегруппировку с образованием 9-гидроксифлуоренкарбоновых кислот, последующее окисление которых приводит к флуоренонам. Таким образом из дибромфенантрендиона **60** при нагревании в растворе KOH и последующем окислении KMnO_4 был получен дибромфлуоренон **61** [76]. В аналогичной реакции фенантрендионов **62** окисление проводилось тетраацетатом свинца в бензоле, в результате практически с количественным выходом синтезированы метоксифлуореноны **63** [77] (Схема 25).

Схема 25



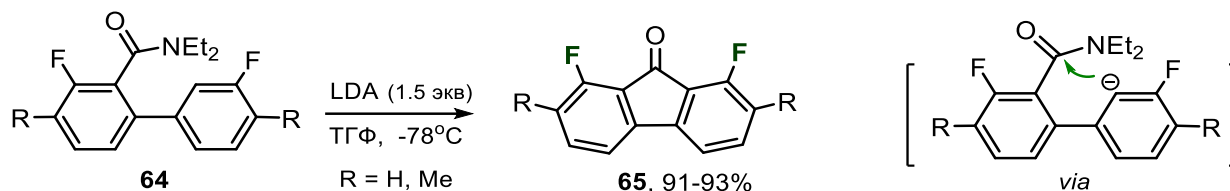
В подобной реакции незамещенного фенантрен-9,10-диона в качестве реагента использовался концентрированный раствор пероксида водорода [78], при этом H_2O_2 действует сначала как нуклеофил, атакуя электрофильный атом углерода одной из карбонильных групп и тем самым реализуя бензильную перегруппировку, а затем уже в роли окислителя превращает продукт перегруппировки во флуорен-9-он (Схема 26).

Схема 26



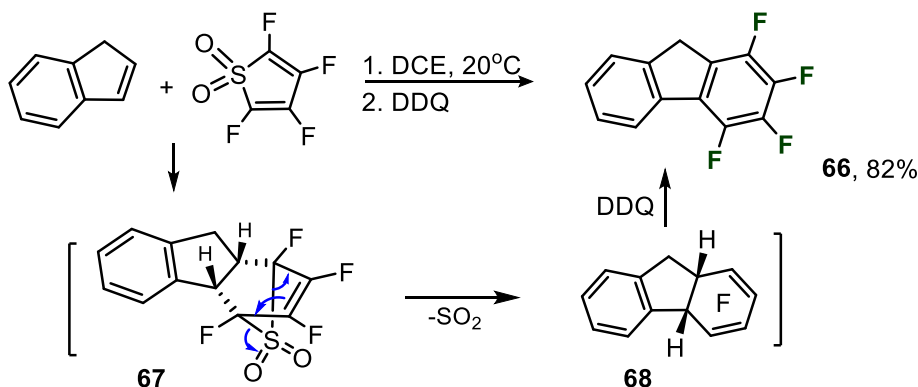
Циклизация производных бифенилкарбоновых кислот также может происходить в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения при карбонильном атоме углерода. Например, амиды **64** под действием диизопропиламида лития (LDA) превращаются в дифторфлуореноны **65** [79] (Схема 27).

Схема 27



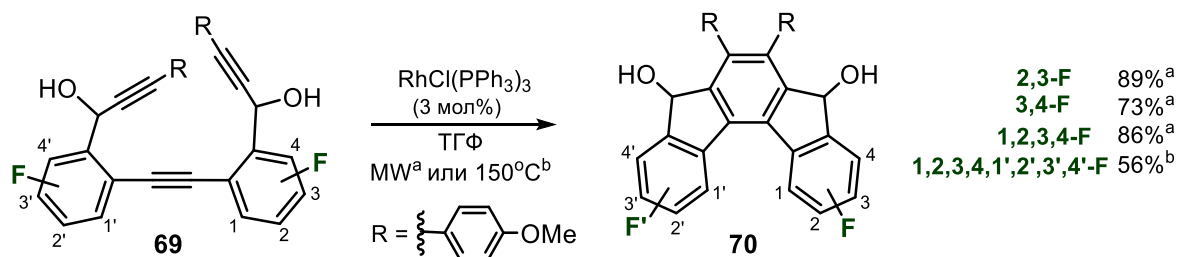
Недавно было найдено, что тетрафторфлуорен **66** может быть получен при взаимодействии индена с тетрафтортиофен-S,S-диоксидом в 1,2-дихлорэтано (DCE) при комнатной температуре, сопровождающемся элиминированием SO_2 из первоначального продукта циклоприсоединения **67**. Обработка реакционной смеси дихлордицианохиноном (DDQ) приводит к ароматизации промежуточного дигидрофлуорена **68** с образованием флуорена **66** (Схема 28) [80].

Схема 28



Продолжая тему циклоприсоединений, следует упомянуть некоторые реакции циклизации полиинов, приводящих к конденсированным аналогам флуоренов. Например, в Rh-катализируемой циклизации соединений **69** получают как малофторированные, так и полифторированные инденофлуорендиолы **70** [81] (Схема 29).

Схема 29

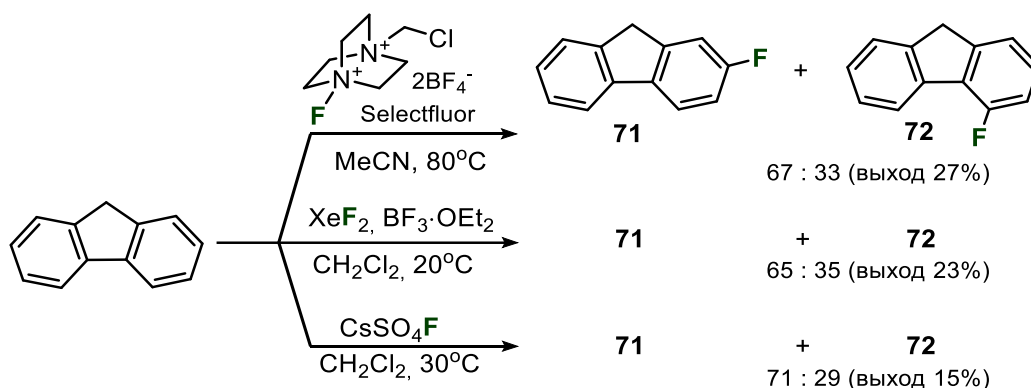


1.1.5 Введение атомов фтора или фторсодержащих групп во флуорены

1.1.5.1 Введение атомов фтора в ароматическую часть

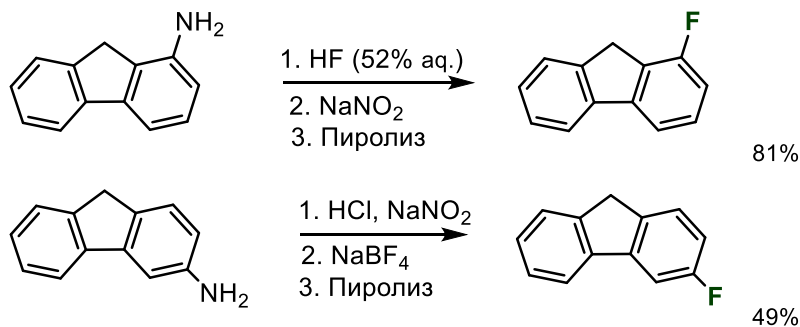
Наиболее очевидным способом введения атомов фтора в ароматическую часть флуорена является электрофильное фторирование. Однако, несмотря на привлекательность данного подхода, его практическая реализация оказалась неэффективной. Например, нагревание флуорена и Selectfluor™ в ацетонитриле приводит к образованию смеси 2-фтор- и 4-фторфлуоренов **71** и **72** с низким суммарным выходом, причем флуорен **71** является основным продуктом реакции [82]. Аналогичный результат получается при использовании дифторида ксенона в присутствии эфира трехфтористого бора, а при использовании фтороксисульфата цезия CsSO₄F выход продуктов еще ниже, хотя селективность фторирования чуть выше [82] (Схема 30). Условия проведения реакций в данной работе не были оптимизированы, так что требуются дальнейшие исследования для оценки практической применимости этого метода.

Схема 30



Флуорены, содержащие от одного до нескольких атомов фтора в ароматических кольцах, могут быть получены по методу Бальца-Шимана через соли диазония. Так, были получены 1-фтор- и 3-фторфлуорены из соответствующих аминифлуоренов [83] (Схема 31).

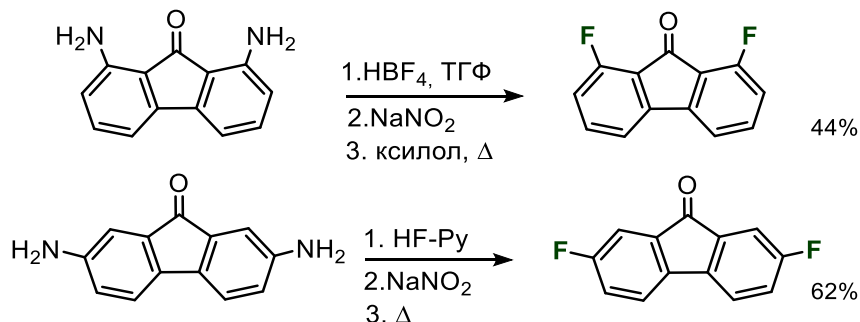
Схема 31



Также имеются примеры замены сразу двух аминогрупп на атомы фтора: из 1,8-диаминофлуоренона был синтезирован 1,8-дифторфлуоренон [84], а 2,7-дифторфлуоренон

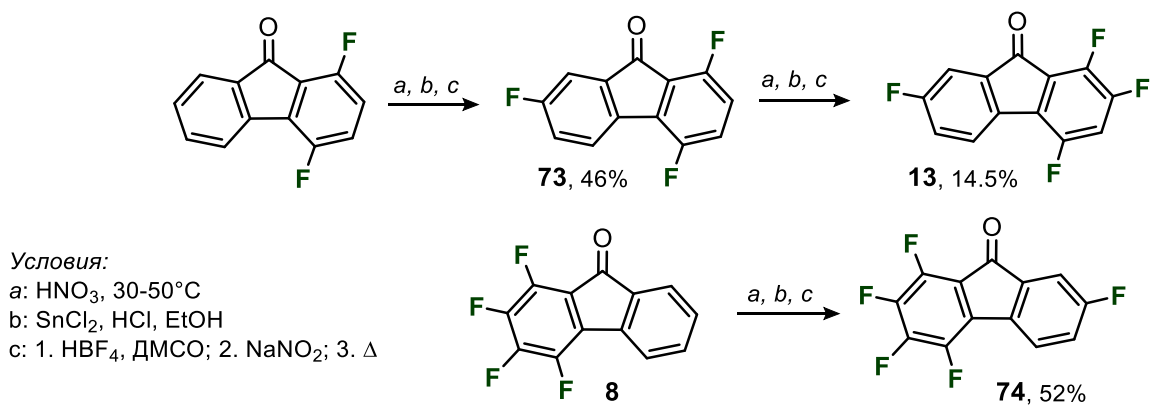
получали из 2,7-диаминофлуоренона с использованием в качестве растворителя и источника фторид-аниона безводный HF в пиридине (HF–Py) [85] (Схема 32).

Схема 32



Таким образом, для введения атомов фтора во флуорены с использованием реакции Бальца-Шимана необходим трёхстадийный подход: (а) электрофильное нитрование, (б) восстановление нитрогруппы до амина, (с) диазотирование в присутствии тетрафторборатов или других источников фторид-ионов. Так, последовательным введением фторов в 1,4-дифторфлуоренон были синтезированы трифтор- и тетрафторфлуореноны **73** и **13**. Низкий выход тетрафторфлуоренона **13** можно объяснить необходимостью проводить пиролиз диазониевой соли при высокой температуре (300 °С). В отличие от этого, превращение тетрафторфлуоренона **8** в пентафторфлуоренон **74** происходит легче, а диазониевую соль можно разложить кипячением в *орто*-дихлорбензоле (~180 °С) [56,57] (Схема 33).

Схема 33



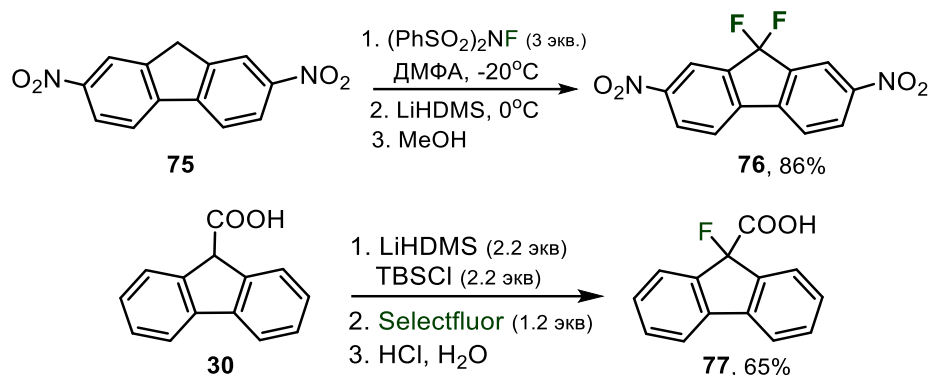
1.1.5.2 Введение атомов фтора в 9-ое положение

Основными методами, применяемыми для введения атомов фтора в 9-ое положение флуорена, являются воздействие различных фторирующих агентов на флуорены или флуоренолы, а также 9,9-дитиопроизводные флуоренов.

При взаимодействии электрофильных NF-реагентов [86] с карбанионами, генерированными из флуоренов, можно заменить атом водорода в 9-ом положении на фтор. Например, из флуорена **75**

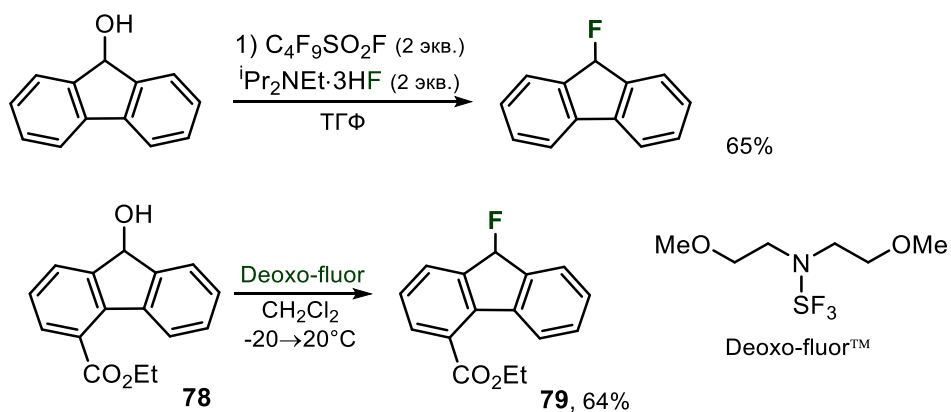
под действием NFSI (N-фторбензолсульфонида) в присутствии бис(триметилсилил)амида лития (LiHDMS) был получен 9,9-дифторфлуорен **76** с хорошим выходом [16] (Схема 44). Аналогичным образом происходит фторирование кислоты **30** под действием реагента Selectfluor с образованием соединения **77** [87] (Схема 34).

Схема 34



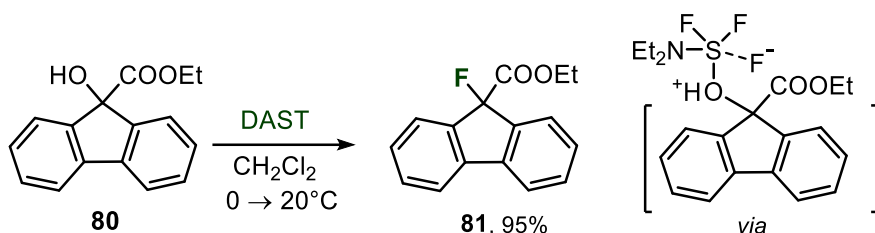
В присутствии нуклеофильных SF-реагентов [88] происходит замена 9-гидроксигруппы флуоренолов на атом фтора. Например, при использовании PBSF (перфторбутансульфонилфторида) совместно с комплексом $i\text{Pr}_2\text{NEt}\cdot\text{HF}$ из 9-гидроксифлуорена был получен 9-фторфлуорен с хорошим выходом [89]. Под действием реагента Deoxo-fluorTM, происходит превращение флуоренола **78** во фторфлуорен **79** [90] (Схема 35).

Схема 35



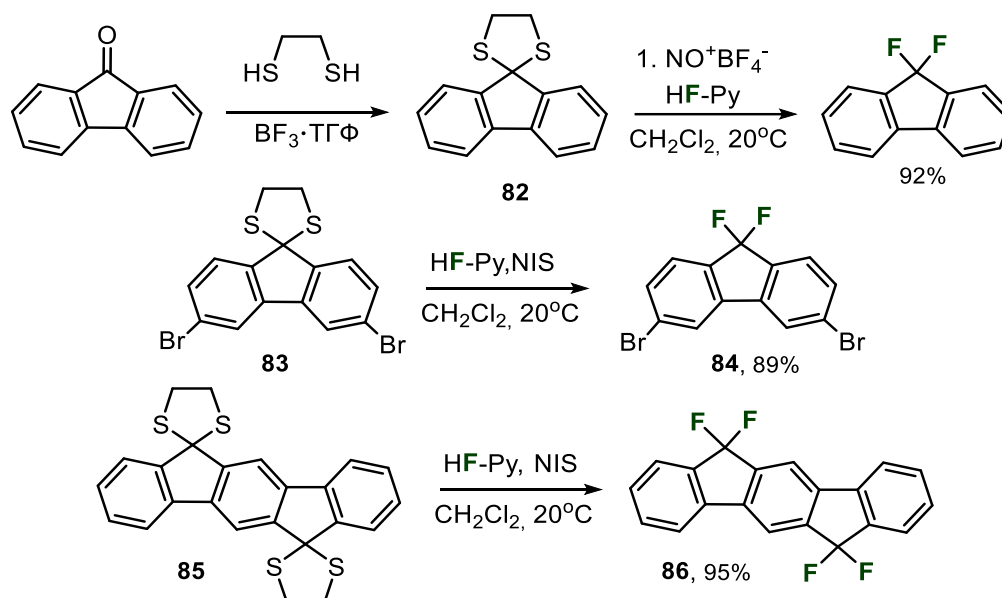
В реакции флуоренола **80** с трифторидом диэтиламиносеры (Et_2NSF_3 , DAST) гладко получается фторфлуорен **81** [91] (Схема 36).

Схема 36



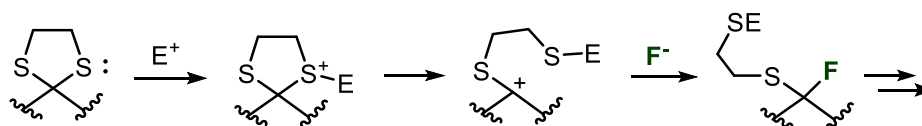
Флуореноны можно превращать в 9,9-дифторфлуорены через реакцию их дитиоланового производного с электрофильными агентами в присутствии источников фторид-анионов. Например, производное **82** под действием тетрафторбората нитрозония и HF–Py легко превращается в 9,9-дифторфлуорен [92]. Подобное превращение с использованием реагента Ола (HF–Py) [93] было реализовано на дитиолане **83** с образованием флуорена **84** [94], а из производного **85** таким образом получен тетрафторинденофлуорен **86** [95] (Схема 37).

Схема 37



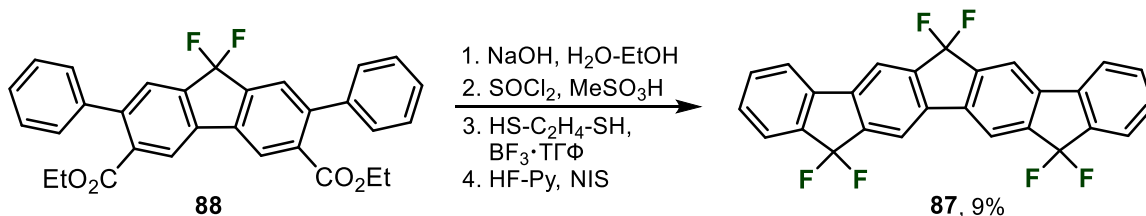
Электрофильные агенты – N-иодсукцинимид (NIS) и тетрафторборат нитрозония, в данных реакциях необходимы для раскрытия 1,3-дитиоланового цикла, которое реализуется путем взаимодействия электрофила с атомом серы и последующего гетеролитического расщепления связи C–S⁺. Само фторирование происходит в результате атаки фторид-аниона на карбокатионный центр. Таким же образом замещается оставшаяся часть тиоэтиленгликолевого фрагмента на атом фтора (Схема 38).

Схема 38



Эта реакция была использована как заключительная процедура многостадийного синтеза диинденофлуорена **87** из дифенилфлуорена **88** [94], представленного на Схеме 39, включающего также циклизацию 2-карбоксибифенильных фрагментов для построения диинденофлуоренового остова.

Схема 39



1.1.5.3 Введение полифторалкильных групп в 9-положение флуорена

Сначала рассмотрим способы введения полифторалкильных групп в 9-ое положение флуорена, основанные на реакциях нуклеофильного присоединения к карбонильной группе флуорен-9-онов. В этих реакциях используются реагенты, которые являются предшественниками полифторалкильных анионов [Alk_F]⁻.

Взаимодействие флуоренона с реагентом Руперта-Пракаша (TMS-CF₃) в присутствии KF в качестве инициатора реакции приводит к флуорен **89** с хорошим выходом [96] (Таблица 1, а).

Таблица 1 – Способы полифторалкилирования флуорен-9-она

	Алкилирующий агент	Условия	Alk _F	X	Продукт, Выход
a	TMS-CF ₃ (2 экв.)	KF/TBAB (10%) MePh, 20°	CF ₃	OTMS	89 , 90%
b	TMS-CF ₂ R (3 экв.)	^t BuOK (3 экв.) TGF, -78→0°C	CF ₂ H CF ₂ CH ₃	OH OH	90 , 95% 91 , 92%
c	(OEt) ₂ OP-CF ₃	^t BuOK (2.0 экв.) ДМФ, -40°→20°C	CF ₃	OH	92 , 89%
d	HCF ₃	^t BuOK (2.0 экв.) ДМФ, 20°C	CF ₃	OH	92 , 69%
		ДМФ/TGF, -10° [(TMS) ₂ N ⁺] (1.5 экв.)	CF ₃	OTMS	89 , 83%
e	HCF ₂ CF ₃	триглим ^t BuOK (2 экв.)	CF ₂ CF ₃	OH	93 , 97%
f	I-CF ₃	Me ₂ N=C(NMe ₂) ₂ ДМФ, hν	CF ₃	OH	92 , 65%
	I-CF ₂ CF ₃		CF ₂ CF ₃	OH	93 , 95%
g		^t BuOK (4.4 экв.) ⁿ Bu ₄ NCl (4.4 экв.) ДМФ, -30°C	CF ₃	OH	92 , 88%

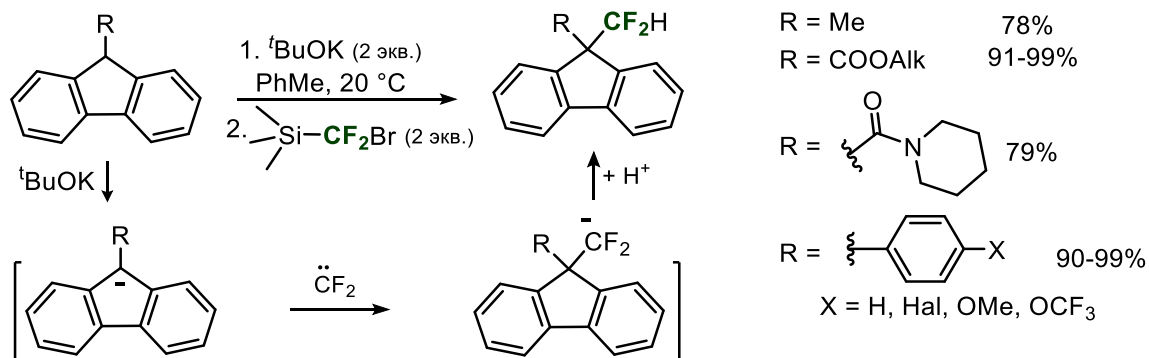
При помощи реагентов типа Руперта-Пракаша можно также вводить группы CF₂H и CF₂CH₃. В работе [97] флуорен-9-он под действием избытка TMS-CF₂H и TMS-CF₂CH₃ в присутствии

основания алкилируется с образованием соответствующих флуоренолов **90** и **91** (Таблица 1, *b*). Подобная реакция флуорен-9-она с фосфорным аналогом реагента Руперта-Пракаша – диэтил трифторметилфосфонатом, в присутствии основания с последующим гидролизом приводит к флуоренолу **92** [98] (Таблица 1, *c*).

Известно, что полифторалканы, содержащие атом водорода, способны депротонироваться под действием оснований и алкилировать карбонильные соединения. Так, фтороформ в присутствии *трет*-бутилата калия алкилирует флуоренон с образованием флуоренола **92** с выходом 69% [99] (Таблица 1, *d*). В аналогичной реакции с использованием в качестве основания TMS_2N^- (генерируемый *in situ* из $(\text{TMS})_3\text{N}$ в присутствии Me_4NF) флуорен-9-он можно трифторметилировать с несколько большим выходом, но при этом получается флуорен **89** [100] (Таблица 1, *d*). Подобным образом вводили группу CF_2CF_3 с использованием пентафторэтана и $^t\text{BuOK}$ в триглиме [101] (Таблица 1, *e*). Альтернативный подход генерирования перфторалкильного аниона был использован в работах [102,103], где анионы получали при двухэлектронном восстановлении перфторалкилиодидов при облучении в присутствии тетраис(диметиламино)этилена. Таким образом были синтезированы флуоренолы **92** [103] и **93** [102] (Таблица 1, *f*). Еще один удобный способ генерирования трифторметильного аниона предложили в работе [104], а именно: разложение соли гексафторацетон-гидрата и DBU под действием $^t\text{BuOK}$. В результате с выходом 88% синтезирован флуоренол **92** (Таблица 1, *g*).

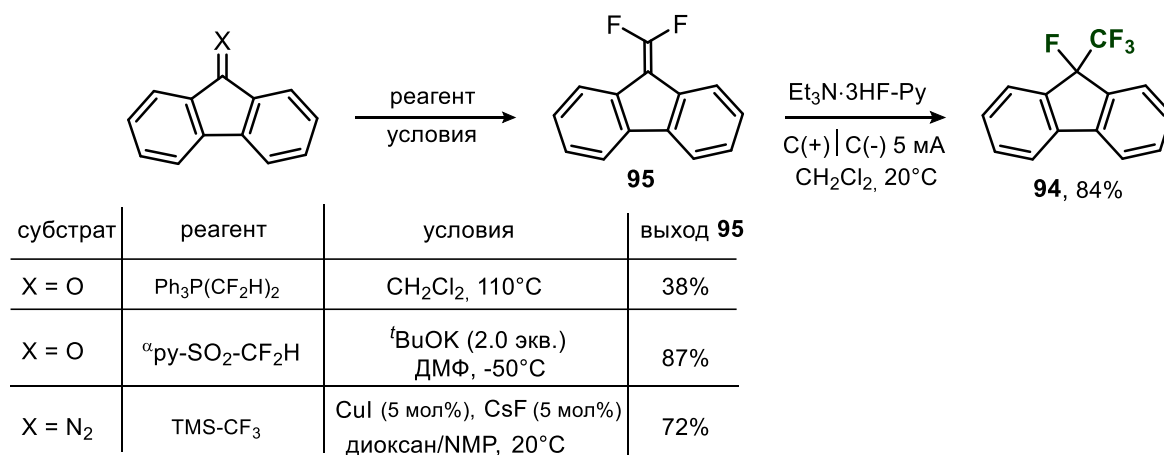
Введение дифторметильной группы в 9-ое положение флуоренов может быть осуществлено с использованием предшественников дифторкарбена. Флуорены, имеющие атом водорода в 9-ом положении, взаимодействуют с $\text{TMS-CF}_2\text{Br}$ в присутствии $^t\text{BuOK}$ с образованием продуктов дифторметилирования. В этой реакции под действием *трет*-бутилата калия из $\text{TMS-CF}_2\text{Br}$ генерируется дифторкарбен, а из флуорена – флуоренильный анион, который присоединяется к дифторкарбену. Образующийся дифторметильный анион взаимодействует с источниками кислого протона в системе, что приводит к соответствующему 9-(дифторметил)флуорену [105] (Схема 40).

Схема 40



Для синтеза флуорена **94**, содержащего в 9-ом положении атом фтора и CF₃-группу, может быть предложена следующая последовательность превращений. Электрохимическая реакция (дифторметилен)флуорена **95** с комплексом Et₃N–HF–Py в неразделенной ячейке с угольными электродами приводит к флуорену **94** с хорошим выходом [106]. В свою очередь флуорен **95** может быть получен различными способами: при взаимодействии флуорен-9-она с бис(дифторметил)трифенил-λ⁵-фосфораном – предшественником соответствующего дифторметиленового илида фосфора [107], или в реакции с (дифторметил)-(α-пиридил)сульфоном в присутствии ^tBuOK [108], а также при взаимодействии диазофлуоренилидена с реагентом Руперта-Пракаша в присутствии солей меди^(I) [109] (Схема 41).

Схема 41

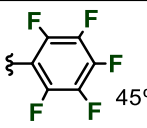
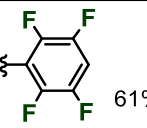
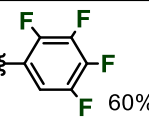
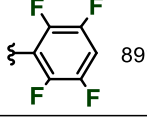
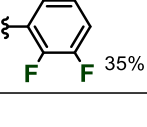
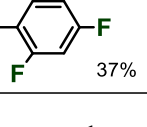
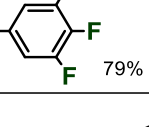


1.1.5.4 Введение полифторфенильных групп в 9-ое положение флуорена

Полифторфенильная группа может быть введена в 9-ое положение флуорена с использованием металлоорганических реагентов. Так, в реакции флуорен-9-она с полифторированными производными фениллития были получены соответствующие 9-(полифторфенил)флуорен-9-олы с умеренными выходами [110,111] (Таблица 2, а).

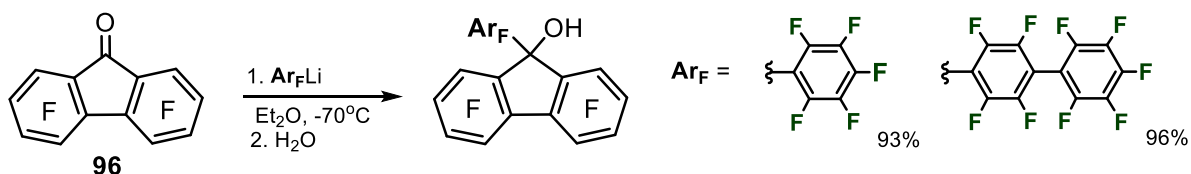
Другим подходом к введению фенильной группы является нуклеофильное замещение атома фтора в полифторбензолах. Например, взаимодействием флуорена с пентафторбензолом в присутствии LDA синтезирован 9-(2,3,5,6-тетрафторфенил)флуорен [112] (Таблица 2, b). Полифторфенилфлуорены также образуются при сочетании флуоренил тозилгидразонов с полифторированными фенилбороновыми кислотами в присутствии K₂CO₃ [113] (Таблица 2, c).

Таблица 2 – Способы полифторариллирования флуорен-9-она

				
	Y	Условия	X	Ar _F
a	C=O	Ar _F Li Et ₂ O или ТГФ -78-20°C	OH	 45%  61%  60%
b	CH ₂	Ar _F F (1.5 экв.) LDA (3 экв.) ТГФ, 20°C	H	 89%
c	C=O	1. TsNHNH ₂ толуол, 80°C 2. Ar _F B(OH) ₂ , K ₂ CO ₃ 110°C	H	 35%  37%  79%

Один из этих способов применялся и для получения перфторированных флуоренов: из перфторфлуорен-9-она **96** с пентафторфениллитием или 4-нонафторбифениллитием синтезированы соответствующие 9-арилфлуорен-9-олы с высокими выходами [114] (Схема 42).

Схема 42



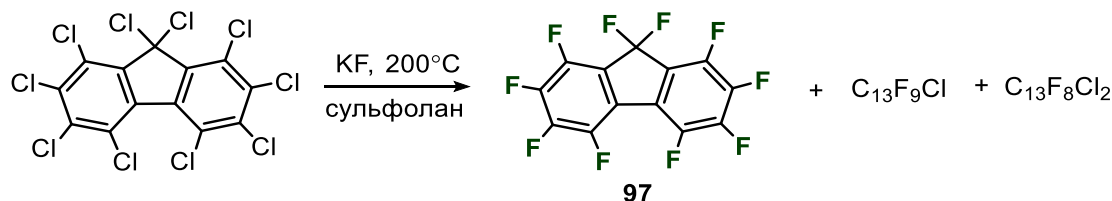
1.2 Получение полифторированных флуоренов

Наиболее удобным методом получения перфторароматических соединений является обмен атомов хлора на фтор в полностью хлорированных ароматических соединениях под действием фторидов щелочных металлов (KF, CsF) при высоких температурах. Таким способом были успешно синтезированы гексафторбензол, октафторнафталин, перфторбифенил и другие ключевые ароматические соединения [115].

В рамках этого метода предпринимались также попытки получения перфторфлуорена **97**. Перхлорфлуорен нагревали с фторидом калия в сульфолане при 200 °С в течение длительного времени. Реакционная смесь содержала некоторое количество флуорена **97** вместе с продуктами неполного обмена хлора на фтор и неидентифицированными примесями [116] (Схема 43). Нагревание с KF без растворителя при более высоких температурах приводило к осмолению

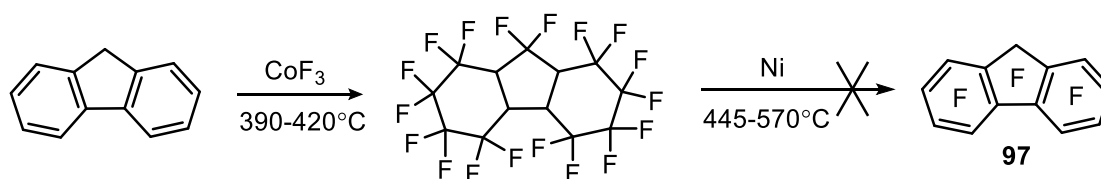
независимо от времени проведения реакции. Сложный состав реакционной смеси и низкий выход делают этот метод непригодным для синтеза флуорена **97**.

Схема 43



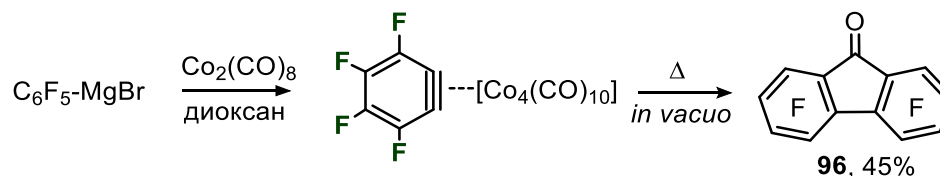
Попытки получить флуорен **97** дефторированием перфторпергидрофлуорена путем пропускания в токе азота через никелевую стружку при высоких температурах также не увенчались успехом [117] (Схема 44).

Схема 44



Перед тем как перейти к основной части этого раздела, обратим внимание на следующую необычную реакцию. Взаимодействием пентафторфенилмагниий бромида с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в диоксане было получено комплексное соединение кобальта с тетрафторбензином, разложение которого при нагревании в вакууме приводит к флуоренону **96** с выходом 45% [118] (Схема 45).

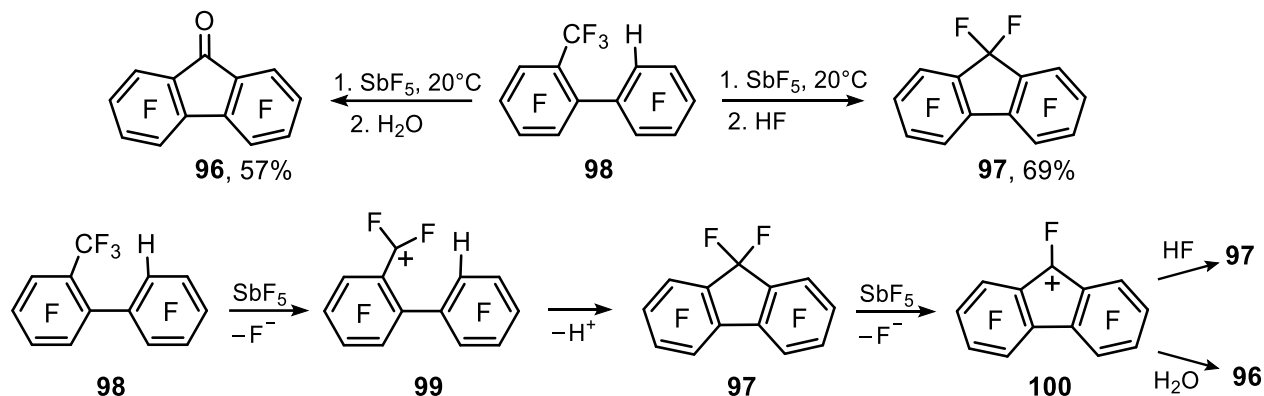
Схема 45



1.2.1 Получение полифторированных флуоренов из бифенильных субстратов

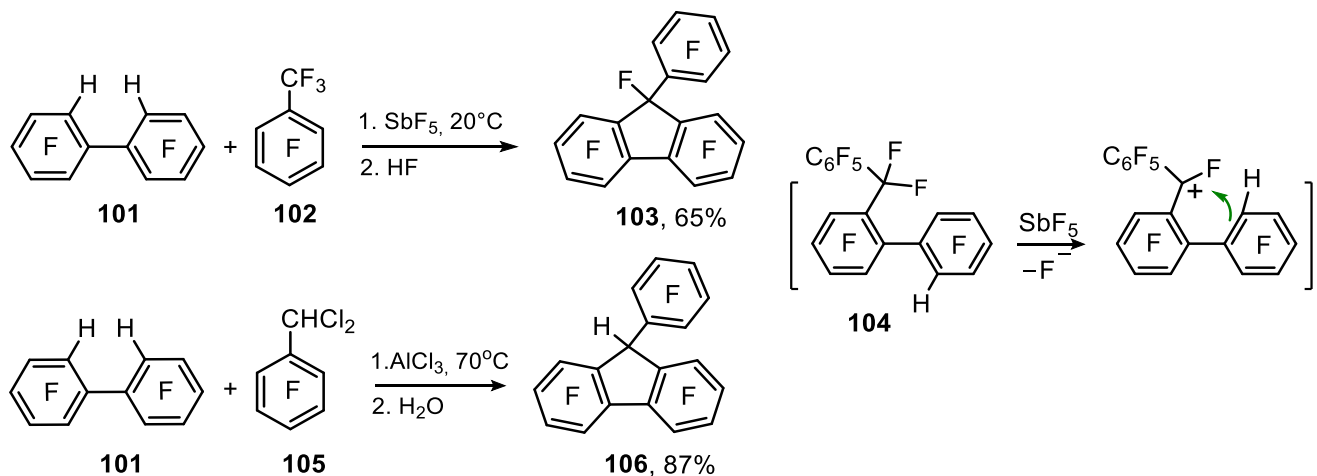
Флуорен **97** был впервые получен с хорошим выходом при взаимодействии 2-метилбифенила **98** с пятифтористой сурьмой с последующей обработкой безводным HF. В аналогичной реакции при гидролизе реакционной смеси образуется флуоренон **96**. Циклизация происходит в промежуточном бензильном катионе **99** в результате внутримолекулярного электрофильного алкилирования. Флуорен **97** в среде SbF_5 превращается в флуоренильный катион **100**, который при гашении HF дает флуорен **97**, а при гидролизе – флуоренон **96** [24] (Схема 46). Катион **99** и его превращение в катион **100** в растворе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$ при -70°C были зафиксированы методом ЯМР ^{19}F [24].

Схема 46



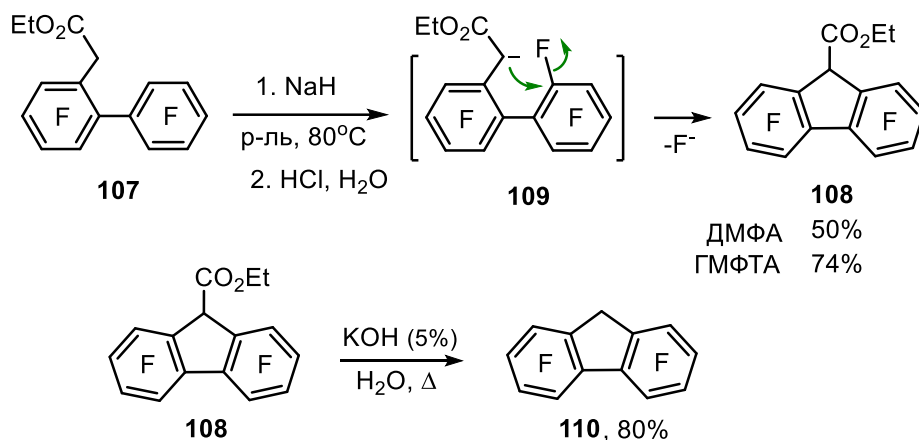
Взаимодействием бифенила **101** с толуолом **102** в пятифтористой сурьме с последующей обработкой безводным HF получен фенилфлуорен **103** [24] (Схема 47). В этом случае циклизация промежуточного бензилбифенила **104** происходит по механизму, рассмотренному выше для соединения **98**. Аналогичная реакция бифенила **101** с толуолом **105** в присутствии AlCl_3 приводит к образованию фенилфлуорена **106** [25] (Схема 47).

Схема 47



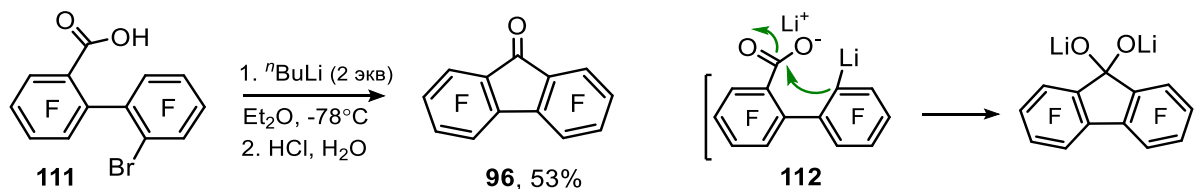
Полифторфлуорены могут быть получены из производных полифторбифенилов с использованием реакций, в которых циклизация происходит также в результате внутримолекулярного алкилирования, но по механизму нуклеофильного замещения. Так, из бифенила **107** под действием гидрида натрия в ДМФА или ГМФТА образуется флуорен **108**. Авторы полагают, что циклизация происходит с участием промежуточного карбаниона **109**, в котором осуществляется нуклеофильное $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ замещение атома фтора [27]. Кипячение флуорена **108** в водном растворе KOH приводит к декарбоксилированию с образованием флуорена **110** [27] (Схема 48).

Схема 48



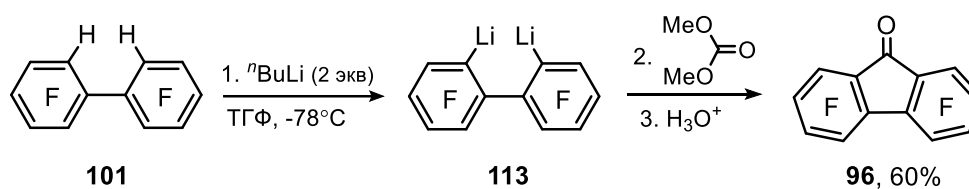
Описано превращение бифенилкарбоновой кислоты **111** во флуоренон **96** под действием *n*-бутиллития [27] (Схема 49). А в этом случае, по мнению авторов, циклизация происходит в результате внутримолекулярного арилирования по карбоксильной группе через интермедиат **112**.

Схема 49



Реакция дилитийбифенила **113** (полученного из бифенила **101** и *n*-бутиллития) с диметилкарбонатом с последующей внутримолекулярной циклизацией также приводит к флуоренону **96** [28] (Схема 50).

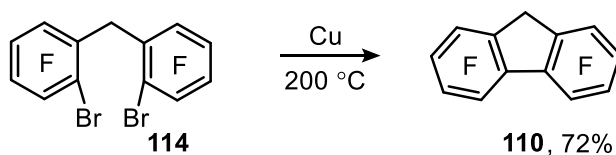
Схема 50



1.2.2 Получение полифторированных флуоренов из дифенилалкильных субстратов

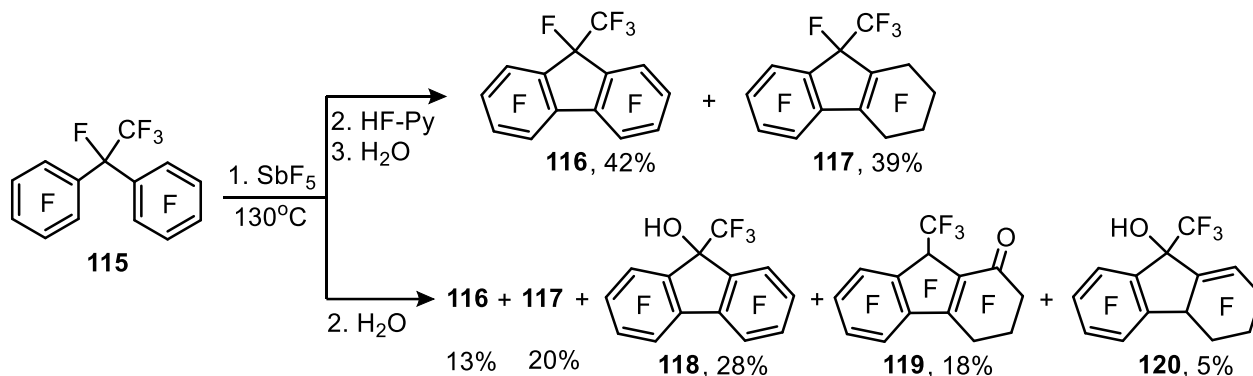
Рассмотрение примеров образования полифторфлуоренов из полифтордифенилалканов начнем с получения флуорена **110** из дифенилметана **114** в результате внутримолекулярного сочетания в присутствии меди по реакции Ульмана [7] (Схема 51).

Схема 51



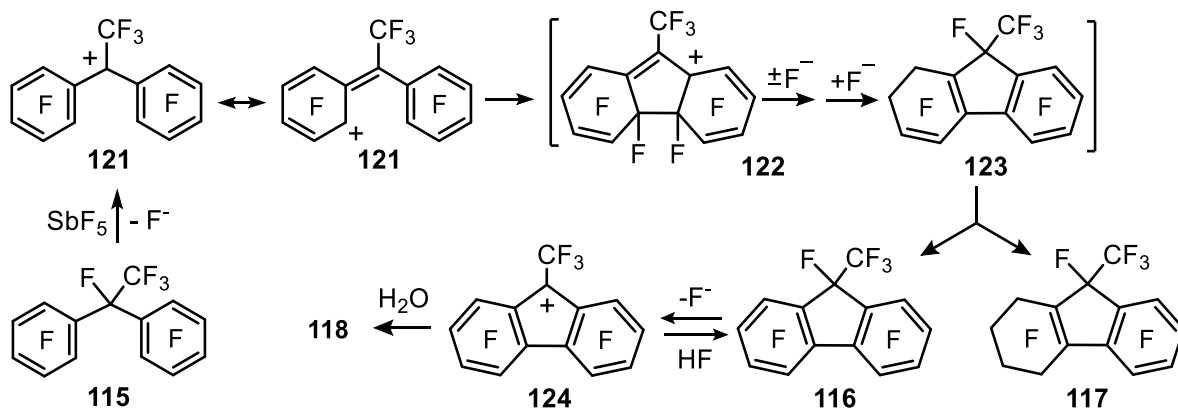
Далее речь пойдет о реакциях перфтор-1,1-дифенилалканов с пятифтористой сурьмой. Показано, что дифенилэтан **115** под действием SbF_5 при 130°C циклизуется с образованием 9-метилфлуорена **116** и тетрагидрофлуорена **117** после обработки HF-Py . Если реакцию смесь подвергнуть гидролизу без предварительной обработки HF-Py , то помимо флуоренов **116** и **117** образуются флуоренол **118**, тетрагидрофлуорен-1-он **119** наряду с небольшим количеством тетрагидрофлуоренола **120** [31] (Схема 52).

Схема 52



Предполагается, что циклизация происходит непосредственно в 1,1-дифенилэт-1-ильном катионе **121** (генерируется из субстрата в среде SbF_5) и приводит сначала к флуоренильному катиону **122**, а затем к дигидрофлуорену **123**. Последний, по-видимому, диспропорционирует на флуорен **116** и тетрагидрофлуорен **117** [31]. Флуорен **116** под действием пятифтористой сурьмы превращается во флуоренильный катион **124** [29] и после обработки HF-Py дает флуорен **116**, а после гидролиза – флуоренол **118** (Схема 53). Соединения **119** и **120**, по-видимому, также являются продуктами гидролиза катионов, которые генерируются из тетрагидрофлуорена **117** в среде SbF_5 .

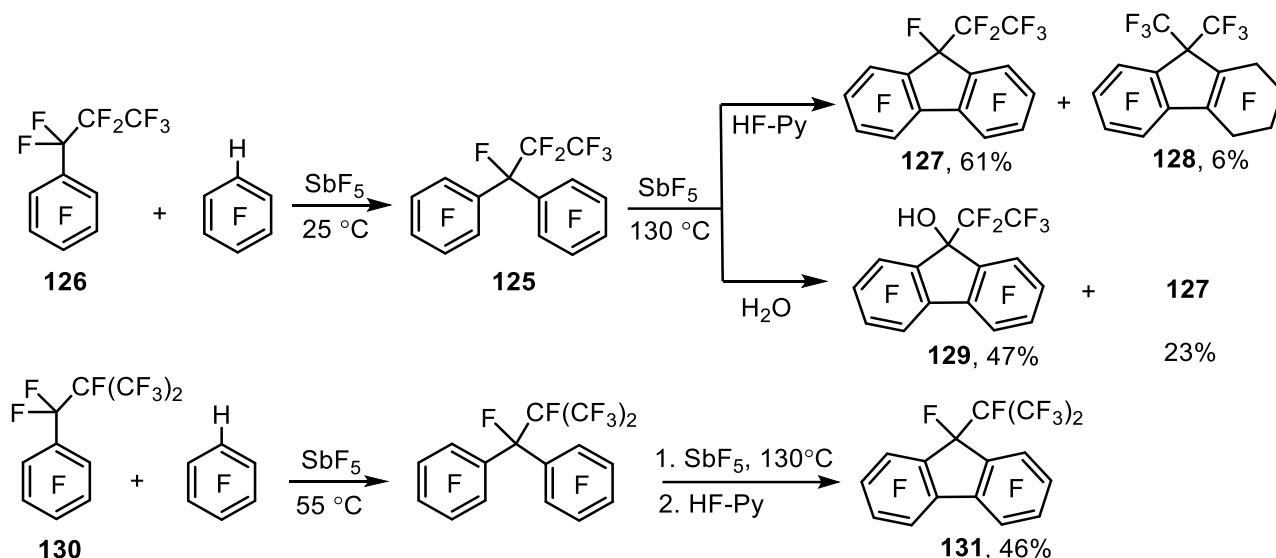
Схема 53



В аналогичной реакции 1,1-дифенилпропана **125** (образующегося *in situ* из пропилбензола **126** и пентафторбензола) с пятифтористой сурьмой после обработки HF-Py получается 9-этилфлуорен **127** наряду с небольшим количеством 9,9-диметилтетрагидрофлуорена **128**, а после гидролиза –

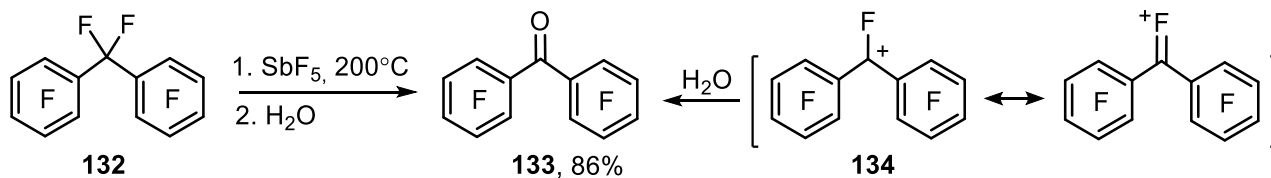
смесь 9-этилфлуоренола **129** и флуорена **127** [31] (Схема 54). Подобным образом из перфторизобутилбензола **130** был получен 9-изопропилфлуорен **131** [31] (Схема 54).

Схема 54



В отличие от перфтор-1,1-дифенилалканов, дифенилметан **132** не циклизуется под действием пятифтористой сурьмы даже при 200 °C, а после гидролиза образуется бензофенон **133** [31] (Схема 55). Авторы полагают, что в дифенилметильном катионе **134**, образующемся из субстрата под действием SbF_5 , атом фтора у катионного центра эффективно участвует в распределении заряда, тогда как в перфтор-1,1-дифенилалкильных катионах (например, катион **121** на Схеме 53) из-за наличия электроноакцепторной перфторалкильной группы у катионного центра положительный заряд существенно делокализован по ароматическим кольцам. Это, по-видимому, является необходимым условием для циклизации 1,1-дифенилалкильных катионов, что согласуется с данными по циклизации в углеводородном ряду (см. Главу 1.1.3).

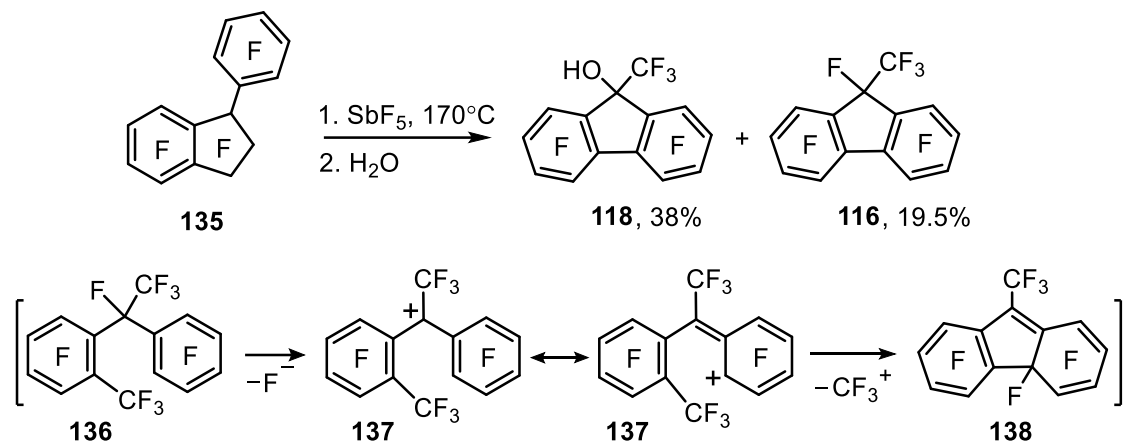
Схема 55



Перфторированные 9-алкилфлуорены образуются также в реакциях циклических аналогов 1,1-дифенилалканов – 1-фенилиндана и 1-фенилбензоциклобутенов, с пятифтористой сурьмой. Так, нагревание 1-фенилиндана **135** с пятифтористой сурьмой с последующим гидролизом реакционной смеси приводит к образованию флуоренов **116** и **118** наряду с другими продуктами скелетных превращений субстрата. Предполагается, что вначале происходит раскрытие пятичленного цикла субстрата с образованием дифенилэтана **136**, который в среде SbF_5 превращается в

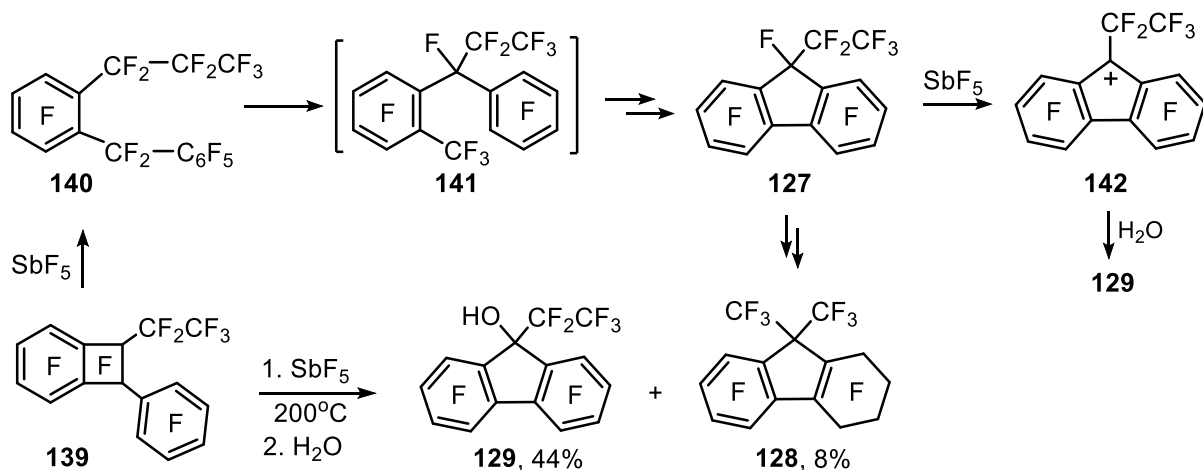
дифенилэтильный катион **137**. Циклизация последнего путем атаки положительно заряженным *орто*-атомом углерода пентафторфенильной группы в *инсо*-положение другого фенильного кольца с последующим элиминированием трифторметильного катиона приводит к флуорену **138**, который изомеризуется путем отщепления-присоединения аниона фтора во флуорен **116** [29] (Схема 56).

Схема 56



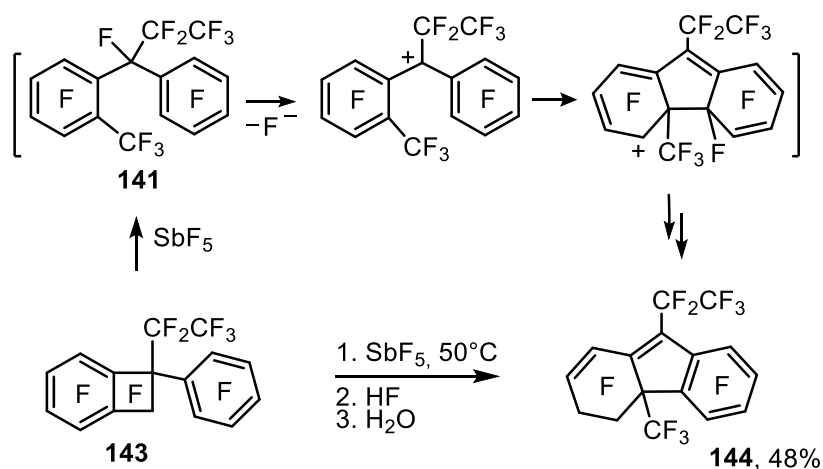
При взаимодействии 1-фенил-2-этилбензоциклобутена **139** с SbF_5 в жестких условиях с последующим гидролизом получена смесь, содержащая флуоренол **129** в качестве основного продукта наряду с 9,9-диметилтетрагидрофлуореном **128** (Схема 57). В этой реакции вначале также происходит раскрытие алициклического фрагмента (продукт раскрытия **140** был зафиксирован в более мягких условиях) и изомеризация в дифенилпропан **141**, который претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием флуорена **127** (аналогично превращению соединения **136** во флуорен **116** на Схеме 56). Последний в процессе гидролиза реакционной смеси дает флуоренол **129** через флуоренильный катион **142**, а также в условиях реакции изомеризуется, затем фторируется, превращаясь во флуорен **128** [30] (Схема 57).

Схема 57



В отличие от бензоциклобутена **139**, изомерный ему 1-фенил-1-этилбензоциклобутен **143** реагирует с пятифтористой сурьмой в мягких условиях с образованием дигидрофлуорена **144** в качестве основного продукта [119] (Схема 58). В этом случае раскрытие четырехчленного цикла субстрата сразу приводит к дифенилпропану **141**, а его циклизация во флуорен происходит без элиминирования CF_3 -группы.

Схема 58



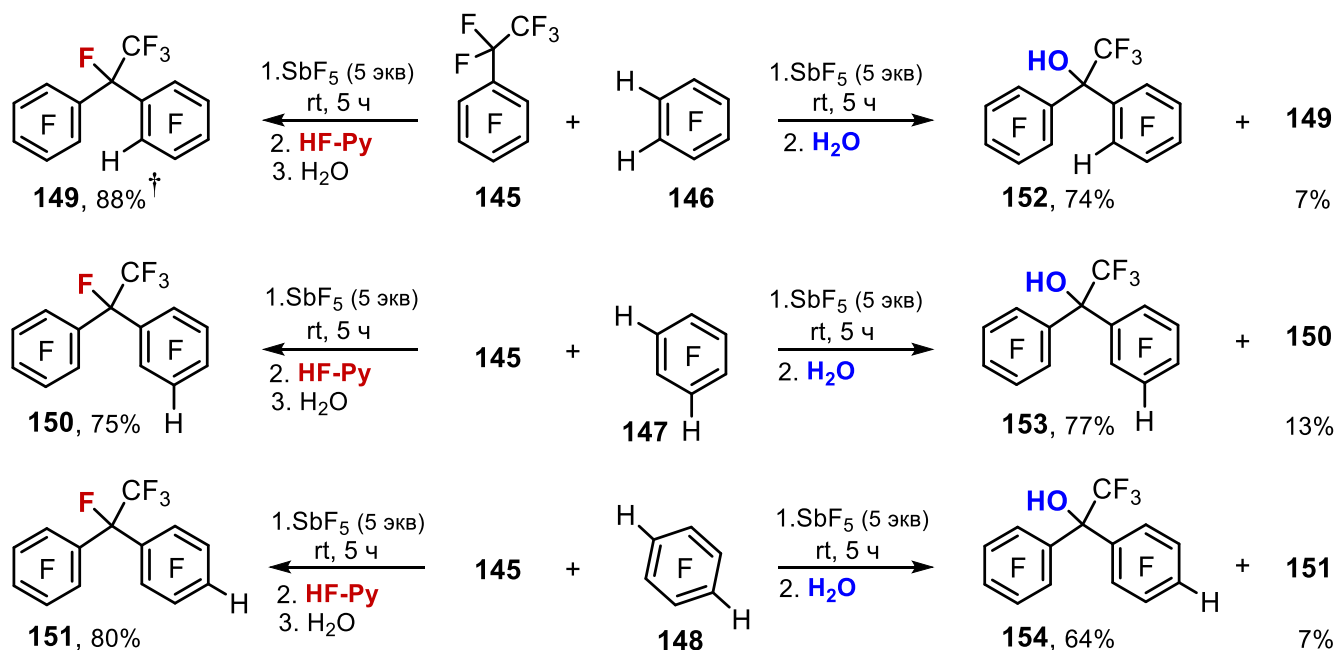
Таким образом, на сегодняшний день разработан широкий спектр синтетических подходов к получению флуоренов, в том числе содержащих от одного до нескольких атомов фтора, что свидетельствует о высокой степени разработанности данного направления. Изучены методы прямого фторирования флуоренового остова или введения фторсодержащих заместителей, однако их синтетический потенциал оказывается недостаточным для эффективного получения полифторированных флуоренов с приемлемыми выходами за разумное число стадий. В то же время известные реакции, нацеленные на синтез полифторированных флуоренов, характеризуются ограниченным набором субстратов, а также нередко сопровождаются побочными процессами. Кроме того, некоторые трансформации требуют жёстких условий проведения, что дополнительно снижает их синтетическую привлекательность. В совокупности это указывает на сохраняющуюся актуальность разработки новых, более универсальных и селективных методов синтеза полифторированных флуоренов.

ГЛАВА 2. Синтез полифтор-1,1-дифенилалканов и их циклизация в полифтор-9-алкил-флуорены в среде пятифтористой сурьмы (результаты и обсуждение)

2.1 Взаимодействие перфторэтилбензола (145) с тетрафторбензолами [120]

Было показано, что при взаимодействии перфторэтилбензола (145) с изомерными тетрафторбензолами **146–148** в среде пятифтористой сурьмы (5 эквивалентов на 1 эквивалент субстрата) при комнатной температуре с последующей обработкой безводным HF–Py, а затем водой, образуются дифенилэтаны **149–151**. При гидролизе реакционных смесей без предварительной обработки HF–Py получают дифенилэтанола **152–154** наряду с небольшим количеством соответствующих дифенилэтанов **149–151** (Схема 59).

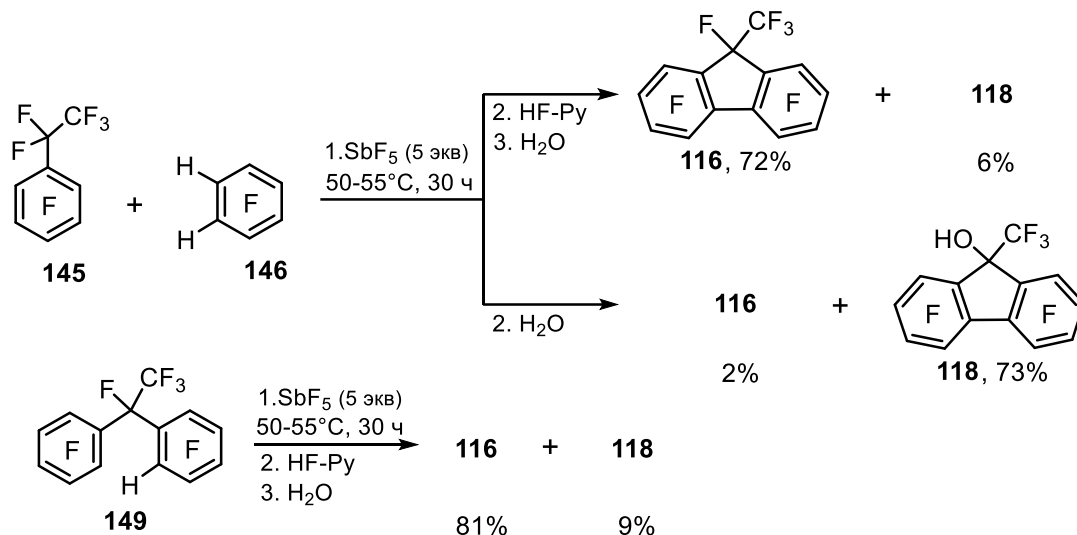
Схема 59



Нагревание этилбензола **145** и тетрафторбензола **146** в среде пятифтористой сурьмы при 50–55 °C 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 SbF_5 при 50–55 °C также образуется флуорен **116** наряду с флуоренолом **118** (Схема 60).

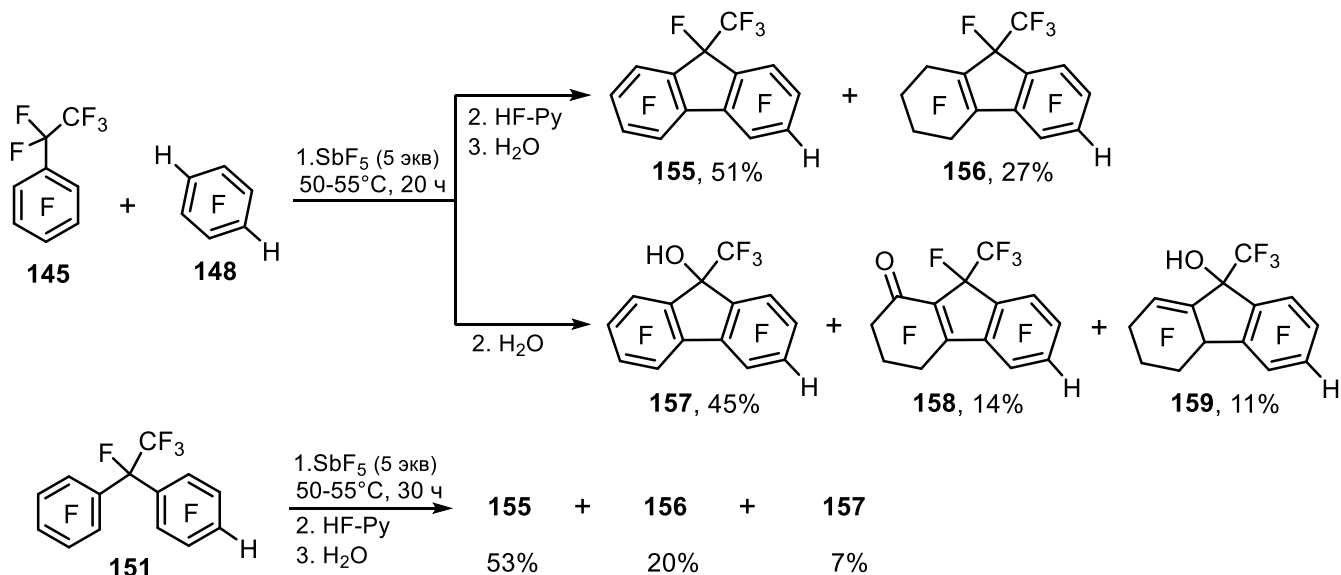
[†] Здесь и далее приведены выходы продуктов, рассчитанные по данным ГЖХ либо ЯМР ^{19}F с внутренним количественным стандартом, препаративные выходы приведены в Экспериментальной части

Схема 60



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-1-она **158** и тетрагидрофлуоренола **159**. При нагревании дифенилэтана **151** со SbF₅ также получается флуорен **155** наряду с флуоренолом **157** и тетрагидрофлуореном **156** (схема 61).

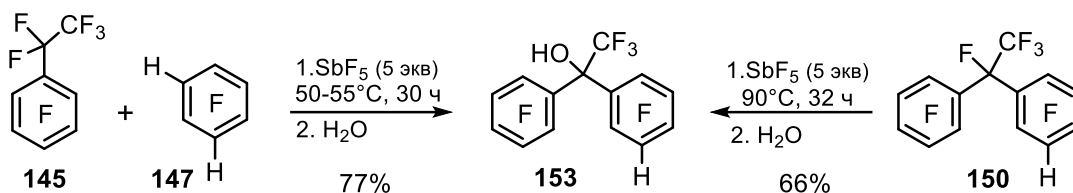
Схема 61



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 дифенилэтанол **153**. Нагревание дифенилэтана **150** в пятифтористой сурьме при

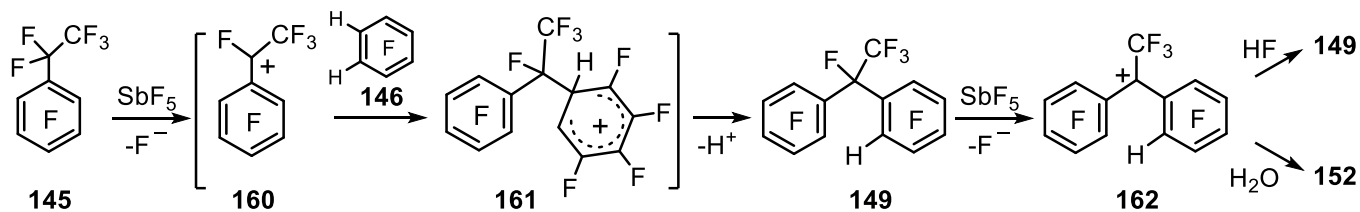
90–130 °C также не дает продуктов циклизации: при 90 °C получается дифенилэтанол **153**, а при 130 °C – смолообразная смесь неидентифицированных соединений (схема 62).

Схема 62



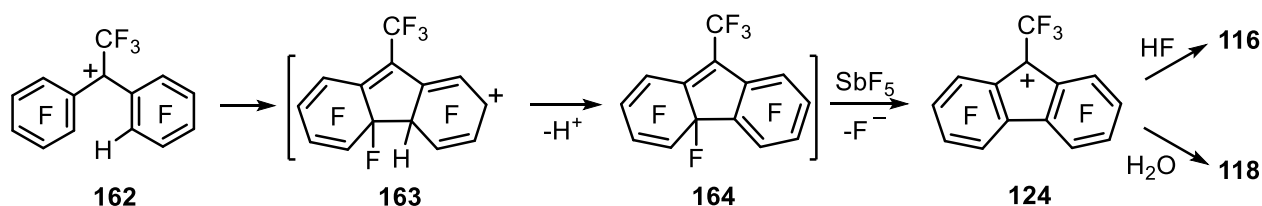
Взаимодействие этилбензола **145** с тетрафторбензолами в присутствии пятифтористой сурьмы является примером классической реакции [121] алкилирования бензолов по Фриделю-Крафтсу. Кратко обозначим основные стадии процесса на примере алкилирования тетрафторбензола **146**. Этилбензол **145** в среде пятифтористой сурьмы дает бензильный катион **160**, который атакует тетрафторбензол **146** с образованием σ -комплекса **161**. При элиминировании протона из интермедиата **161** образуется дифенилэтан **149**, который в среде пятифтористой сурьмы превращается в дифенилэтильный катион **162** (катион **162** был генерирован из дифенилэтана **149** в отдельном эксперименте, подробнее в разделе 2.7). При гидролизе катион **162** взаимодействует с водой, превращаясь в дифенилэтанол **152**, а при обработке HF–Пу реагирует со фторид-анионом, давая дифенилэтан **149** (Схема 63).

Схема 63



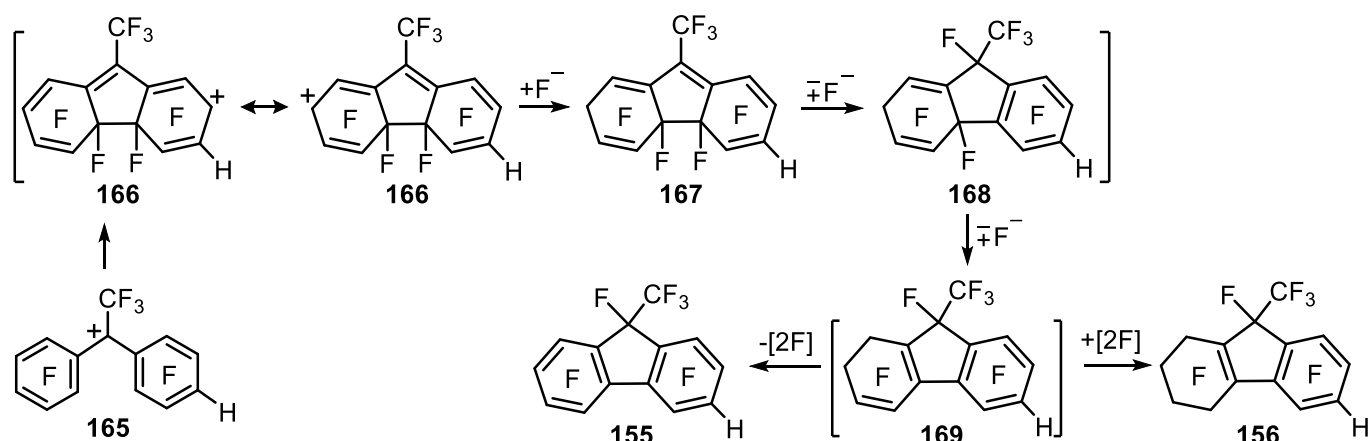
Образование флуоренов в изученных реакциях происходит в результате циклизации соответствующих 1,1-дифенилэтильных катионов. Так, катион **162** из дифенилэтана **149** превращается во флуоренильный катион **163** с последующим элиминированием протона, при этом получается флуорен **164**. Последний под действием SbF_5 дает флуоренильный катион **124**, из которого при обработке HF–Пу образуется флуорен **116**, а при гидролизе – флуоренол **118** (Схема 64).

Схема 64



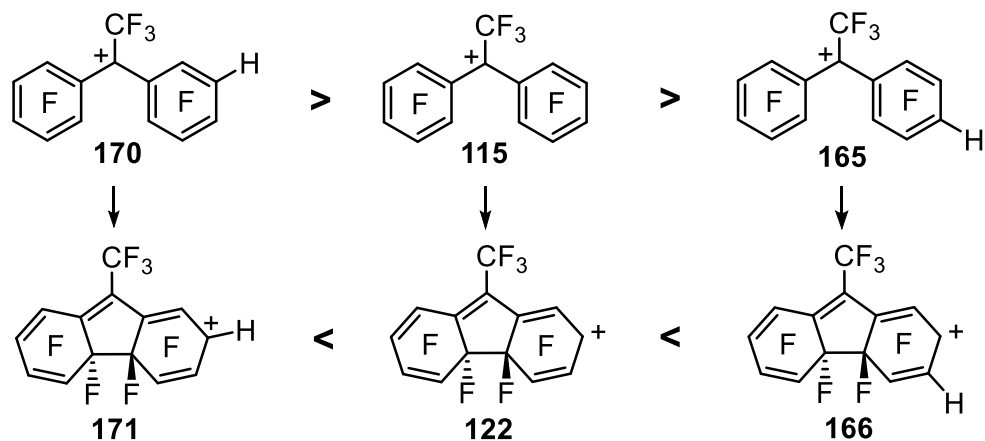
В свою очередь дифенилэтильный катион **165** из дифенилэтана **151** циклизуется во флуоренильный катион **166**, который присоединяет анион фтора, превращаясь в дигидрофлуорен **167**. Этот флуорен изомеризуется в **168**, а затем в **169** в результате последовательных отщеплений-присоединений аниона фтора. Дефторирование последнего приводит к флуорену **155**, а фторирование – к тетрагидрофлуорену **156** (Схема 65).

Схема 65



Для объяснения различий в реакционной способности дифенилэтанов **150**, **115** [31] и **151**, рассмотрим превращение соответствующих дифенилэтильных катионов **170**, **115**, **165** во флуоренильные катионы **171**, **122** и **166** (схема 66).

Схема 66



Катион **170**, по-видимому, является более стабильным, чем **115**, который, в свою очередь, более стабилен, чем **165** ($170 > 115 > 165$), поскольку известно, что в полифторированных бензильных катионах атом фтора в *мета*-положении проявляет дестабилизирующий, а в *пара*-положении – стабилизирующий эффект по сравнению с атомом водорода [122]. С другой стороны, во флуоренильных катионах **171**, **122** и **166** содержится структурный фрагмент, подобный катиону бензолониевого типа. В полифторированных бензолониевых катионах атом фтора, находящийся в

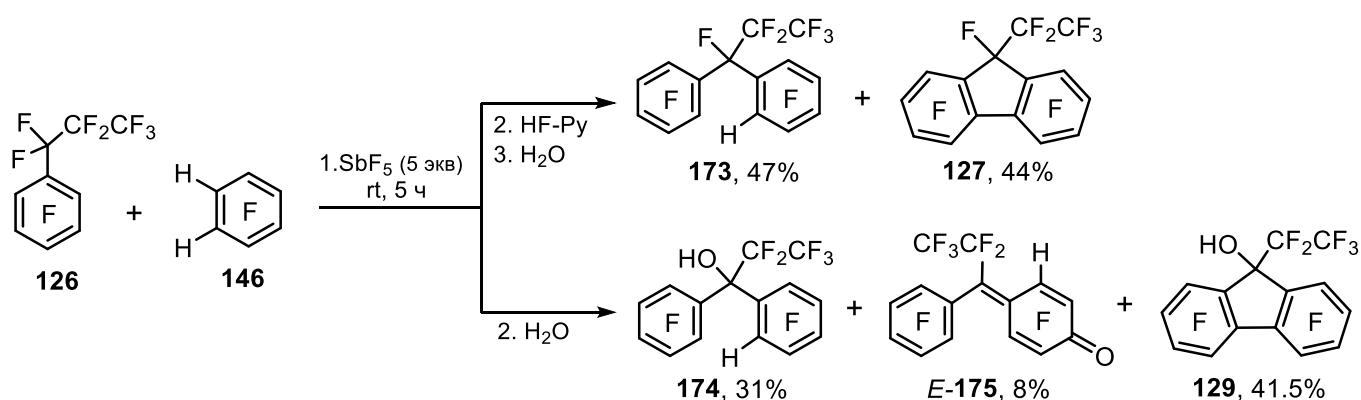
мета-положении относительно геминального узла, проявляет дестабилизирующий эффект, а в *пара*-положении – стабилизирующий эффект по сравнению с атомом водорода [123,124]. Принимая это во внимание, можно предположить, что катион **171** менее стабилен, чем **122**, который, в свою очередь, менее стабилен, чем **166** ($171 < 122 < 166$).

Следовательно, циклизация катиона **170** в **171** должна быть затруднена (наиболее стабильный катион превращается в наименее стабильный), в то время как циклизация катиона **165** в **166** должна протекать легче (наименее стабильный катион превращается в наиболее стабильный) по сравнению с циклизацией катиона **115** в **122**. Действительно, реакция дифенилэтана **151** с пятифтористой сурьмой протекает при температуре 50–55 °С, в то время как для аналогичной реакции перфторированного дифенилэтана **115** необходима более высокая температура (130 °С) [31], а из соединения **150** под действием пятифтористой сурьмы производные флуорена не образуются даже при 130 °С. С экспериментальными данными согласуются результаты квантово-химических DFT расчетов энергии активации процесса конротаторной электроциклизации катионов **170**, **115** и **165**, проведенных д.х.н. И.В. Береговой [120].

2.2 Взаимодействие перфторпропилбензола (**126**) с тетрафторбензолами [125]

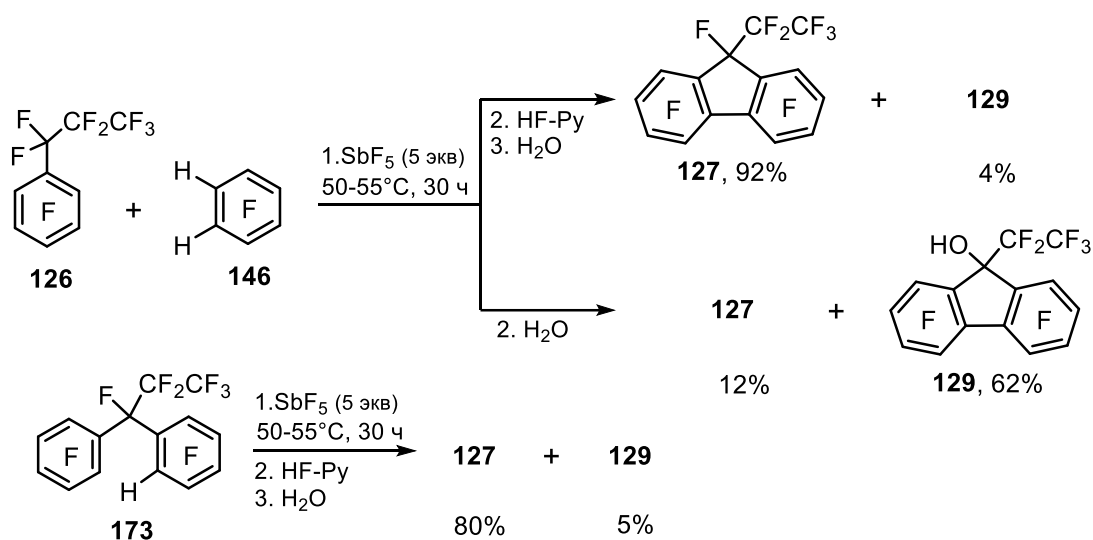
В отличие от реакции этилбензола **145** с тетрафторбензолом **146**, при взаимодействии пропилбензола **126** с этим тетрафторбензолом в среде SbF_5 первоначально образующийся дифенилпропан **173** уже при комнатной температуре в значительной степени превращается во флуорен **127**. Эти продукты получены при обработке реакционной смеси HF-Py , тогда как гидролиз аналогичной смеси приводит к образованию дифенилпропанола **174** и хинометида *E*-**175** наряду с флуоренолом **129** (Схема 67). *Z*-Изомер хинометида **175** образуется в этой реакции лишь в следовых количествах.

Схема 67



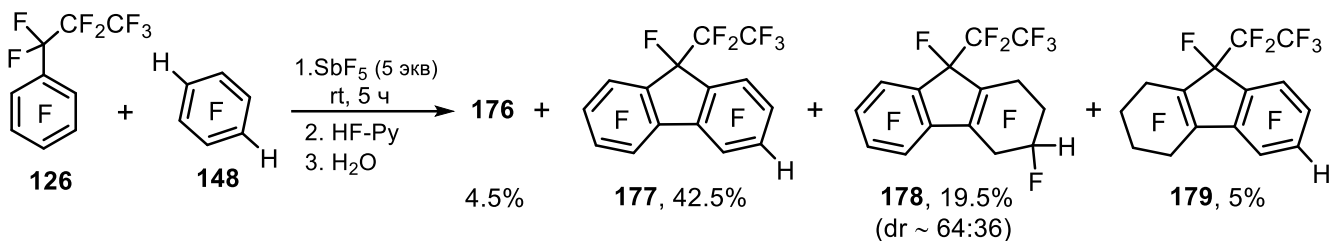
Повышение температуры до 50–55 °С и увеличение времени проведения реакции приводит к полному превращению промежуточного дифенилпропана **173**. В результате, в зависимости от способа обработки реакционной смеси, преимущественно получается флуорен **127** или флуоренол **129**. В свою очередь, нагревание индивидуального дифенилпропана **173** также приводит к флуорену **127** после обработки HF–Py, но с несколько меньшим выходом (схема 68). В работе [31] флуорен **127** был получен реакции пропилбензола **126** с пентафторбензолом с выходом 61% (препаративный 46%), тогда как в исследуемой реакции пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **146** этот продукт образуется в более мягких условиях с выходом 92% (препаративный 88%). Таким образом, данная реакция является эффективным методом синтеза флуорена **127**.

Схема 68



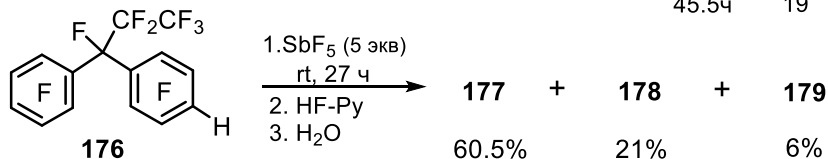
При взаимодействии пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **148** в среде пятифтористой сурьмы при комнатной температуре первоначально образующийся дифенилпропан **176** в условиях реакции практически полностью циклизуется во флуорены. Так, после обработки HF–Py получена смесь, содержащая в качестве основного продукта флуорен **177**, а также тетрагидрофлуорен **178** в виде двух пространственных изомеров наряду с тетрагидрофлуореном **179** и дифенилпропаном **176**, причем конверсия субстрата была неполной (Схема 69). Значительное увеличение выдержки не приводит к существенным изменениям в соотношении продуктов и почти не увеличивает конверсию пропилбензола **126**. При взаимодействии дифенилпропана **176** с пятифтористой сурьмой в аналогичных условиях также образуются флуорены **177–179** (Схема 69).

Схема 69



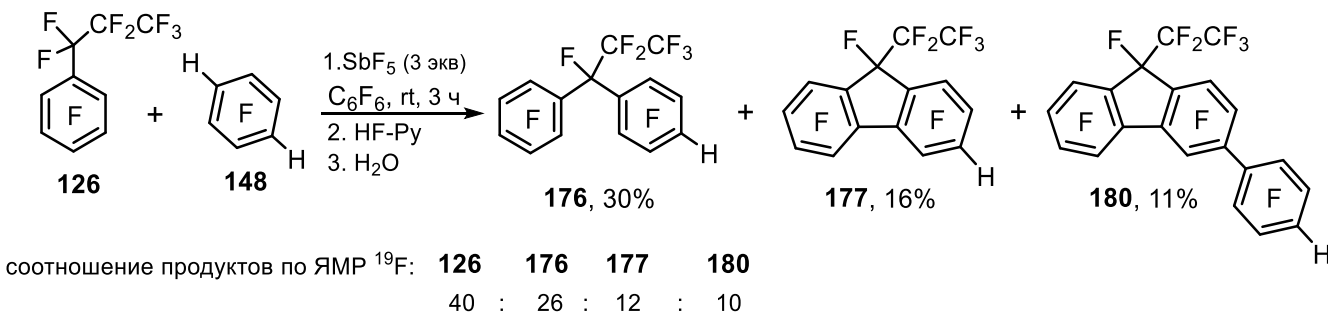
соотношение продуктов по ЯМР ^{19}F :

	126	176	177	178	179
5ч	21	3	33	24	6
45.5ч	19	-	37	25	7



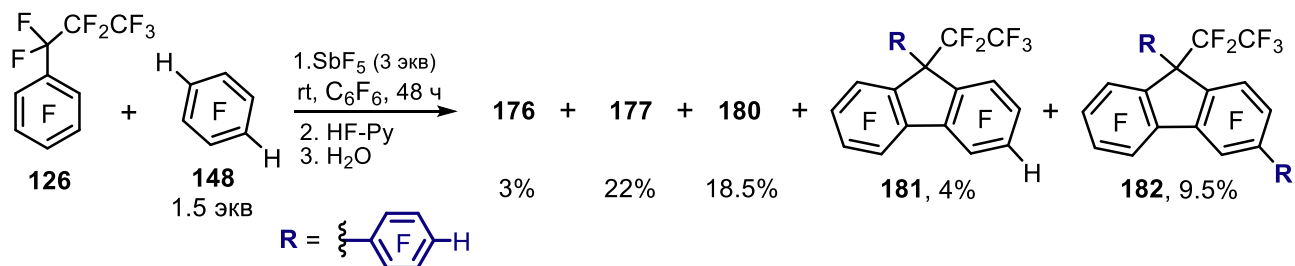
С целью получения дифенилпропана **176** мы уменьшили количество эквивалентов SbF_5 , сократили время проведения реакции, а также использовали гексафторбензол для разбавления реакционной смеси. В результате дифенилпропан **176** действительно становится основным компонентом, однако даже в таких мягких условиях при неполной конверсии субстрата, наблюдается образование заметных количеств флуорена **177** и 6-фенилфлуорена **180** (Схема 70).

Схема 70



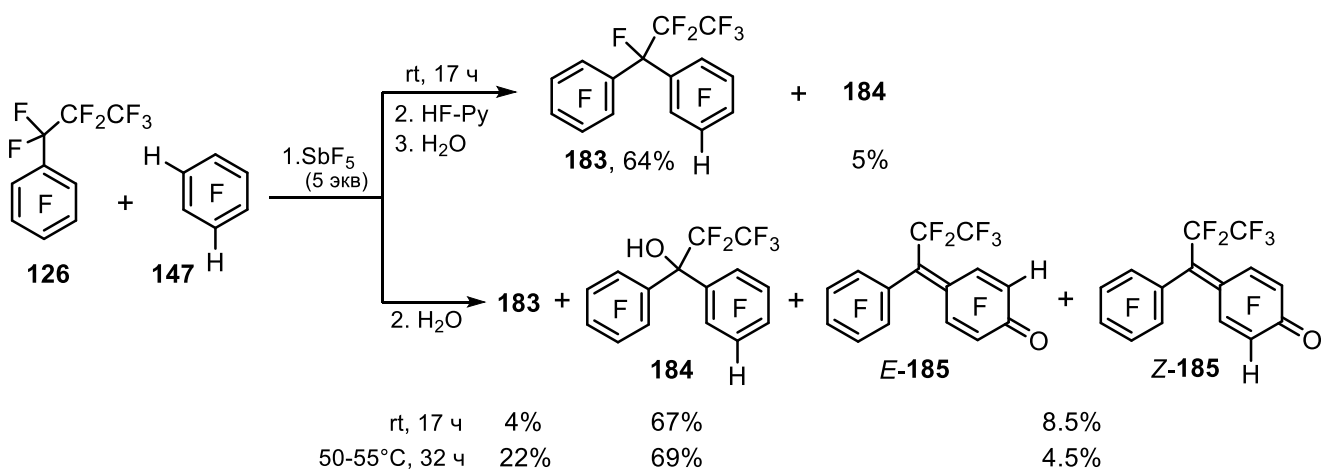
Чтобы повысить конверсию субстрата, мы добавили полуторакратный избыток тетрафторбензола **148** и увеличили время проведения реакции. Хотя это действительно привело к полной конверсии пропилбензола **126**, но также вызвало практически полное превращение дифенилпропана **176** в продукты циклизации. Реакционная смесь после обработки HF-Py содержала флуорен **177**, 6- и 9-фенилфлуорены **180** и **181**, а также 6,9-дифенилфлуорен **182** (схема 71).

Схема 71



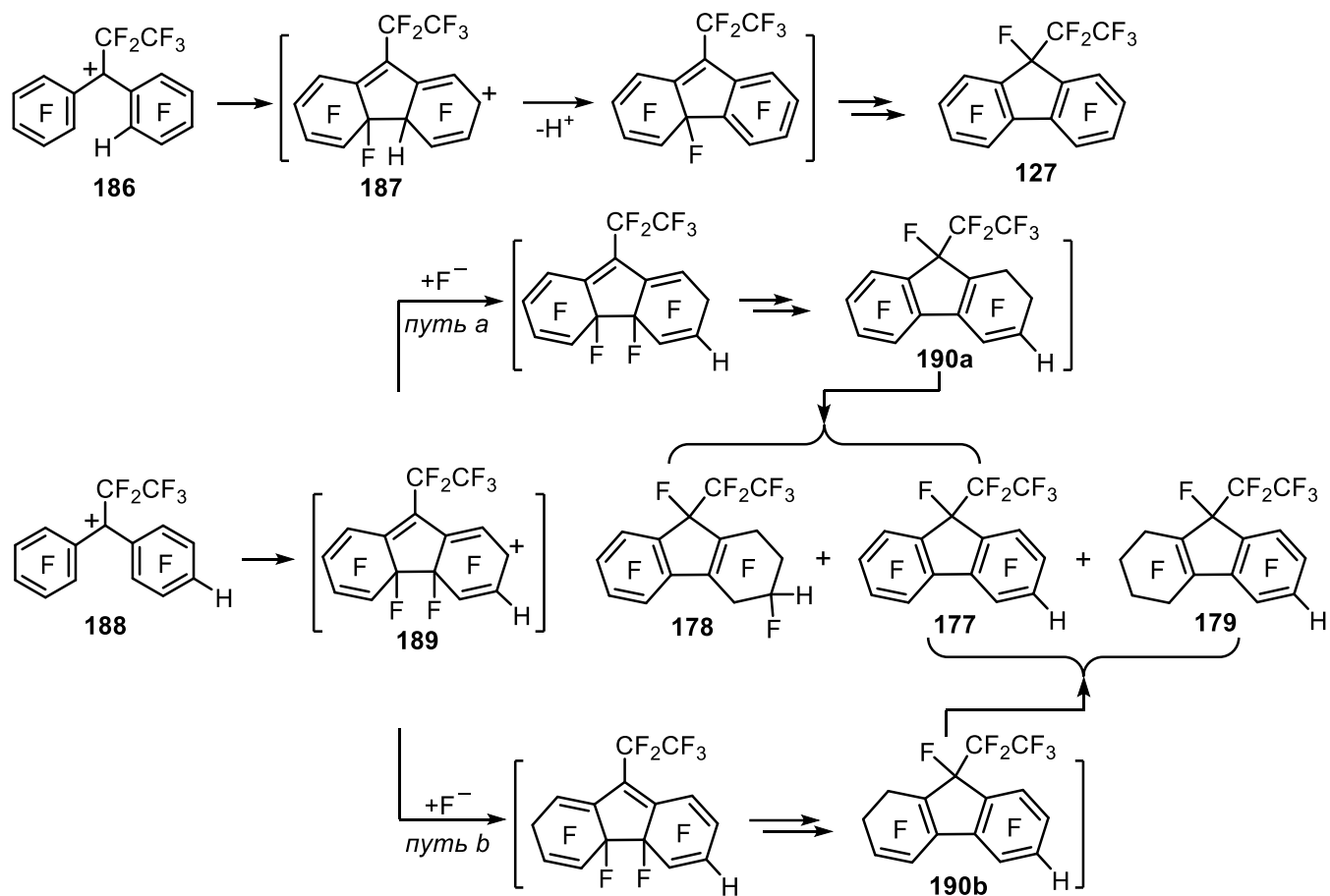
При взаимодействии пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **147**, также как в аналогичной реакции этилбензола **145** с этим тетрафторбензолом (Схема 62), продукты циклизации не образуются. Выдерживание пропилбензола **126** с тетрафторбензолом **147** в пятифтористой сурьме при комнатной температуре 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 72).

Схема 72



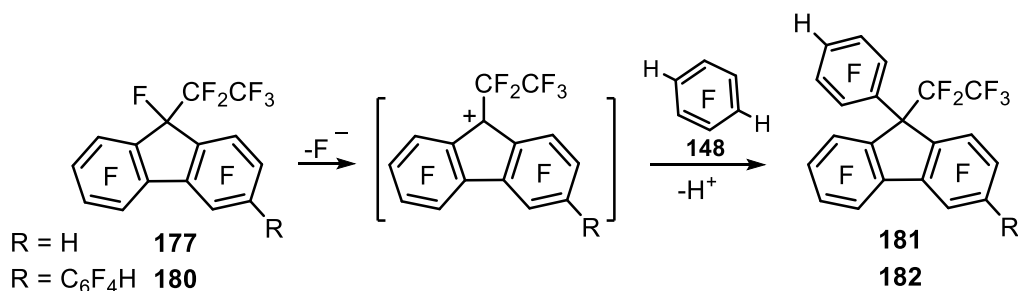
Предполагаемые пути образования флуоренов в реакциях пропилбензола **126** с тетрафторбензолами представлены на Схеме 73. В целом, они подобны рассмотренным выше механизмам для аналогичных реакций этилбензола **145** (Схемы 64, 65). Так, флуорен **127** получается в результате циклизации дифенилпропильного катиона **186** во флуоренильный катион **187**, сопровождающейся элиминированием протона. Образование флуоренов **177–179** происходит с участием дифенилпропильного катиона **188**, который превращается во флуоренильный катион **189**. Дальнейшие трансформации этого катиона по путям *a* и *b* приводят к промежуточным дигидрофлуоренам **190a** и **190b**. При дефторировании этих соединений получается флуорен **177**, а при фторировании – тетрагидрофлуорены **178** и **179** соответственно (Схема 73).

Схема 73



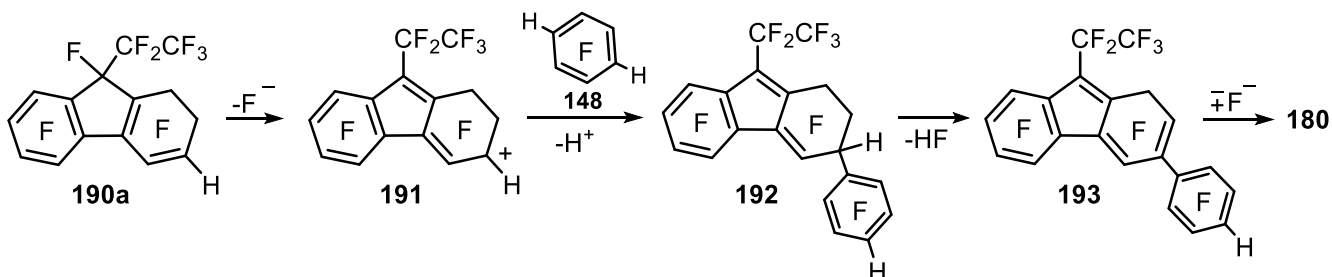
Фенилфлуорен **181** и дифенилфлуорен **182** (Схема 71) являются продуктами взаимодействия флуоренов **177** и **180** с тетрафторбензолом **148** через флуоренильные катионы (Схема 74).

Схема 74



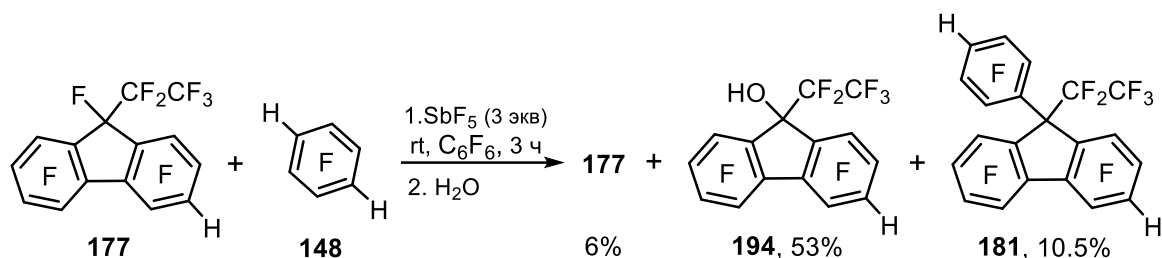
Для объяснения образования 6-фенилфлуорена **180** (Схемы 70, 71) может быть предложена следующая последовательность превращений: промежуточный дигидрофлуорен **190a** под действием пятифтористой сурьмы дает катион **191** и взаимодействует с тетрафторбензолом **148** с образованием соединения **192**. Элиминирование HF из последнего приводит к флуорену **193**, который в условиях реакции изомеризуется во флуорен **180** (Схема 75).

Схема 75



Следует отметить, что образование 6-фенилфлуорена **180** в результате взаимодействия флуорена **177** с тетрафторбензолом **148** в условиях реакции представляется маловероятным, поскольку отдельно было показано, что из флуорена **177** с тетрафторбензолом **148** в среде SbF_5 получается 9-фенилфлуорен **181** в отсутствие 6-фенилфлуорена **180** (Схема 76).

Схема 76

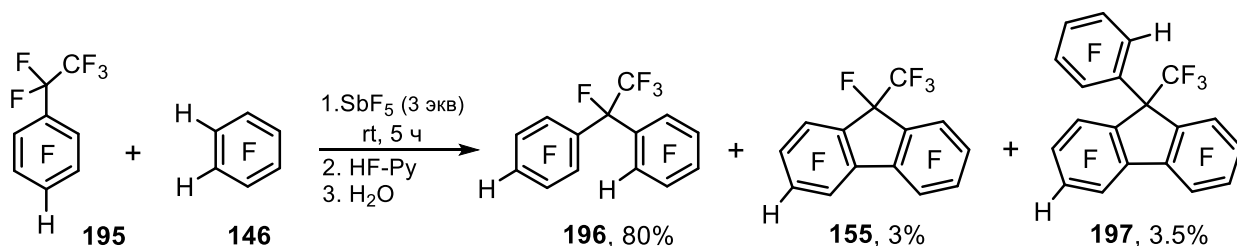


2.3 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(пентафторэтил)бензола (**195**) с тетрафторбензолами [126]

В предыдущих разделах 2.1 и 2.2 мы рассмотрели реакции циклизации полифторированных 1,1-дифенилэтанов и -пропанов, содержащих атом водорода в *орто*- или *пара*-положении одной из фенильных групп. Следующим этапом наших исследований было получение 1,1-дифенилэтанов из этилбензола **195** с тетрафторбензолами и изучение их циклизации во флуорены.

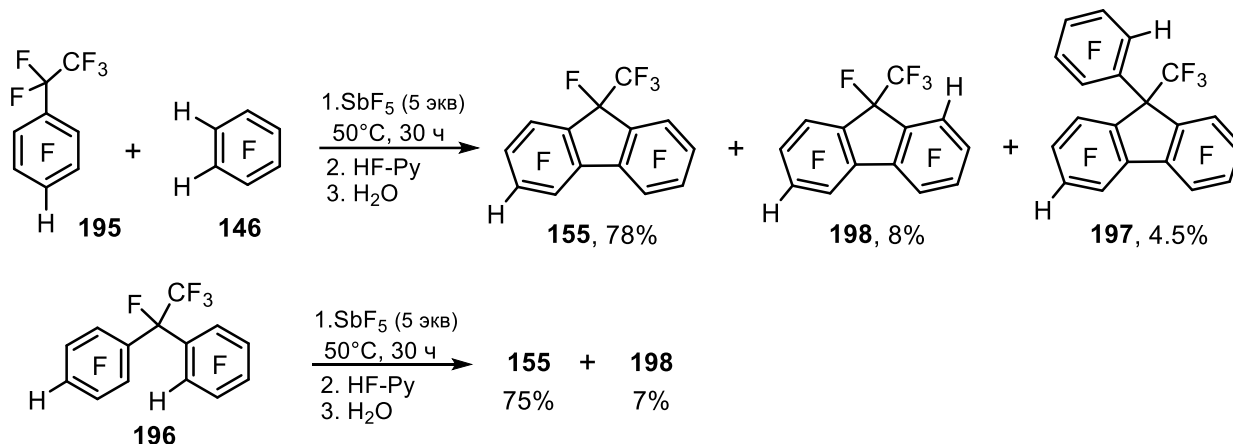
Реакция этилбензола **195** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при комнатной температуре приводит после обработки HF-Py к дифенилэтану **196** наряду с незначительными количествами флуорена **155** и 9-фенилфлуорена **197** (Схема 77).

Схема 77



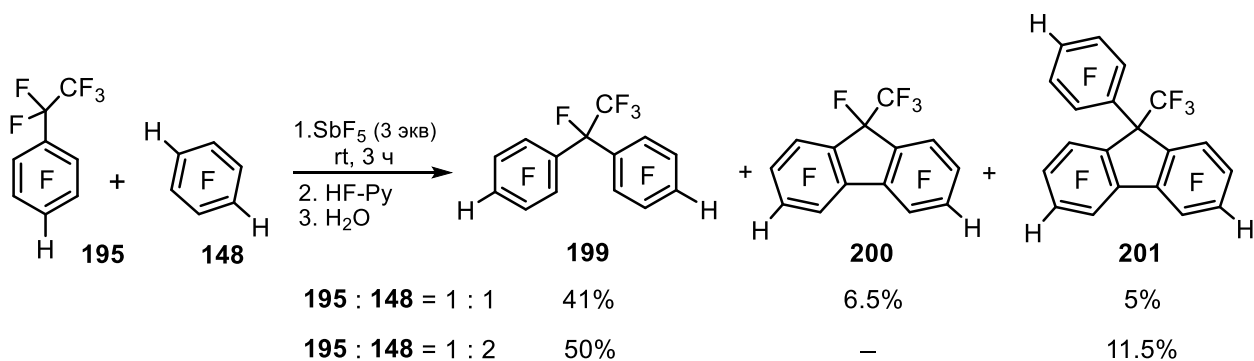
При нагревании этилбензола **195** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 образуется смесь флуоренов **155** и **198** со значительным преобладанием первого, а также фенилфлуорен **197**. Подобная смесь, но в отсутствие продукта **197**, получена при нагревании индивидуального дифенилэтана **196** с пятифтористой сурьмой (Схема 78).

Схема 78



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 79). В этом эксперименте наблюдается неполная конверсия этилбензола **195**, а выход дифенилэтана **199** в реакции достигает лишь 41%. Препаративный выход дифенилэтана **199** оказался еще меньше, так как продукты **199** и **200** плохо разделяются методом колоночной хроматографии. Для увеличения конверсии субстрата мы добавили двукратный избыток тетрафторбензола **148**. В результате выход дифенилэтана **199** в реакции повысился до 50%, а флуорен **200** полностью превратился в фенилфлуорен **201**, от которого дифенилэтан **199** легко отделяется с помощью колоночной хроматографии. Препаративный выход дифенилэтана **199** составил 41% (Схема 79).

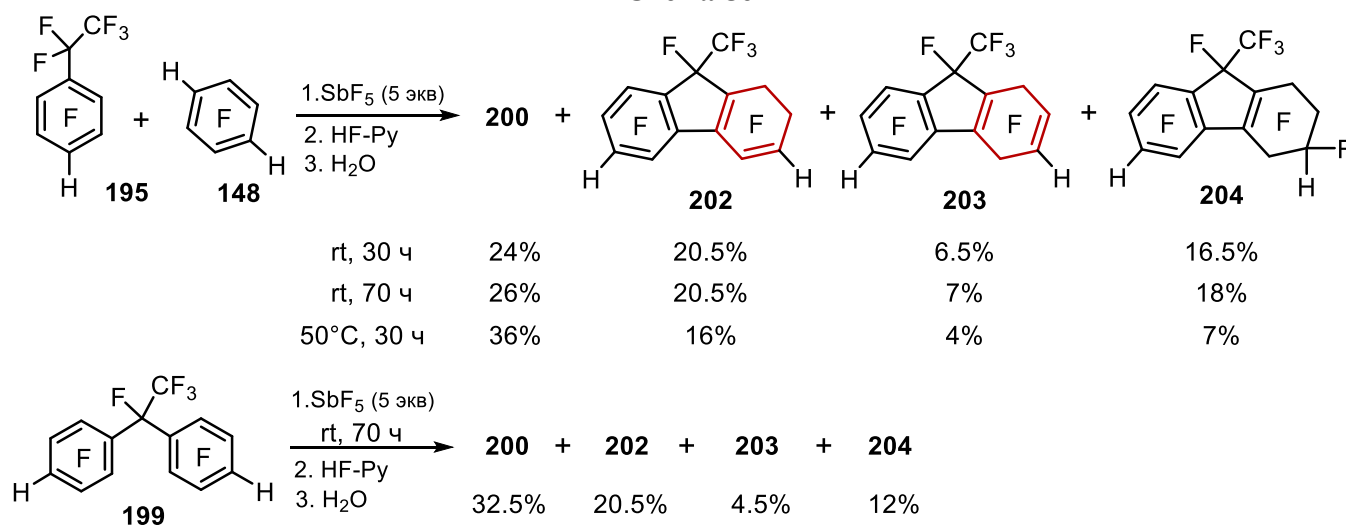
Схема 79



Длительное выдерживание смеси этилбензола **195** с тетрафторбензолом **148** в среде SbF_5 (5 экв.) приводит к полному превращению промежуточного дифенилэтана **199**. В реакции с выдержкой в 30 часов после обработки HF-Py была получена смесь, содержащая флуорен **200**, изомерные

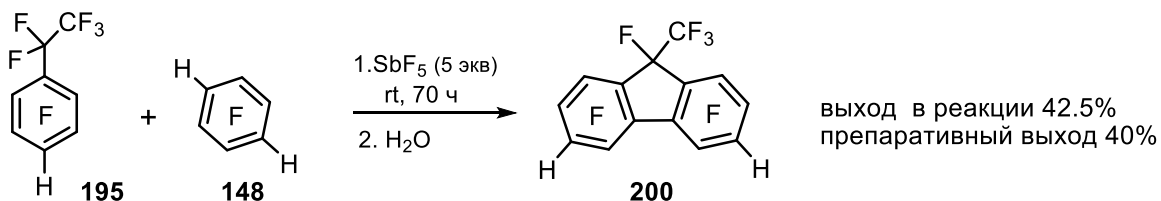
дигидрофлуорены **202** и **203** и тетрагидрофлуорен **204** в виде двух диастереомеров в соотношении 58:42. Увеличение времени проведения реакции до 70 часов привело лишь к незначительному повышению суммарного выхода продуктов, не повлияв на их соотношение. Проведение реакции при нагревании дало примерно такой же результат, однако стоит отметить, что выход флуорена **200** заметно возрос, а доля продукта **204** сильно уменьшилась. Выдерживание дифенилэтана **199** с пentaфтористой сурьмой при комнатной температуре также дает смесь продуктов **200** и **202–204** в соотношении близком таковому в реакционной смеси из **195** и **148**, полученной при нагревании (Схема 80). Следует отметить, что дигидрофлуорены **202** и **203** образуются в описанных реакциях с существенным преобладанием первого, имеющего в циклогексадиеновом фрагменте сопряженные двойные связи. Кроме того, в обоих изомерах при двойных связях находится только один атом фтора, что термодинамически более выгодно, чем когда таких атомов два или три, как в других возможных изомерах, поэтому образование дигидрофлуоренов **202** и **203** представляется вполне закономерным. Известно, что наличие атомов фтора при кратных связях в олефинах энергетически менее выгодно по сравнению с водородом или другими галогенами [127].

Схема 80



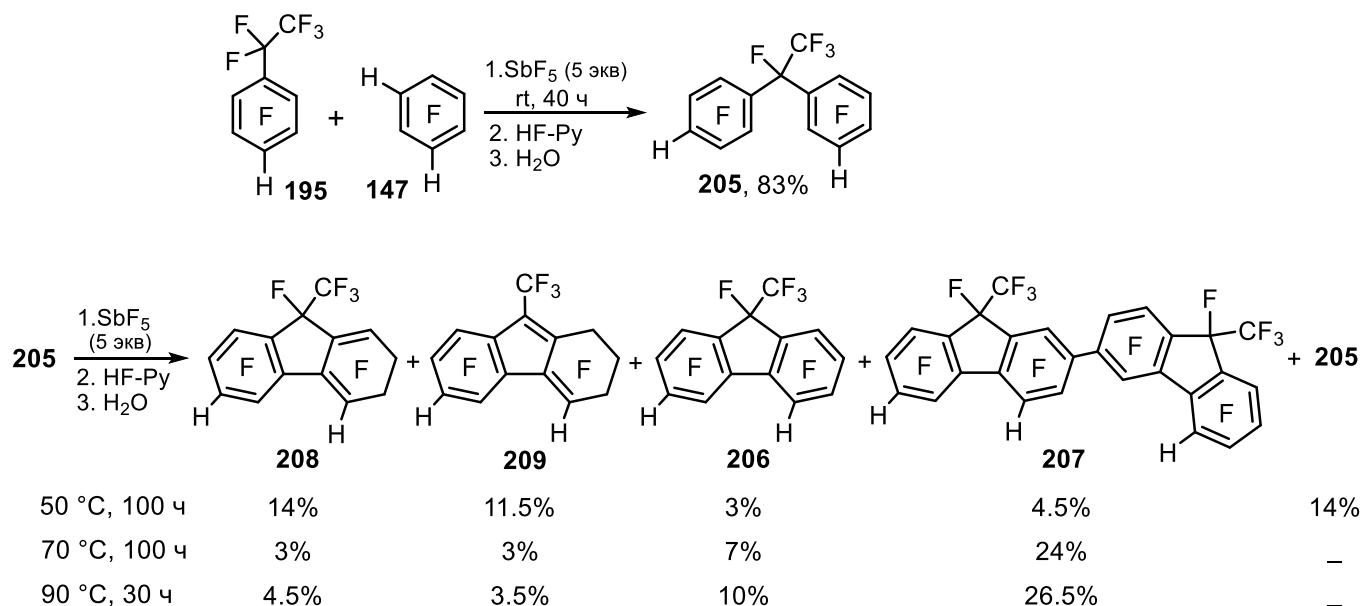
К нашему удивлению, оказалось, что флуорен **200** может быть получен с удовлетворительным выходом в отсутствие соединений **202–204** при гидролизе реакционной смеси без предварительной обработки HF-Py. Мы полагаем, что в процессе гидролиза образующиеся гидрокси- и оксо-производные соединений **202–204** деградируют, поэтому реакционная смесь после обработки водой сильно осмолена и содержит, в основном, флуорен **200** наряду с минорными примесями. Из этой смеси колоночной хроматографией на силикагеле был выделен флуорен **200** с препаративным выходом 40%. Таким образом, эта реакция является удобным методом получения флуорена **200** (Схема 81).

Схема 81



При взаимодействии этилбензола **195** с тетрафторбензолом **147** в среде SbF_5 при комнатной температуре после обработки HF-Py получается только дифенилэтан **205**. Нагревание дифенилэтана **205** с пятифтористой сурьмой при 50°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, конверсия субстрата была неполной. Для достижения полной конверсии мы решили провести эту реакцию при более высокой температуре (70 и 90°C): в этих условиях выходы флуорена **206** и бифлуорена **207** возросли. Во всех случаях реакционные смеси были сильно осмолены, что объясняет весьма низкие выходы продуктов (Схема 82).

Схема 82

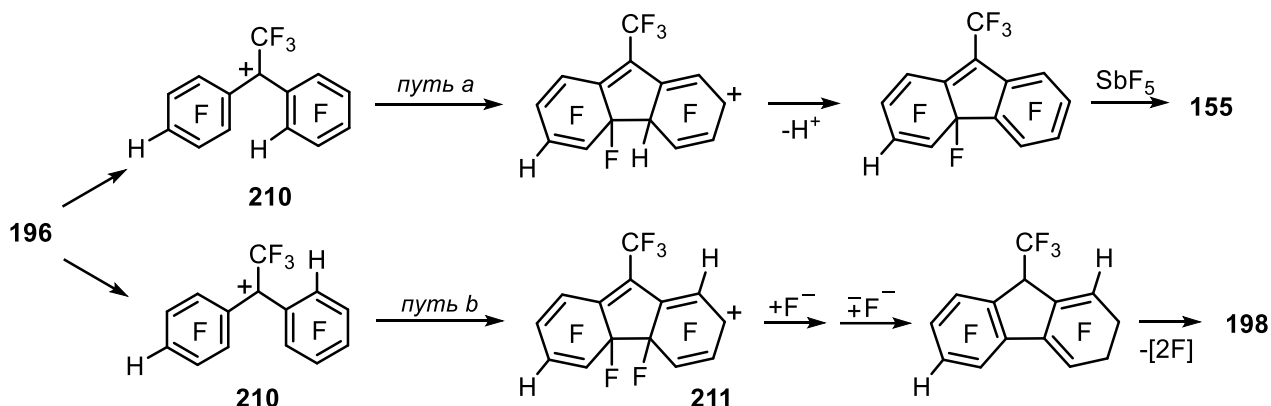


Таким образом, дифенилэтан **205** с атомом водорода в *мета*-положении дает продукты циклизации, в отличие от дифенилалканов **150** и **183** (Схемы 62 и 72). Кроме того, в этой реакции мы наблюдаем образование бифлуорена **207** – продукта межмолекулярного сочетания по ароматическим фрагментам. Отметим, что литературе отсутствуют сведения об образовании подобных бифлуоренов в SbF_5 -катализируемых реакциях.

Рассмотрим особенности механизмов циклизации изомерных дифенилэтанов **196**, **199**, **205**. В случае изомера **196** соответствующий дифенилэтильный катион **210** циклизуется по двум

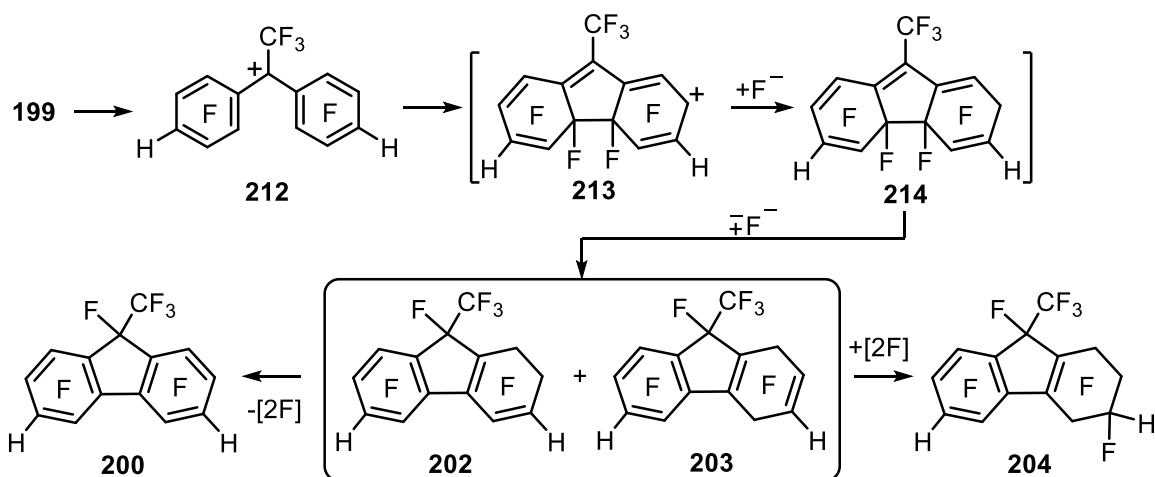
независимым направлениям (Схема 83). По основному пути *a* процесс сопровождается элиминированием протона, как в аналогичных превращениях катионов **162**, **186** (Схемы 64, 73), и приводит к флуорену **155**. При циклизации катиона **210** по пути *b* флуоренильный катион **211** присоединяет анион фтора, изомеризуется, затем дефторируется, в результате чего образуется флуорен **198**.

Схема 83



В случае дифенилэтана **199** наряду с флуореном **200** получаются дигидрофлуорены **202** и **203**. Подобные дигидрофлуорены (**169** на Схеме 65 и **190a,b** на Схеме 73) рассматривались нами ранее в качестве интермедиатов в реакциях циклизации. Как показано на Схеме 84, 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 с образованием дигидрофлуоренов **202** и **203**. Дефторирование этих соединений приводит к флуорену **200**, а фторирование – к тетрагидрофлуорену **204**. В отдельном эксперименте было показано, что дигидрофлуорены **202** и **203** в среде SbF_5 превращаются в продукты **200** и **204**.

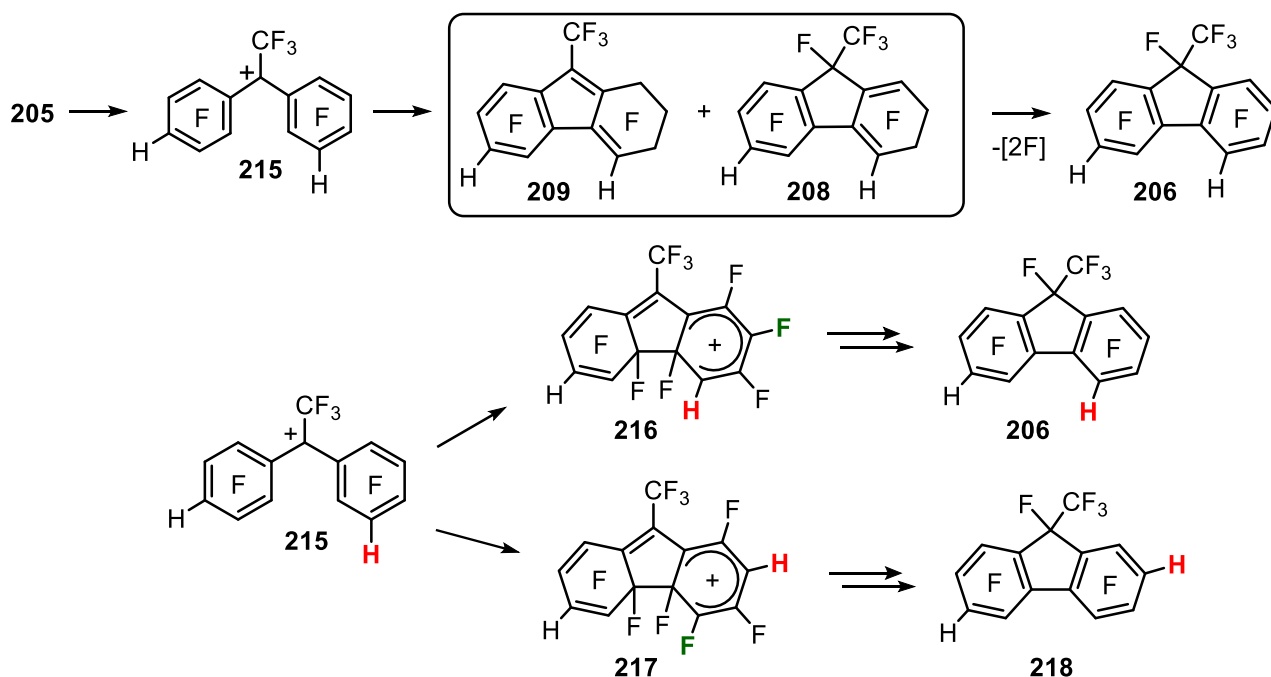
Схема 84



Подобным образом получают дигидрофлуорены **208** и **209** при циклизации катиона **215** из

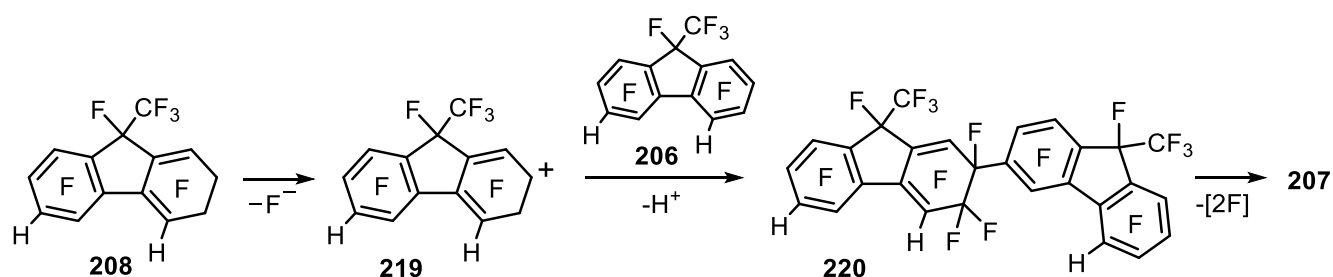
дифенилэтана **205** (Схема 85). Однако необходимо отметить, что в данном случае реализуется не только путь через флуоренильный катион **216**, приводящий в конечном итоге к флуорену **206**, но и другое направление (хоть и в незначительной степени) через менее стабильный интермедиат **217**, в результате чего образуется изомерный флуорен **218**. Последний был зафиксирован в реакционных смесях, но выход этого продукта не превышал 0.5%. Тем не менее, нам удалось сконцентрировать изомер **218** во фракциях флуорена **206** при хроматографии реакционных смесей. Предположение о большей относительной устойчивости катиона **216** по сравнению с **217** согласуется с известными закономерностями, найденными для полифторированных бензолониевых катионов: атом фтора в *пара*-положении к геминальному узлу стабилизирует катион по сравнению с водородом [124].

Схема 85



Бифлуорен **207**, по-видимому, образуется 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 86).

Схема 86

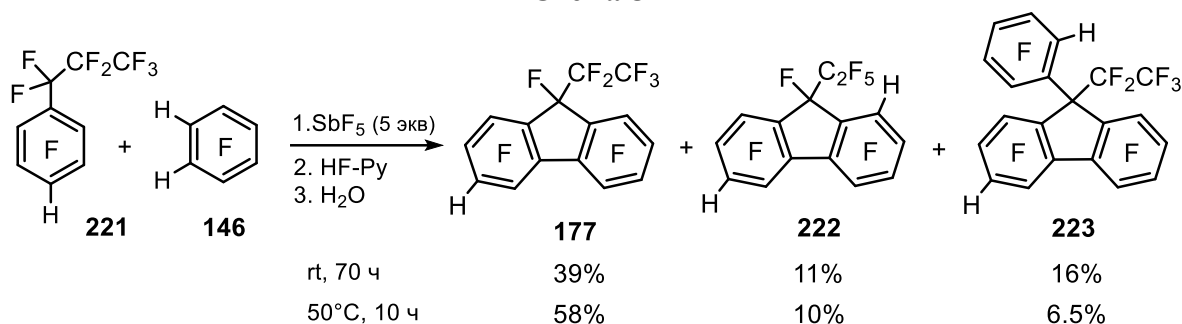


2.4 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(гептафторпропил)бензола (221) с тетрафторбензолами

Как отмечалось выше в разделе 2.2, 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 (раздел 2.3). 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.

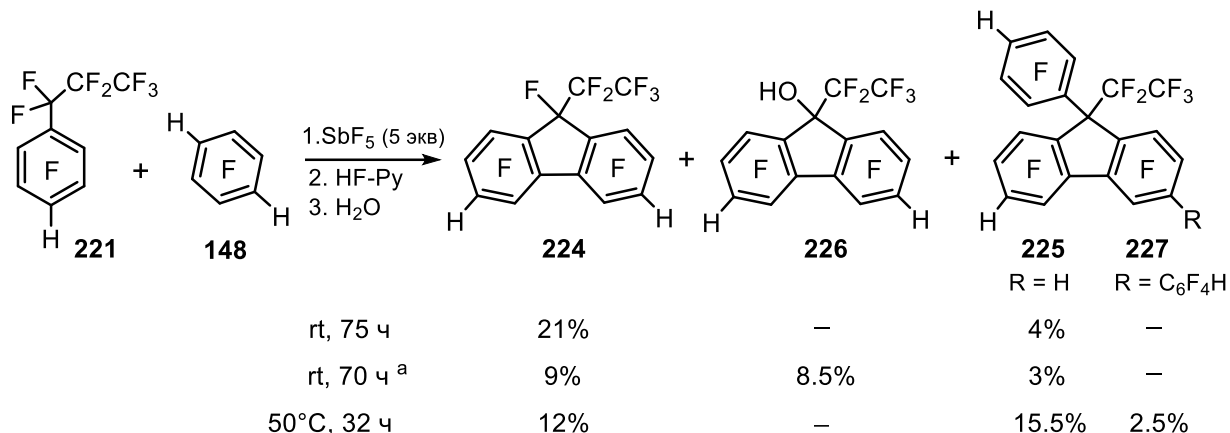
Показано, что при длительном выдерживании пропилбензола **221** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при комнатной температуре с последующей обработкой HF-Py образуются флуорены **177** и **222** с преобладанием первого и фенилфлуорен **223**. Повышение температуры до 50°C позволяет значительно сократить время реакции, при этом суммарный выход продуктов увеличивается, а доля **177** в смеси возрастает (Схема 87).

Схема 87



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**. При повышении температуры реакции возрастает выход фенилфлуорена **225** относительно флуорена **224** вместе с некоторым увеличением суммарного выхода продуктов и появлением дифенилпроизводного **227** (Схема 88). Во всех случаях конверсия субстрата была меньше 50%, а выходы продуктов приведены в расчете на взятый в реакцию субстрат.

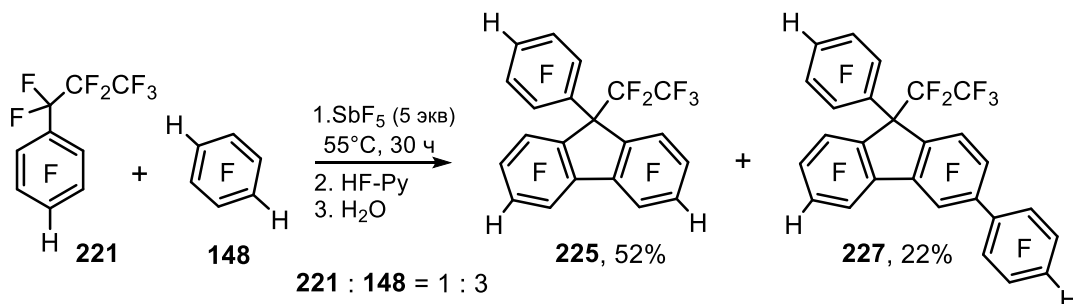
Схема 88



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

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 89).

Схема 89



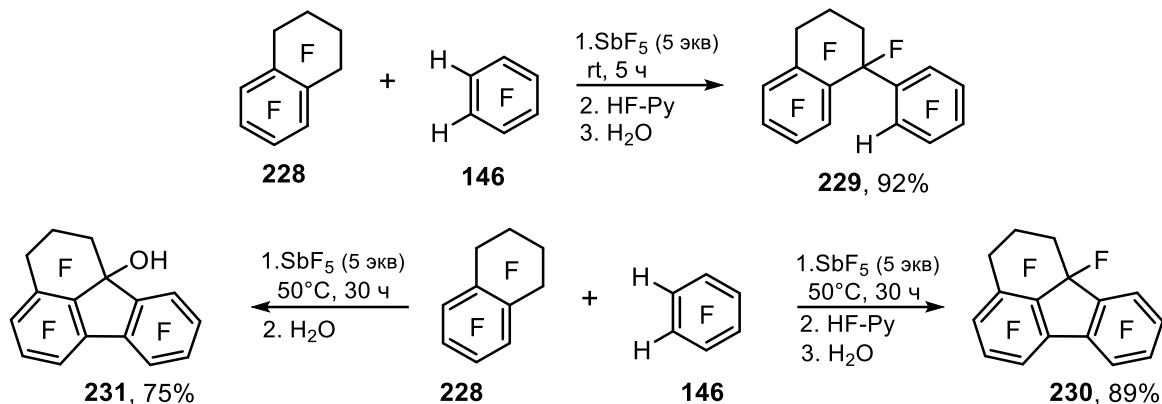
Таким образом, реакция пропилбензола **221** с тетрафторбензолом **148** малопригодна для синтеза флуорена **224** ввиду низких выходов продукта при комнатной температуре и образования побочных продуктов при нагревании. В то же время реакция с избытком тетрафторбензола **148** позволяет получать фенилфлуорен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

2.5 Реакции циклических аналогов перфторированных алкилбензолов с тетрафторбензолами [128,129]

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 алицикл.

При взаимодействии тетралина **228** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при комнатной температуре образуется фенилтетралин **229** после обработки HF-Py (Схема 90).

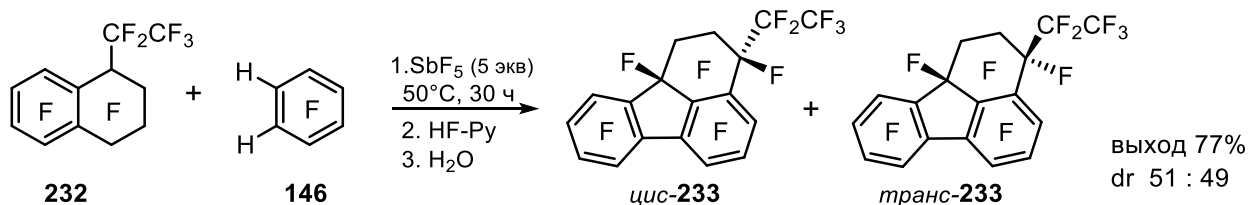
Схема 90



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 90). Очевидно, что в этой реакции сначала образуется фенилтетралин **229**, который затем претерпевает внутримолекулярную циклизацию с замещением атома водорода.

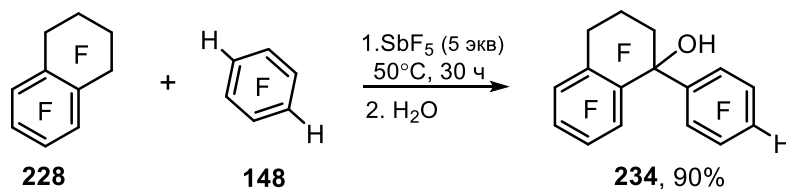
Аналогичным образом из этилтетралина **232** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 получен этилфлуорантен **233** в виде смеси двух диастереомеров с *цис*- или *транс*-расположением третичных атомов фтора (Схема 91).

Схема 91



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 92).

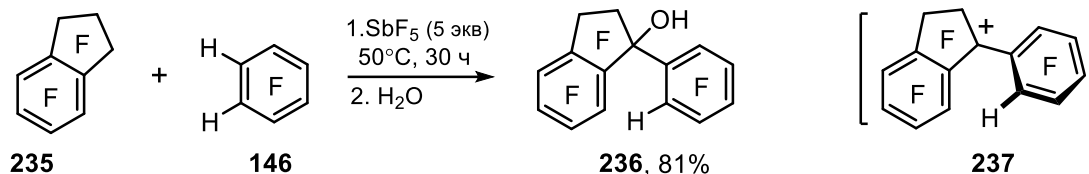
Схема 92



При использовании в качестве субстрата индана **235** с алициклом меньшего размера также не было обнаружено продуктов, содержащих флуореновый фрагмент. Нагревание смеси индана **235** с тетрафторбензолом **146** в SbF_5 с последующим гидролизом приводит к фенилинданолу **236** (Схема 93). Этот результат можно объяснить тем, что предполагаемый продукт циклизации

содержит два конденсированных бензоаннелированных пятичленных цикла с большим отклонением от стандартных величин валентных углов. Вероятно, для промежуточного 1-фенилинданильного катиона **237** в данных условиях не достигается оптимальная геометрия для осуществления циклизации.

Схема 93

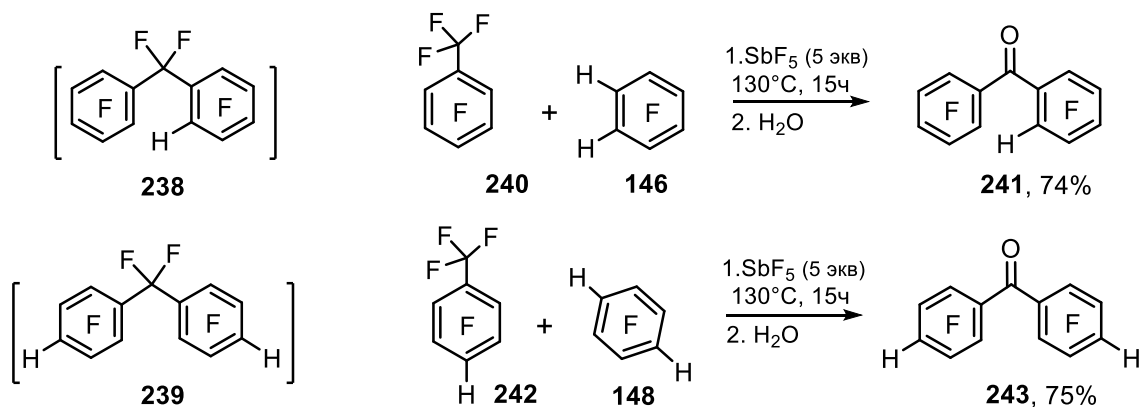


2.6 Взаимодействие полифтортолуолов с тетрафторбензолами

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°C [31], причины этого обсуждались в литературном обзоре на стр. 33. Из наших дальнейших 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.

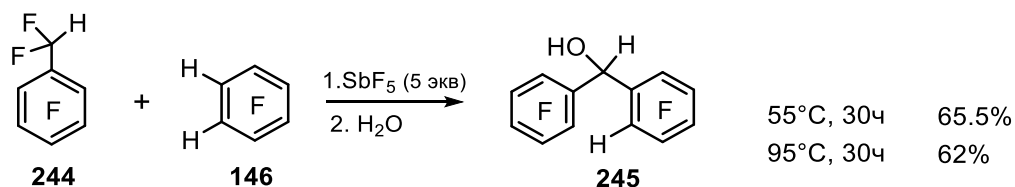
Наиболее перспективными представлялись дифенилэтаны **238** и **239**, которые легко образуются в реакции соответствующих толуолов с тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 . Показано, что при взаимодействии толуола **240** с тетрафторбензолом **146** в среде SbF_5 при 130°C после гидролиза получается бензофенон **241** в отсутствие продуктов циклизации. Аналогичная реакция толуола **242** с тетрафторбензолом **148** приводит к бензофенону **243** (Схема 94).

Схема 94



Замена атома фтора на водород в трифторметильной группе толуола также не способствует протеканию превращения. Бензальфторид **244** взаимодействует с тетрафторбензолом **146** в пятифтористой сурьме при 55 °С или при 95 °С с образованием после гидролиза дифенилкарбинола **245** (Схема 95).

Схема 95

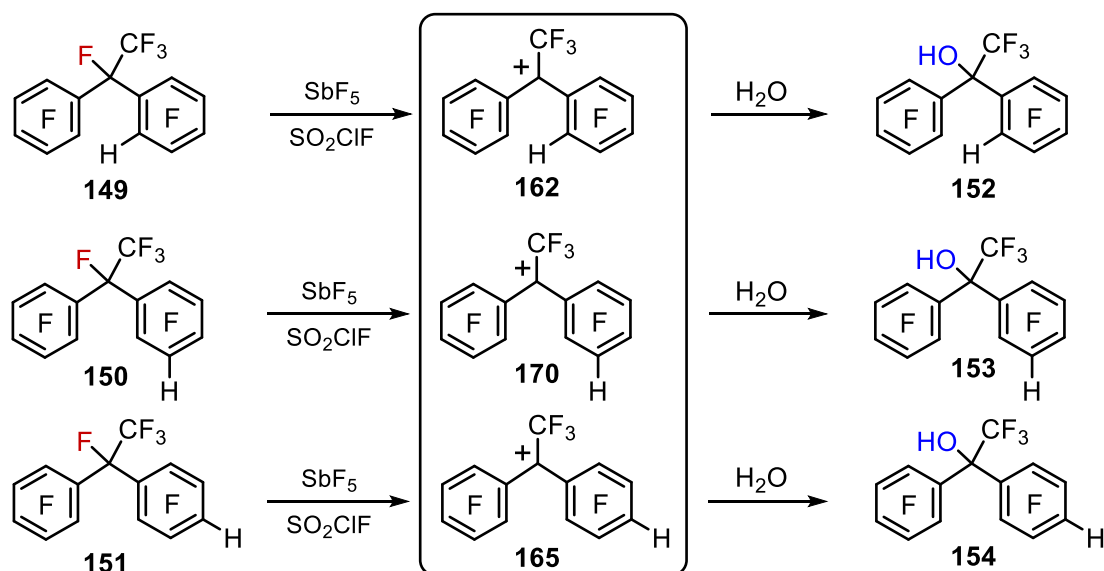


2.7 Генерирование полифторированных дифенилалкильных и флуоренильных катионов [120,125,126]

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.

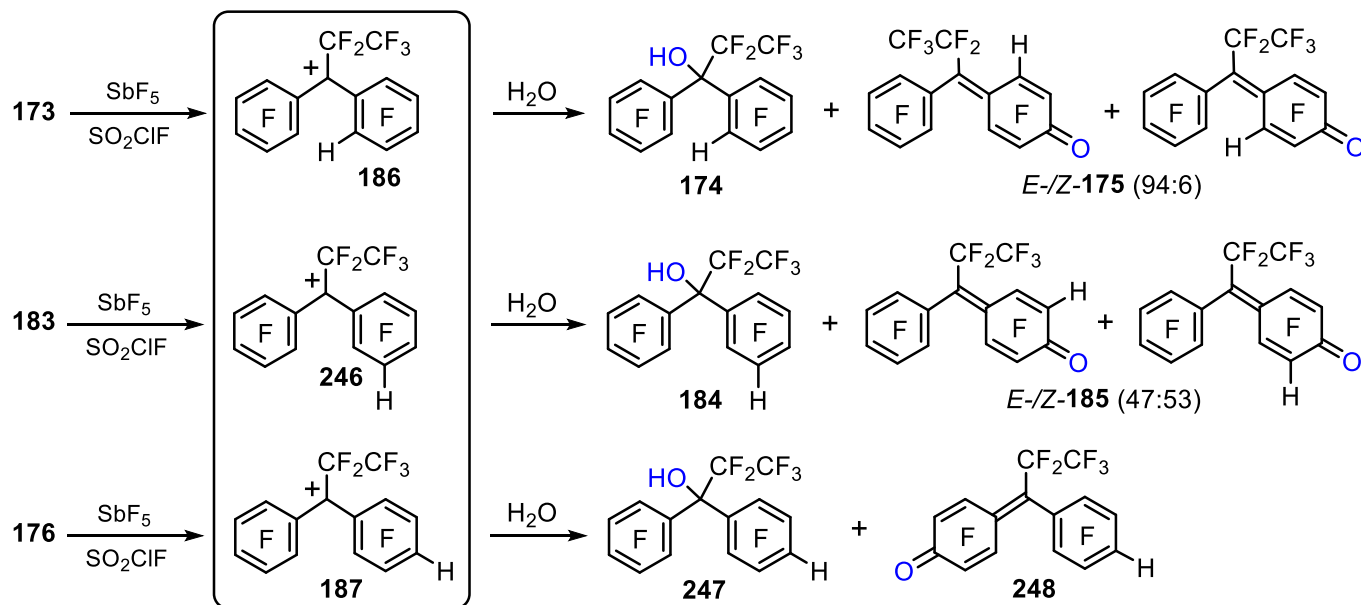
Так, при растворении дифенилэтанов **149–151** в избытке пятифтористой сурьмы (~20 эквивалентов) с добавлением SO_2ClF генерированы дифенилэтильные катионы **162**, **170**, **165**. Обработка водой растворов солей этих катионов приводит к дифенилэтанолам **152–154** соответственно (Схема 96).

Схема 96



Аналогичным образом из дифенилпропанов **173**, **183** и **176** генерировали дифенилпропильные катионы **186**, **246**, **187**. При гидролизе растворов солей этих катионов наряду с соответствующими дифенилпропанолами **174**, **184** и **247** получают хинометиды **175**, **185** и **248** (Схема 97).

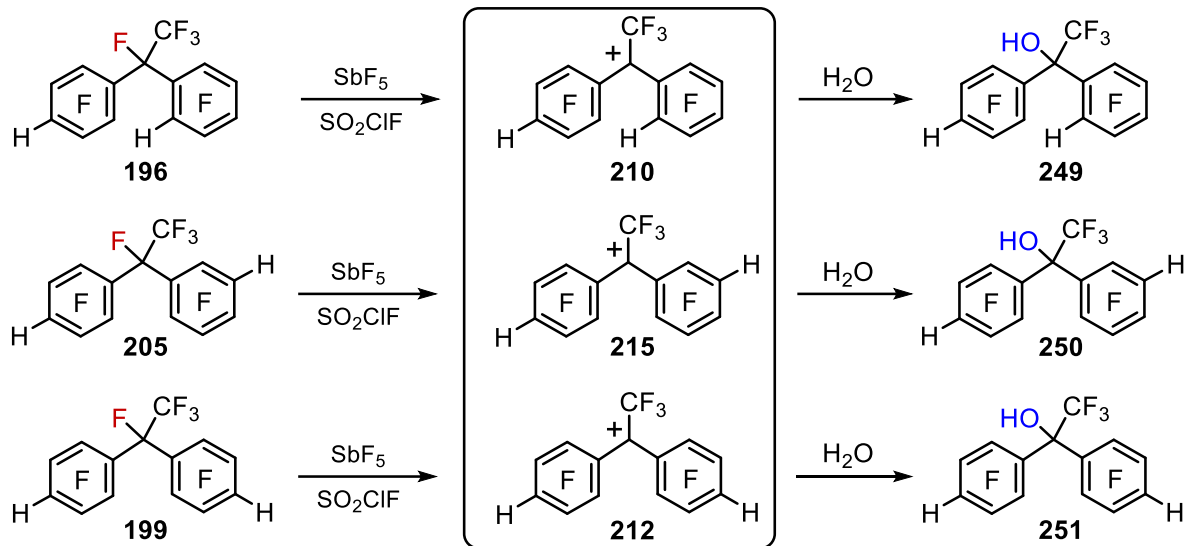
Схема 97



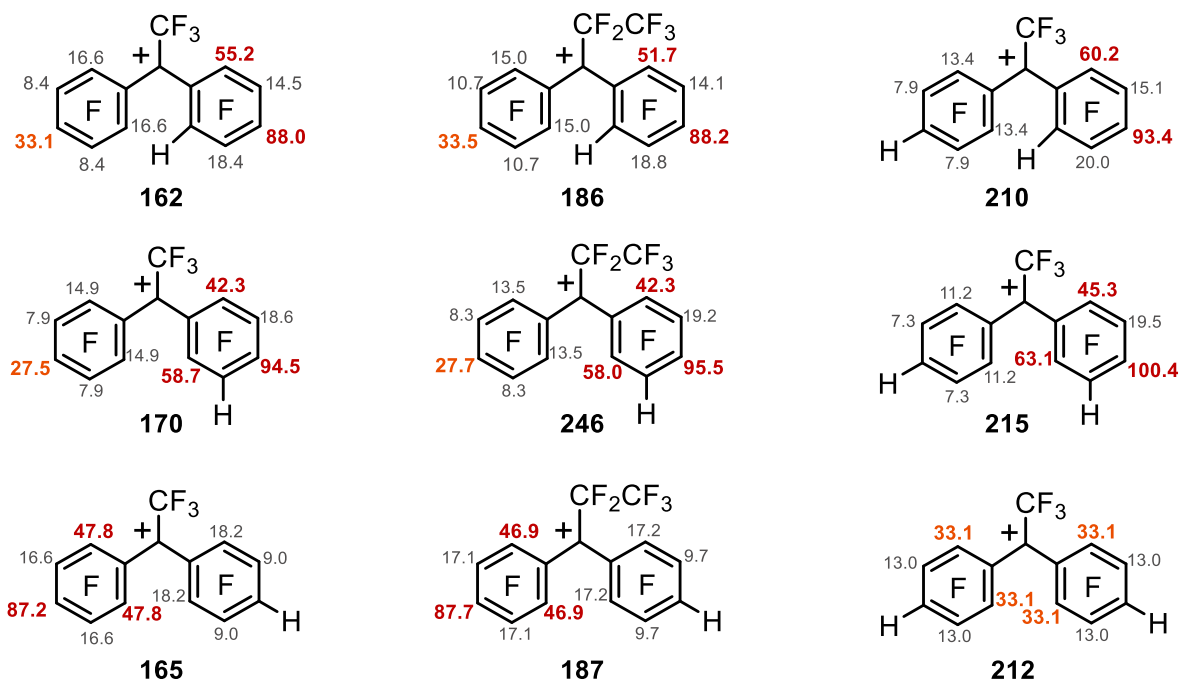
Образование хинометидов наряду с дифенилпропанолами объясняется тем, что в этих катионах у карбокатионного центра находится объемная пентафторэтильная группа, в результате чего взаимодействие с нуклеофилом (водой) идет не только по катионному центру, но и по стерически более доступному *para*-положению 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 [130]), поэтому такое расположение хинометидного фрагмента с *ortho*-атомом водорода вблизи объемной перфторэтильной группы, как в *E*-**175**, более благоприятно по стерическим факторам.

При растворении дифенилэтаноов **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 дифенилэтаноолы **249–251** (Схема 98).

Схема 98



Строение дифенилалкильных 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 $\Delta\delta$ претерпевают сигналы атомов F, находящихся в резонансных *para*- и *ortho*-положениях относительно катионного центра (Рисунок 3).

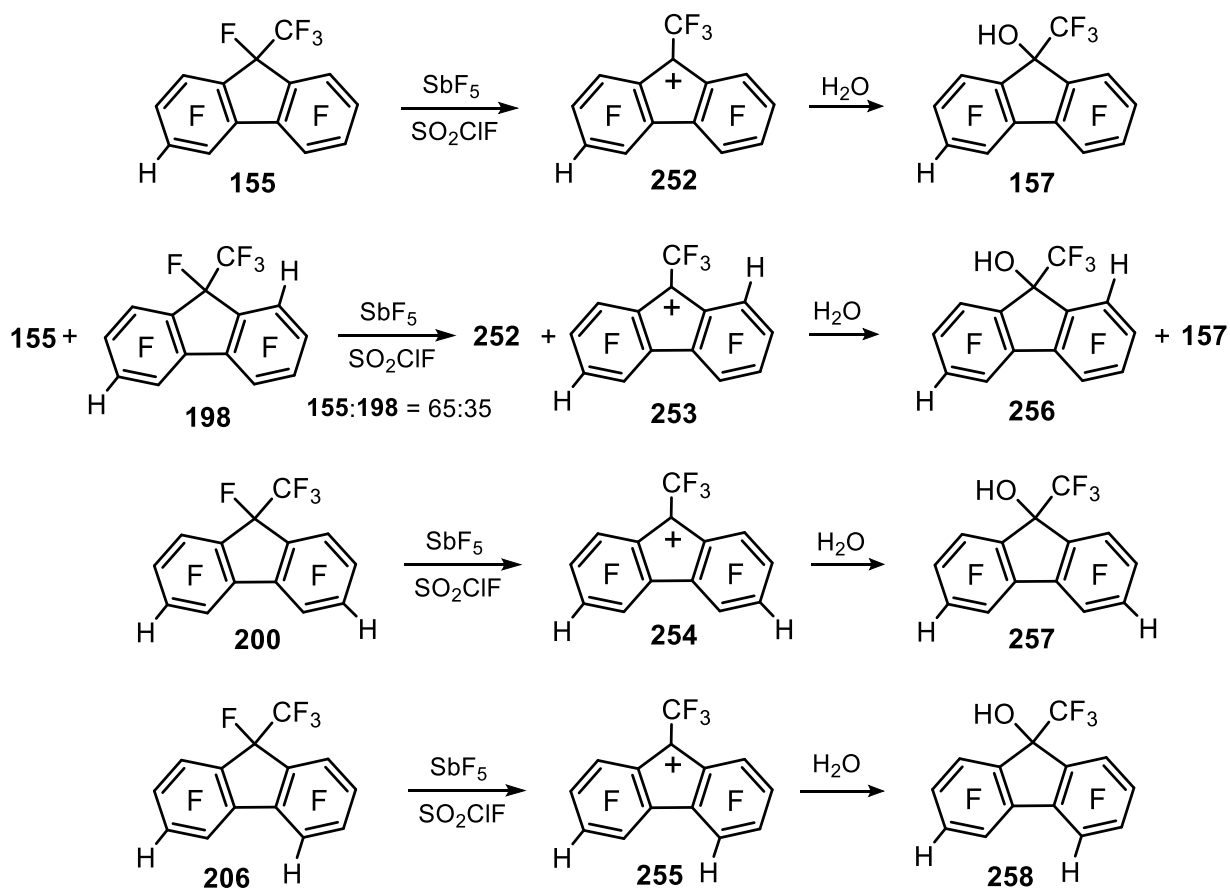
ЯМР ^{19}F : $\Delta\delta_{\text{F}}$ (м.д.)Рисунок 3 – Значения $\Delta\delta_{\text{F}}$ для дифенилалкильных катионов

Подобные закономерности известны для полифторированных бензильных катионов и обусловлены участием атомов фтора в распределении положительного заряда и сопряжении [131].

Принимая это во внимание, можно было ожидать, что в катионах **162**, **165**, **186**, **187** наибольшие значения $\Delta\delta$ будут у атомов фтора пентафторфенильной группы. Для катионов **165** и **187**, у которых тетрафторфенильная группа имеет атом Н в *пара*-положении, это действительно так. Однако в катионах **162** и **186** с атомом Н в *орто*-положении тетрафторфенильной группы наибольшие значения $\Delta\delta$ наблюдаются для атомов F именно этой группы. Причина может быть в том, что в катионах **162** и **186** в наиболее выгодной конформации тетрафторфенильная группа развернута атомом Н в сторону объемной перфторалкильной группы и находится в плоскости катионного центра и связанных с ним атомов, что способствует большему её участию в распределении заряда. В случае катионов **170** и **246** с атомом Н в *мета*-положении, тетрафторфенильная группа также в большей степени участвует в распределении заряда по сравнению с пентафторфенильной, что как раз связано с наличием атома Н в нерезонансном *мета*-положении (Рисунок 3).

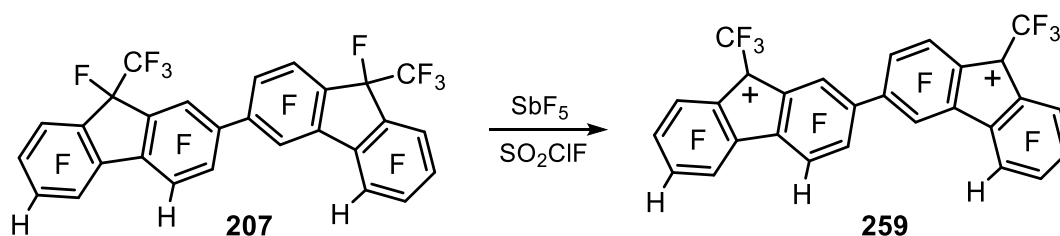
Флуоренильные катионы **252**–**255** и **259** были генерированы из предшественников **155**, **198**, **200** и **206** системе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$. В случае катиона **253**, растворяли смесь флуоренов **155** и **198** (65 : 35) и получали катионы **252** и **253** в том же соотношении. При обработке водой растворов солей катионов **155**, **198**, **200** и **206** образуются флуоренолы **157**, **256**–**258** соответственно (Схема 99).

Схема 99

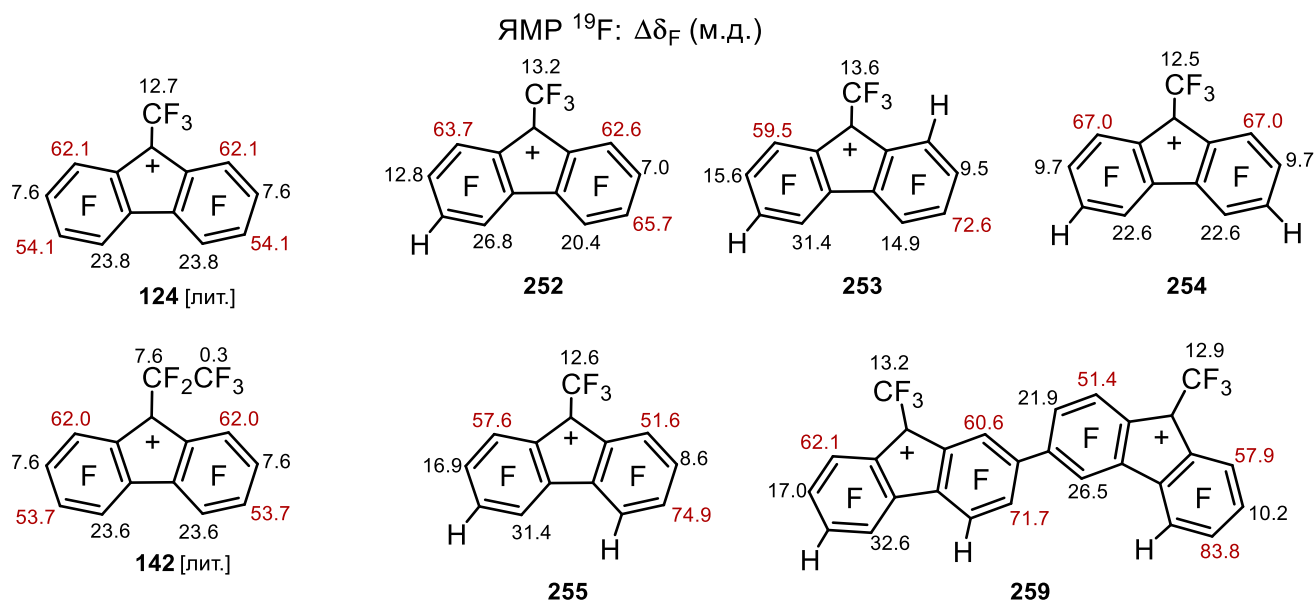


Из бифлуорена **207** аналогичным образом был генерирован бифлуорен-9,9'-диильный дикатион **259** (Схема 100).

Схема 100

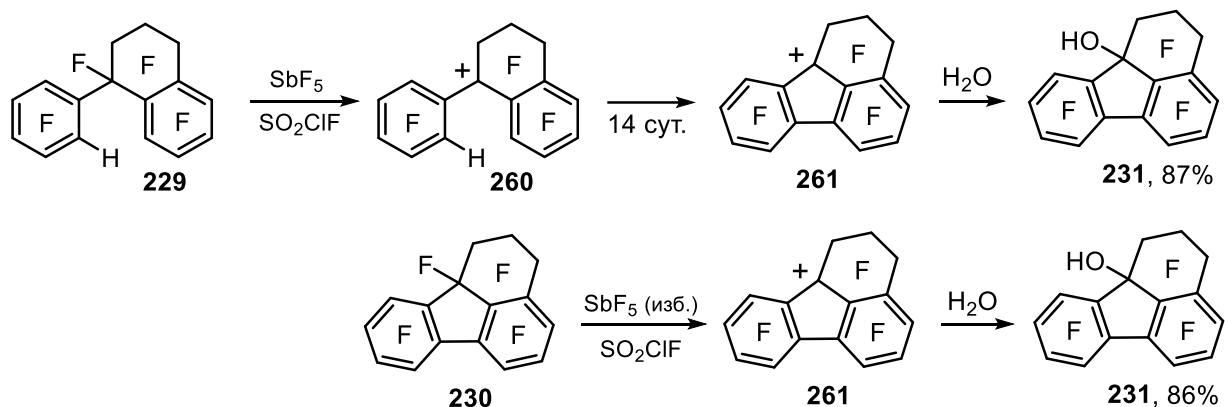


Из анализа значений $\Delta\delta_{\text{F}}$ для флуоренильных катионов (Рисунок 4) следует, что в распределении положительного заряда в большей степени участвуют атомы фтора, находящиеся в *орто*- и *пара*-положениях относительно катионного центра. Для атомов фтора, в *мета*-положениях одного кольца, величины $\Delta\delta_{\text{F}}$ заметно отличаются: в 4-ом и 5-ом положениях во всех случаях значения больше, чем в положениях 2 и 7. Такую же картину наблюдали ранее в случае перфторированных 9-метил- и 9-этилфлуоренильных катионов **124** и **142** [29,31].

Рисунок 4 – Значения $\Delta\delta_{\text{F}}$ для полифтор-9-алкилфлуоренильных катионов

При растворении фенилтетралина **229** в системе $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$ генерирован фенилтетралильный 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 101). Превращение катиона **260** в **261** *in situ* удалось наблюдать методом ЯМР ^{19}F .

Схема 101



Как можно видеть на Рисунке 5, через 30 минут после растворения предшественника в спектре ЯМР ^{19}F раствора наблюдаются лишь сигналы катиона **260**. В спектрах ЯМР ^{19}F этого раствора, записанных через 24 и 48 часов начинают проявляться и возрастают сигналы катиона **261**. В слабом поле можно наблюдать сигналы *a*, *b*, *c* и *d* катиона **260** и *a'*, *b'*, *c'* катиона **261**, которые относятся к атомам фтора, находящимся в резонансных положениях этих катионов.

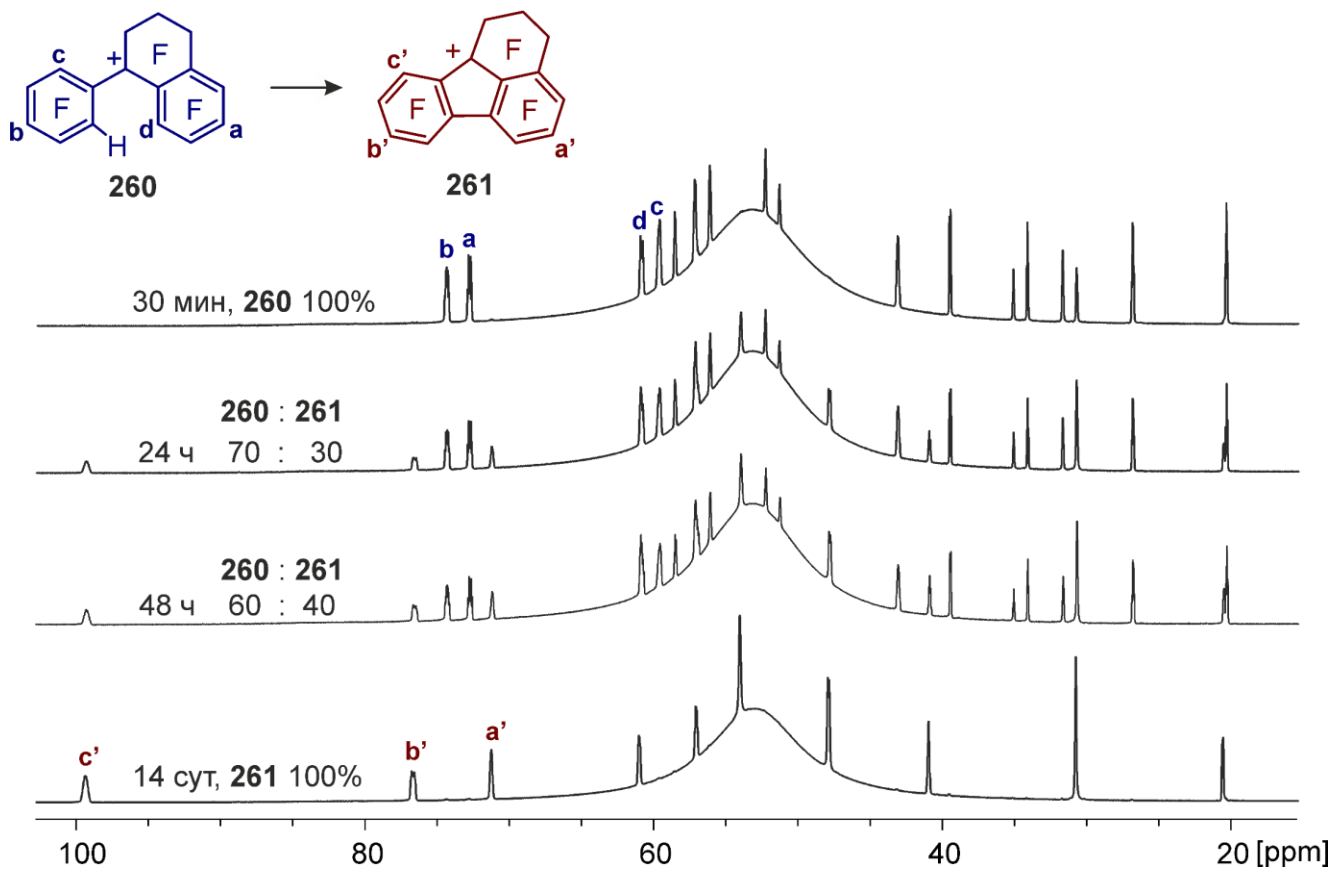


Рисунок 5 – Наблюдение превращения катиона **260** в **261** по ЯМР ^{19}F

На Рисунке 6 приведены значения $\Delta\delta_F$ для тетралинильного и флуорантенильного катионов **260** и **261**. Для них характерны такие же закономерности, как для дифенилалкильных и флуоренильных катионов соответственно.

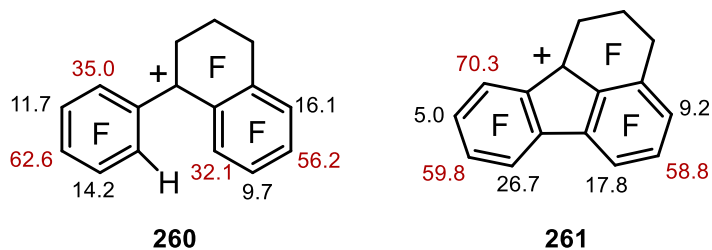


Рисунок 6 – Значения $\Delta\delta_F$ для катионов **260** и **261**

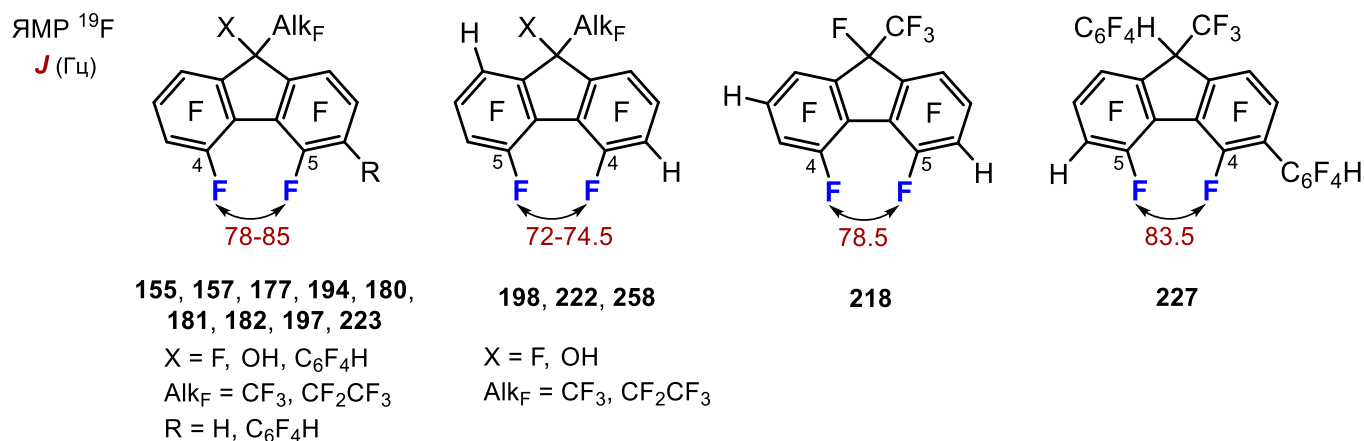
2.8 Строение новых соединений

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

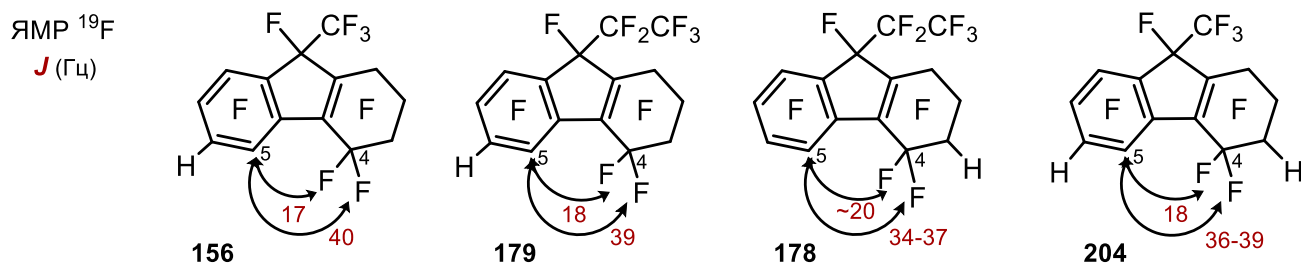
Описанные ранее соединения **116** и **118** [29], **127** и **129** [30], были идентифицированы путем сравнения их спектров ЯМР ^1H , ^{19}F со спектрами заведомых образцов, а для **243** [132], **241** и **245** [133] – со спектральными характеристиками, описанными в литературе. Перечисленные соединения дополнительно охарактеризованы методами ЯМР ^{13}C и ИК.

2.8.1 Строение флуоренов

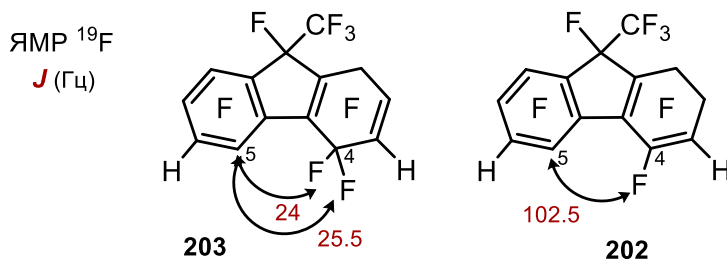
В спектрах ЯМР ^{19}F флуоренов **155**, **157**, **177**, **180**, **181**, **182**, **194**, **197**, **198**, **218**, **222**, **223**, **227**, **258** сигналы пространственно сближенных атомов F^4 и F^5 имеют большую константу спин-спинового взаимодействия (КССВ) $J_{4,5} = 72\text{--}85$ Гц. Наибольшие значения константы (83–85 Гц) в этом ряду наблюдаются у флуоренов **180**, **182** и **227** с $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H}$. В литературе описано довольно много примеров больших КССВ через пространство между атомами фтора, разделёнными четырьмя или более химическими связями, но сближенными в пространстве [134].



В случае тетрагидрофлуоренов **156, 178, 179, 204** величина КССВ между атомом F^5 и атомами фтора CF_2 -фрагмента в положении 4 составляет около 40 и 20 Гц. С учетом того, что величина констант, реализуемых через пространство, коррелирует с расстоянием между ядрами, можно предположить, что атом фтора CF_2 -фрагмента с большей по величине константой на F^5 , находится в псевдо-экваториальном положении.

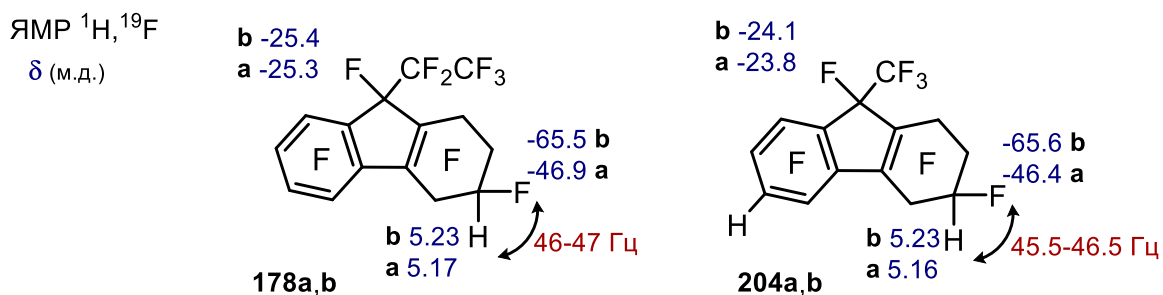


В спектре дигидрофлуорена **203** константы между атомом F^5 и атомами фтора CF_2 -фрагмента в положении 4 примерно одинаковы и составляют 24 и 25.5 Гц, а в случае дигидрофлуорена **202** с сопряженными двойными связями, сигналы F^4 и F^5 имеют близкие значения химических сдвигов и проявляются в виде АВ-системы с константой 102.5 Гц.



Как было сказано выше, тетрагидрофлуорены **178** и **204**, имеющие два асимметрических центра в молекуле, образуются в виде смеси двух диастереомеров (обозначены как **a** и **b**). Химические сдвиги сигналов аналогичных атомов фтора, а также атомов водорода в каждой паре близки, за исключением сигналов атомов фтора CFH -группы, которые отличаются на 17–19 м.д. Эти

сигналы находятся в сильном поле и имеют характерную [135] константу J_{FH} равную 45–47 Гц. Известно, что в спектрах полифторированных циклогексанов ядра фтора в экваториальном положении более экранированы, чем в аксиальном, а и их химические сдвиги отличаются на ~18 м.д. [136]. Отметим, что на основании спектров ЯМР ^1H , ^{19}F установить конфигурацию диастереомеров **a** и **b** не представляется возможным.



Бифлуорен **207** также образуется в виде смеси двух диастереомеров, один из которых был выделен в индивидуальном виде. Диастереомеры имеют практически одинаковые химические сдвиги и тонкую структуру сигналов соответствующих атомов в спектрах ЯМР ^{19}F , ^1H и ^{13}C . Согласно данным спектров ЯМР, в соединении **207** имеются два различных полифтор-9-метилфлуореновых фрагмента похожих на флуорен **206**, однако данные одномерных спектров ЯМР не позволяли однозначно установить положения связывания этих фрагментов, равно как и сделать отнесение сигналов между двумя этими фрагментами. Чтобы решить эту задачу, была проведена серия двумерных ЯМР-экспериментов (^{19}F – ^{19}F COSY, ^1H – ^{19}F HMBC и ^{19}F – ^1H HOESY).

На основании данных спектра гомоядерной корреляции ^{19}F – ^{19}F COSY (Рисунок 7), по кросс-пикам с сигналами третичных атомов фтора и CF_3 -групп можно определить сигналы, относящиеся к атомам F^1 , F^8 , $\text{F}^{1'}$ и $\text{F}^{8'}$, причем следует заметить, что сигнал, предположительно относящийся к F^1 , отличается по химическому сдвигу и тонкой структуре от сигналов атомов в положениях 1 и 8 в других полифторированных флуоренах. Также значительно отличается сигнал, имеющий кросс-пик на $\text{F}^{1'}$ и, вероятно, относящийся к F^3 . Оба этих сигнала смещены в слабое поле на 20–30 м.д., что свидетельствует о наличии заместителя в *орто*-положении к ним. Это фактически означает, что соединение с другим флуореновым фрагментом происходит по атому C^2 . Каждый из сигналов атомов F^1 и F^3 имеет кросс-пики с сигналами атомов $\text{F}^{2'}$ и $\text{F}^{4'}$ другого флуоренильного фрагмента, причем в одномерном спектре ЯМР ^{19}F наблюдаются КССВ, соответствующие этому взаимодействию ($J_{1,2} = J_{1,4'} = J_{3,2'} = J_{3,4'} = 9$ Гц). Таким образом, можно заключить, что флуоренильные фрагменты в бифлуорене **207** соединяются по атомам C^2 и $\text{C}^{3'}$.

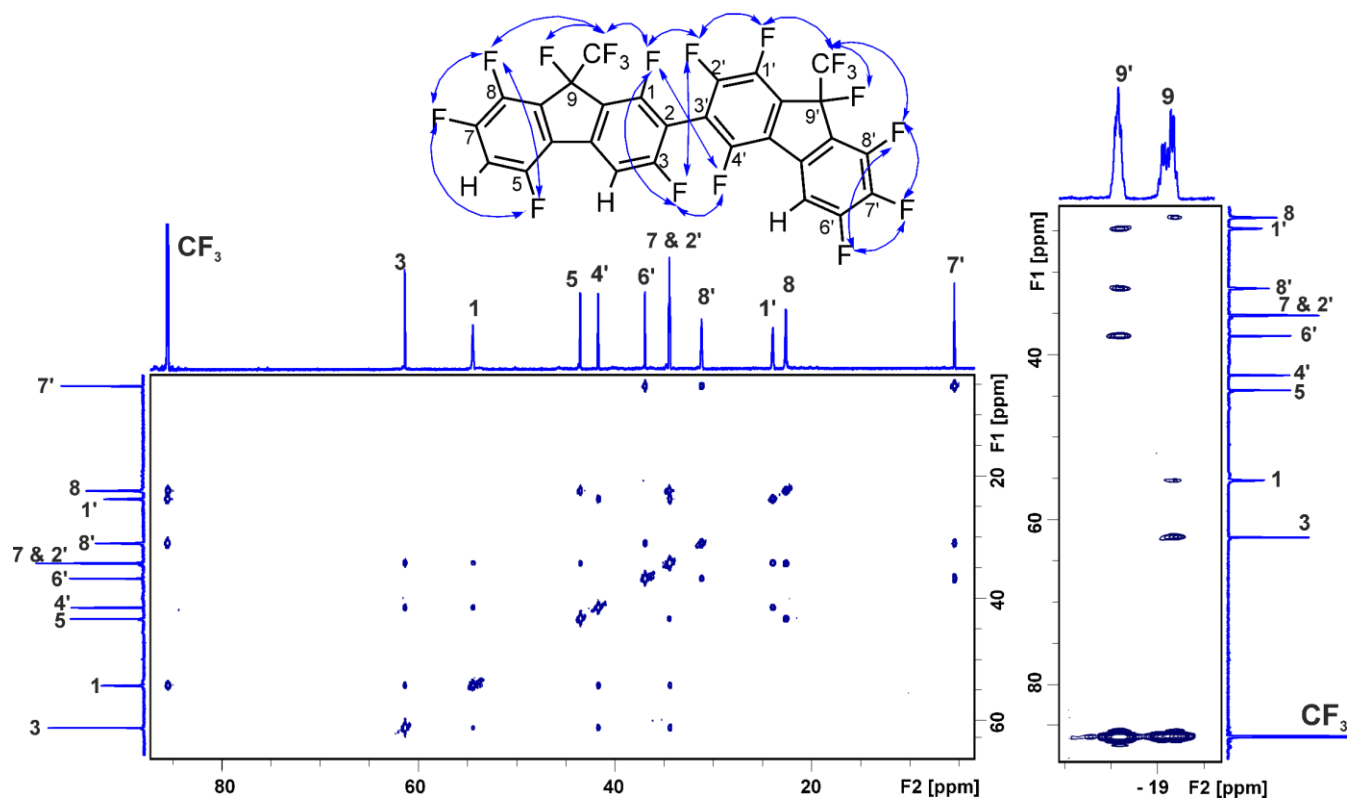


Рисунок 7 – Спектр ^{19}F - ^{19}F COSY бифлуорена **207**

Наличие атомов водорода в структуре соединения **207** с хорошо отстоящими друг от друга сигналами в спектре ЯМР ^1H позволило провести гетероядерные корреляционные эксперименты ^1H - ^{19}F HMBC и ^{19}F - ^1H HOESY, необходимые для отнесения сигналов атомов фтора (Рисунок 8).

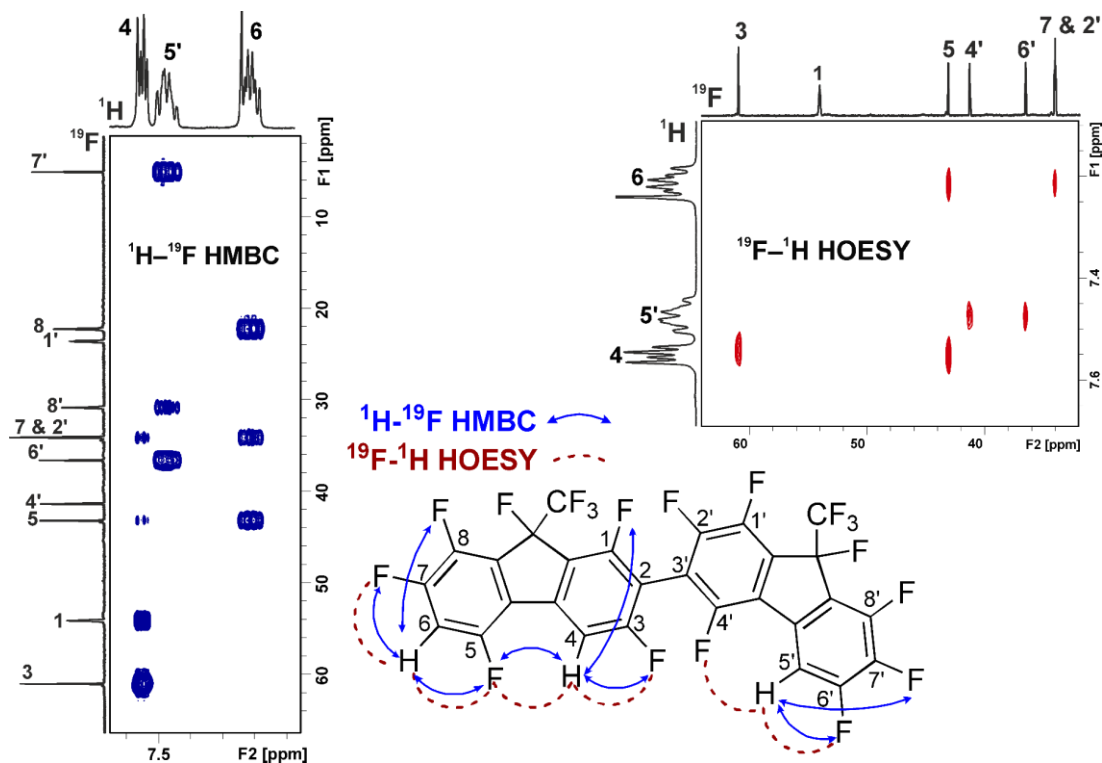


Рисунок 8 – Спектры ^1H - ^{19}F HMBC и ^{19}F - ^1H HOESY бифлуорена **207**

Кросс-пики на спектре ^1H – ^{19}F НМВС выявляют ядра фтора, которые имеют константу J_{FH} на протонах в диапазоне 2–12 Гц, что позволило определить сигналы атомов F^7 , $\text{F}^{7'}$ и $\text{F}^{6'}$, а также дало дополнительные основания для отнесения сигналов F^8 и $\text{F}^{1'}$. В свою очередь при анализе спектра ^{19}F – ^1H NOESY, позволяющего за счет гетероядерного эффекта Оверхаузера определять атомы фтора, расположенные близко в пространстве с протонами, были отнесены сигналы F^3 , F^5 , $\text{F}^{4'}$ (Рисунок 8).

2.8.2 Строение 1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантенов

Строение флуорантена **231** было установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 9).

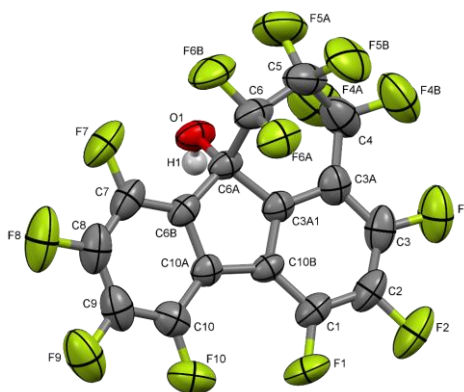
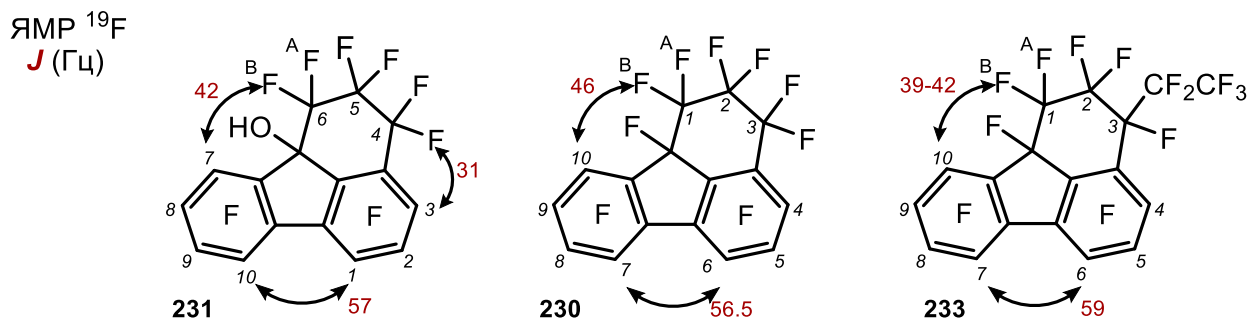


Рисунок 9 – Молекулярная структура соединения **231**, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 50%

В спектре ЯМР ^{19}F флуорантена **231** проявляется константа $J_{1,10} = 57$ Гц, которая несколько меньше аналогичной константы $J_{4,5}$ во флуоренах. Во флуорантенах **230** и **233** такая константа ($J_{6,7}$) составляет 56.5 и 59 Гц соответственно. В спектре ЯМР ^{19}F этих соединений также наблюдаются довольно большие по величине константы через пространство между атомами фтора флуоренильного фрагмента и ближайшими атомами фтора алициклического фрагмента (31–46 Гц).



Строение *цис*-/и-*транс*-изомеров **233** была установлено на основании данных спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^{13}C с привлечением двумерной ЯМР-спектроскопии. Соответствующие друг другу атомы фтора в изомерах имеют близкие химические сдвиги за исключением одного из

третичных атомов фтора (F^3 или F^{10b}). Для установления *цис*-/ *транс*-конфигурации изомеров **233** и отнесения между собой третичных атомов F^3 и F^{10b} в каждом изомере были проведены двумерные ЯМР эксперименты (Рисунок 10). В спектре ^{19}F - ^{19}F COSY *транс*-**233** мы наблюдали корреляционные пики между сигналами F^3 и F^4 , F^3 и CF_3 . Также проявляются кросс-пики F^{10b} - F^{10} наряду со взаимодействием атома F^{10b} с атомами фтора группы CF_2 -1. Это позволило сделать точное отнесение сигналов третичных атомов фтора F^3 и F^{10b} . В спектрах ^{19}F - ^{19}F COSY и ^{19}F - ^{19}F NOESY *транс*-**233** можно наблюдать выраженные кросс-пики между сигналами F^{10b} и CF_2 -фрагмента пентафторэтильной группы, что может быть лишь в случае, если это соединение действительно имеет *транс*-конфигурацию. Для изомера *цис*-**233** был проведен аналогичный анализ с целью отнесения сигналов третичных атомов фтора: в спектре COSY проявляются взаимодействия между атомом F^3 и CF_2CF_3 группой, а также между атомом F^{10b} и дифторметиленовым фрагментом CF_2 -1. Отсутствие кросс-пигов между сигналами атома F^{10b} и пентафторэтильной группы и проявляющееся в спектрах COSY и NOESY взаимодействие F^3 - F^{10b} явно указывают на *цис*-расположение третичных атомов фтора.

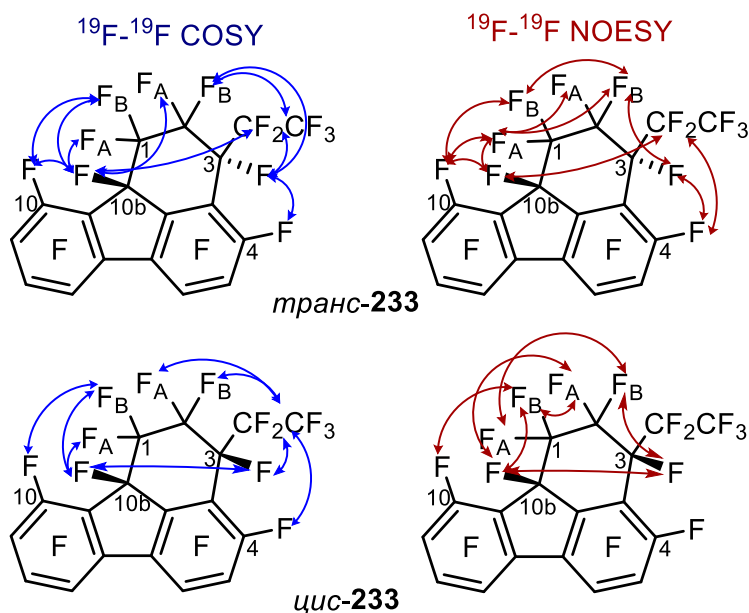


Рисунок 10 – Некоторые кросс-пики (указаны стрелками), наблюдаемые в 2D ЯМР спектрах *цис*- и *транс*-изомеров **233**

Для подтверждения *цис*-расположения третичных атомов F^3 и F^{10b} в *цис*-изомере проведены температурные ЯМР эксперименты, необходимость которых была связана с тем, что сигналы этих атомов значительно уширены из-за конформационных переходов алициклического фрагмента. Показано, что в растворе $CDCl_3$ с повышением температуры сигналы сближаются практически до слияния, тогда как в $DMCO-d_6$ эти сигналы имеют большее различие в химических сдвигах, и с

повышением температуры приобретают вид АВ-системы с константой $^5J_{FF} \approx 40$ Гц (Рисунок 11). Такое большое значение константы спин-спинового взаимодействия отдаленных ядер может возникать лишь при взаимодействии через пространство, что подтверждает *цис*-расположение третичных атомов F^3 и F^{10b} .

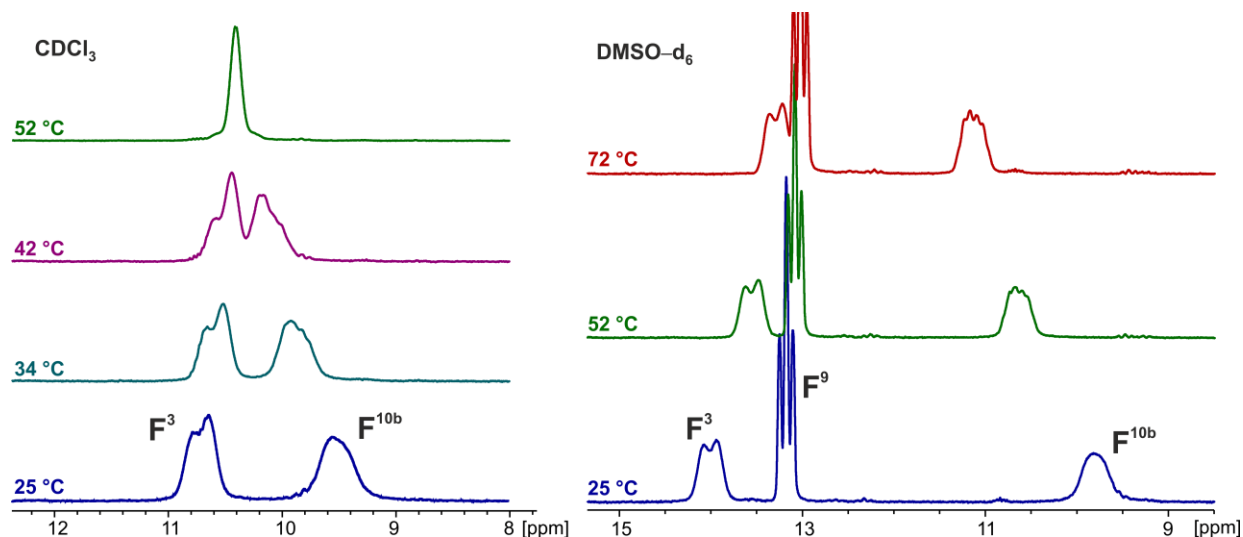


Рисунок 11 – Фрагменты спектров ЯМР ^{19}F (376.5 МГц) *цис*-233 при различных температурах

2.8.3 Явление затрудненного вращения алкильной и фенильной групп в фенилфлуоренах

В спектре ЯМР ^{19}F фенилфлуорена **201** в CDCl_3 при комнатной температуре сигнал трифторметильной группы, а также сигналы *орто*- и *мета*-атомов фтора тетрафторфенильной группы значительно уширены, что связано с затрудненным вращением этих групп (Рисунок 12).

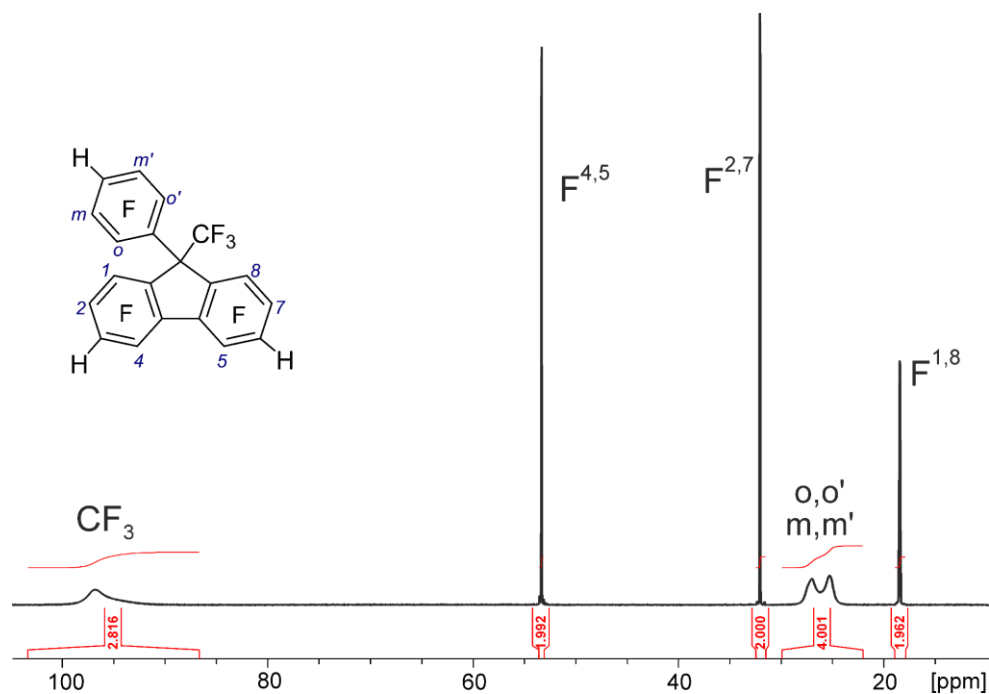


Рисунок 12 – Спектр $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376.5 МГц) флуорена **201** в CHCl_3

Такое же явление проявляется в спектре ЯМР ^{13}C флуорена **201** в CDCl_3 при комнатной температуре для сигналов *мета*- и, в особенности, *орто*-атомов углерода тетрафторфенильной группы (Рисунок 13).

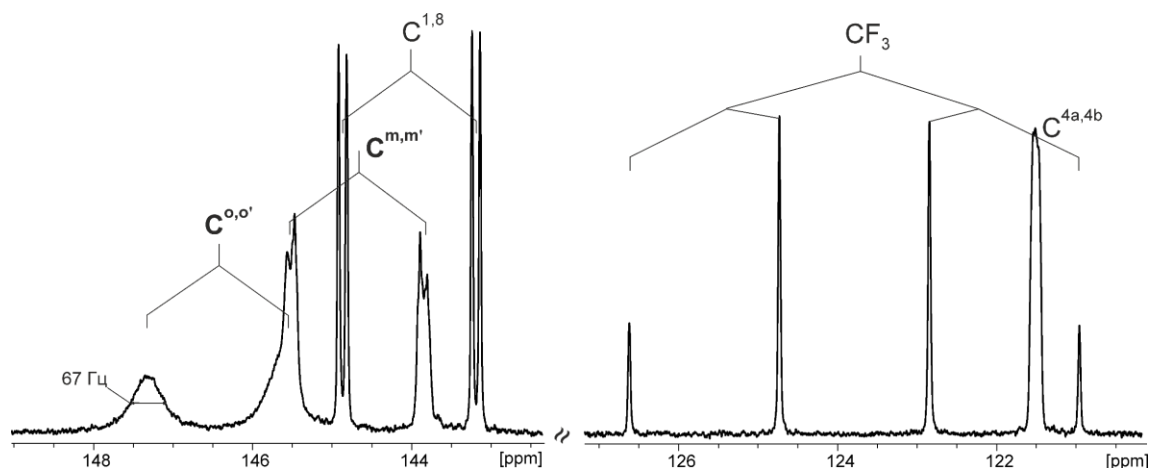


Рисунок 13 – Фрагменты спектра ^{13}C (150.9 МГц) флуорена **201** в CHCl_3

Строение фенилфлуорена **201** было однозначно установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа (Рисунок 14).

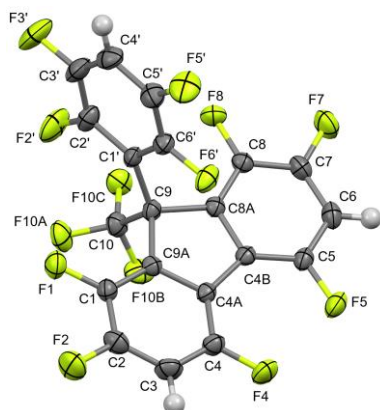


Рисунок 14 – Молекулярная структура соединения **201**, тепловые эллипсоиды приведены с вероятностью 30%

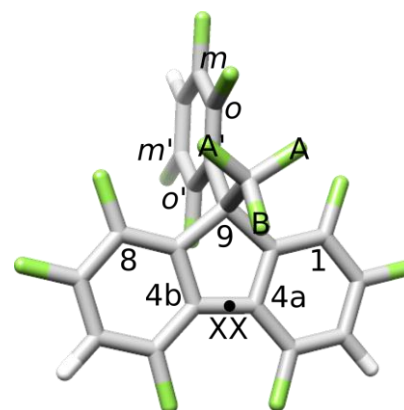


Рисунок 15 – наиболее устойчивый конформер флуорена **201** по данным DFT расчетов, выполненных к.х.н. А.М. Генаевым

Варьирование температуры при записи спектров в толуоле- d_8 показало картину типичную для динамического ЯМР: попарный обмен атомов фтора в положениях *o,o'* и *m,m'*. При низкой температуре, когда вращение фенильной и метильной групп заморожено, наблюдаются четыре отдельных сигнала атомов фтора фенильного кольца и два сигнала трифторметильной группы (Рисунок 16). По данным РСА, молекула флуорена **201** имеет плоскость симметрии, включающей все атомы группы $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$, атом углерода и атом фтора F^B группы CF_3 , атом C^9 , а также точку XX , расположенную посередине связи $\text{C}^{4a}\text{--C}^{8b}$, что согласуется с данными квантово-химических расчетов

для наиболее устойчивого конформера (Рисунок 15). Это обуславливает неэквивалентность атомов фтора А,А' и В группы CF₃, а также попарную неэквивалентность *o*- и *m*-атомов фтора группы C₆F₄H в условиях заторможенного вращения. Атомы фтора А и А' группы CF₃ сближены с атомом *o*-F группы C₆F₄H на расстояние 2.59 Å, что согласуется с наличием большой константы спин-спинового взаимодействия через пространство равной 66 Гц, проявляющейся в спектрах ЯМР ¹⁹F в виде триплетной структуры сигнала *o*-F (Рисунок 16). Кроме того, атомы фтора А и А' сближены на расстояние 2.75 Å с атомами F¹ и F⁸ соответственно, что обуславливает наличие еще одной большой константы через пространство величиной 44 Гц. В результате сигналы атомов фтора группы CF₃ являются частью сложной спиновой системы второго порядка AA'BXX'Y, где X-ядра – атомы F^{1,8}, а ядро Y – атомом *o*-F группы C₆F₄H.

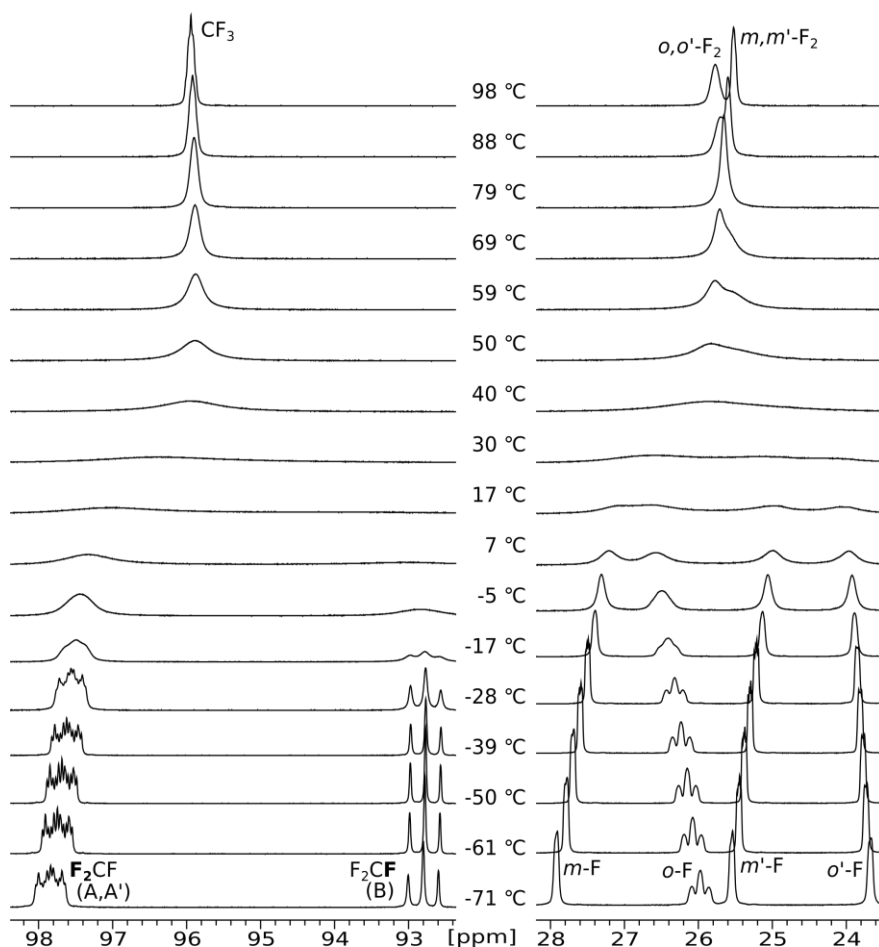


Рисунок 16 – Спектры ¹⁹F{¹H} (565 МГц) флуорена **201** в толуоле-d₈ в областях атомов фтора групп CF₃ (слева) и C₆F₄H (справа) при различных температурах.

Отнесение сигналов атомов фтора А,А' и В группы CF₃ и *o*- и *m*-атомов фтора группы C₆F₄H в условиях заторможенного вращения проводили с привлечением спектроскопии ¹⁹F–¹⁹F COSY (Рисунок 17).

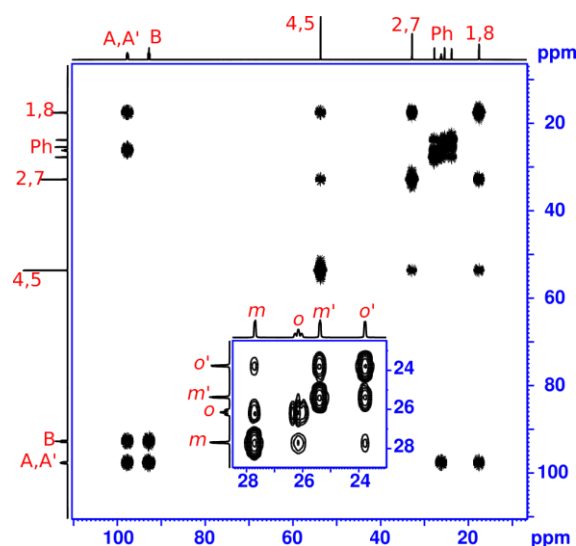


Рисунок 17 – Спектр ^{19}F – ^{19}F COSY флуорена **201** в толуоле- d_8 при $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

Как и в случае метилфенилфлуорена **201**, в спектре ЯМР ^{19}F этилфенилфлуорена **225** в CDCl_3 при комнатной температуре наблюдаются два сильно уширенных сигнала, относящихся к *орто*- и *мета*-атомам фтора тетрафторфенильной группы, что связано с ее затрудненным вращением. Понижение температуры при записи спектров в толуоле- d_8 приводит к появлению четырех отдельных сигнала атомов фтора тетрафторфенильного кольца (Рисунок 18). Отнесение сигналов ЯМР ^{19}F проведено по спектру COSY ^{19}F – ^{19}F при $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 19).

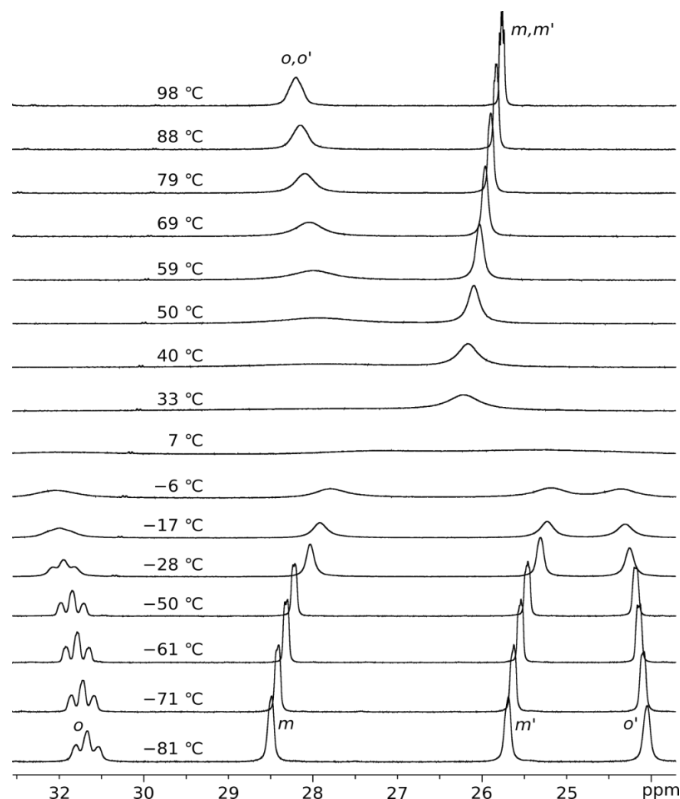


Рисунок 18 – Спектры ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (564.73 МГц) флуорена **225** в толуоле- d_8 в области сигналов атомов фтора тетрафторфенильной группы при различных температурах

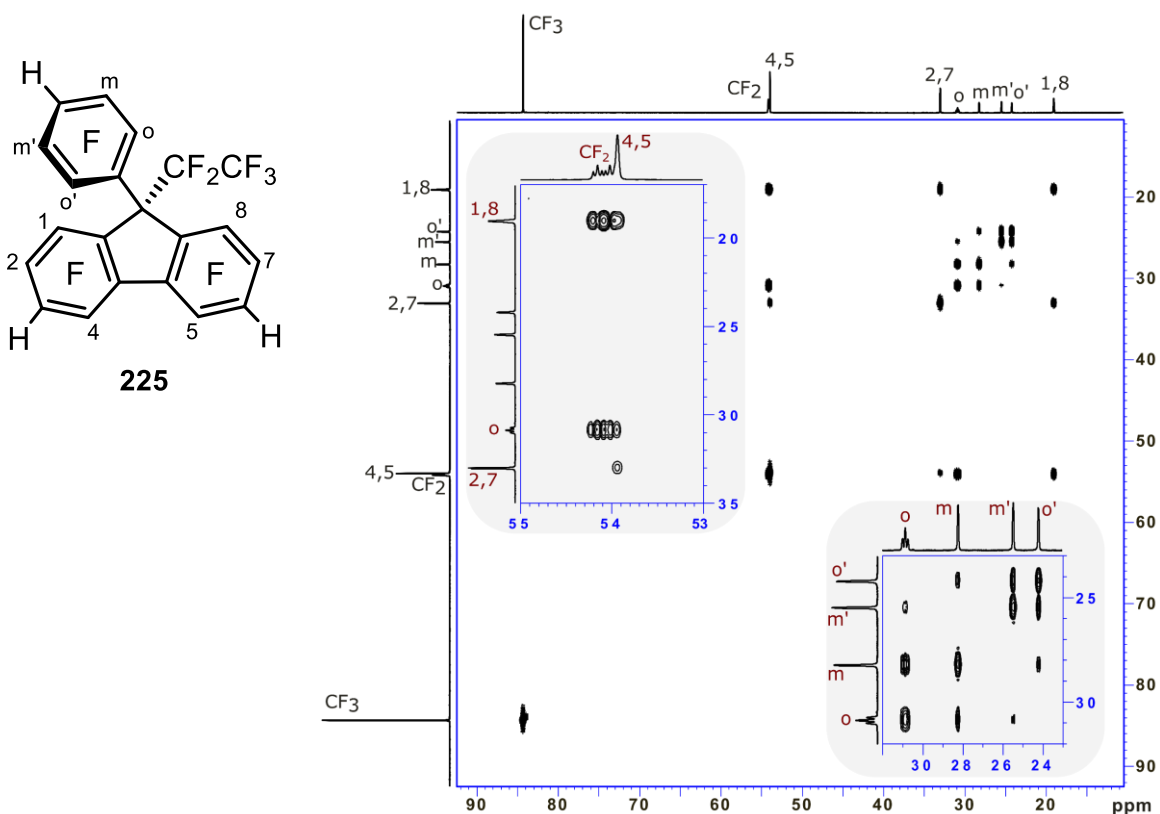


Рисунок 19 – Спектр COSY ^{19}F – ^{19}F флуорена **225** в толуоле- d_8 при $-50\text{ }^\circ\text{C}$

Согласно квантово-химическому расчету методом DFT, наиболее стабильный конформер флуорена **225** также имеет симметричную геометрию, в которой тетрафторфенильная группа ориентирована перпендикулярно плоскости флуоренового фрагмента (Рисунок 20), что и обуславливает неэквивалентность всех четырех атомов фтора этой группы в условиях заторможенного вращения.

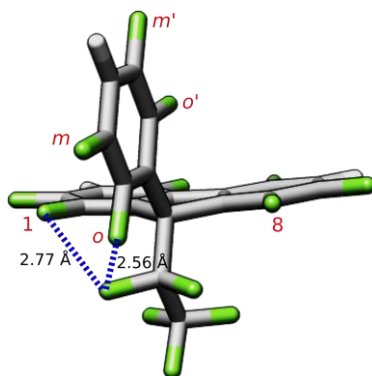


Рисунок 20 – Наиболее устойчивый конформер флуорена **225** по данным DFT расчетов, выполненных к.х.н. А.М. Генаевым

Сигнал F^o при низкой температуре представляет собой триплет с константой спин-спинового взаимодействия равной 76 Гц с атомами фтора близкорасположенной группы CF_2 (Рисунок 18). В свою очередь, сигнал CF_2 является АА'-компонентой сложной спиновой системы второго порядка

AA'MXX', характеризующейся КССВ $J_{AA'} = 278$, $J_{AM} = J_{A'M} = 76$, $J_{AX} = J_{A'X'} = 54$ Гц, где М-ядро – атом F^o, а Х-ядра – атомы F^{1,8}. Константа $J_{AA'}$ поддается измерению при –50 °С, где в спектре лучше всего проявляются малоинтенсивные комбинационные пики (Рисунок 21).

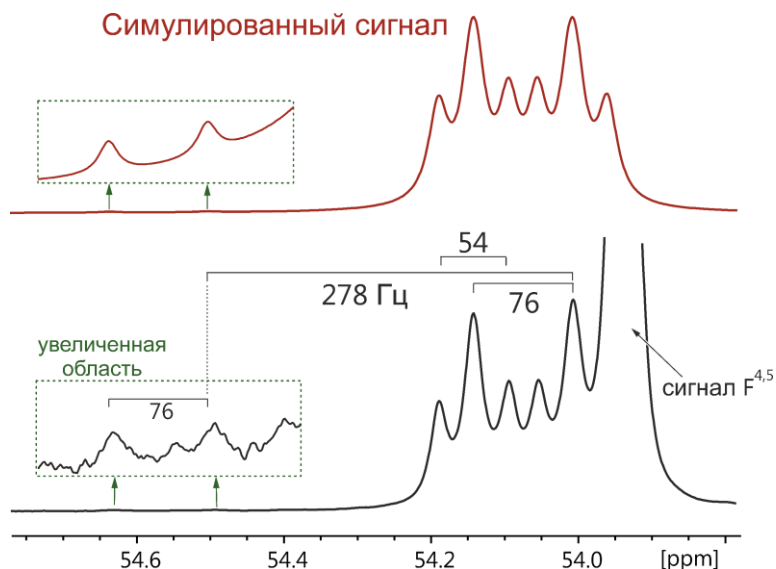
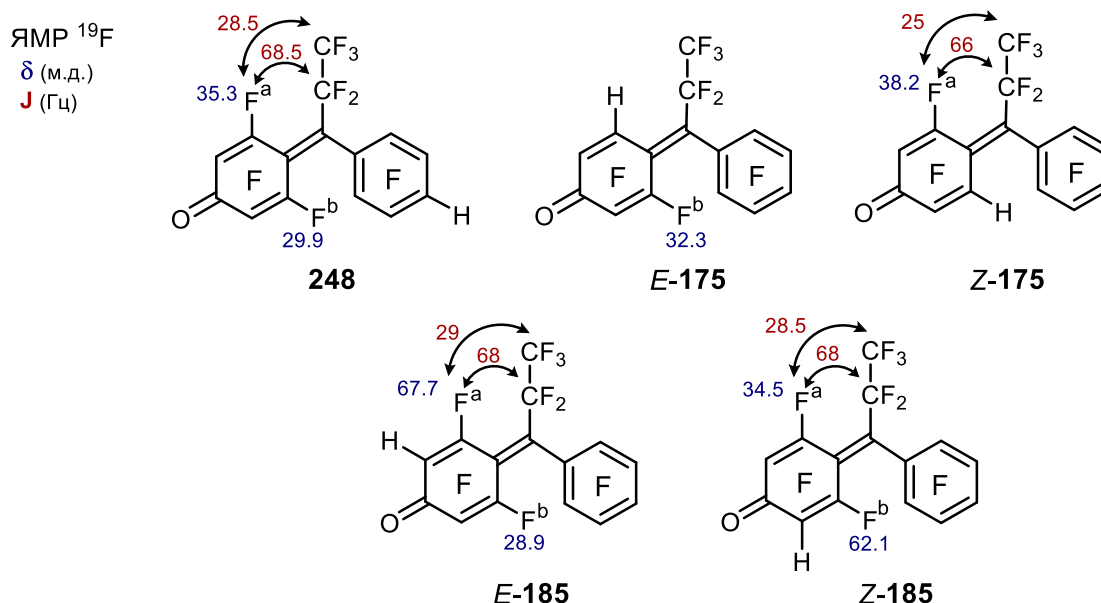


Рисунок 21 – Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (564.73 МГц) флуорена **225** в толуоле-d₈ при –50 °С в области сигнала группы CF₂ (снизу) и симулированный сигнал (сверху).

2.8.4 Строение хинометидов

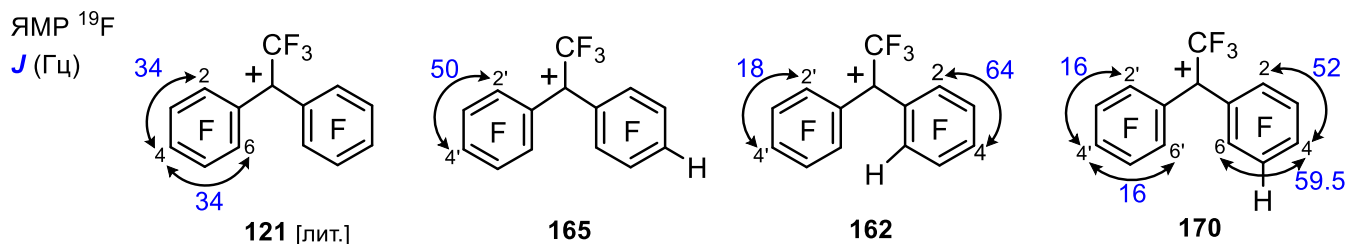
При установлении пространственного строения хинометидов **175**, **248** и **185** исходили из следующих соображений. В спектре соединения **248** для отнесения между собой сигналов атомов F^a и F^b принимали во внимание, что сигнал с химическим сдвигом 35.3 м.д., имеющий большие константы 68.5 и 28.5 Гц, измеряемые также в сигналах CF₂- и CF₃-групп, должен относиться к атому F^a, близко расположенному к перфторэтильной группе. Отметим, что ширина сигнала атома F^b на 29.9 м.д. не превышает 15 Гц. С учетом сказанного устанавливали конфигурацию изомеров соединения **175**: в спектре *E*-изомера присутствует узкий сигнал атома F^b на 32.3 м.д., а в спектре *Z*-изомера сигнал атома F^a на 38.2 м.д. имеет большие константы 66 и 25 Гц на фрагментах перфторэтильной группы. В спектрах хинометидов **185** имеются сигналы в слабом поле на 62.1 и 67.7 м.д. Это слабopольное смещение обусловлено наличием атома водорода в соседнем положении хинометидного фрагмента. В случае *E*-изомера сигнал атома F^a на 67.7 м.д. содержит большие константы 68 и 29 Гц на фрагментах перфторэтильной группы, а в *Z*-изомере аналогичные константы наблюдаются в сигнале F^a на 34.5 м.д.



2.8.5 Строение катионов

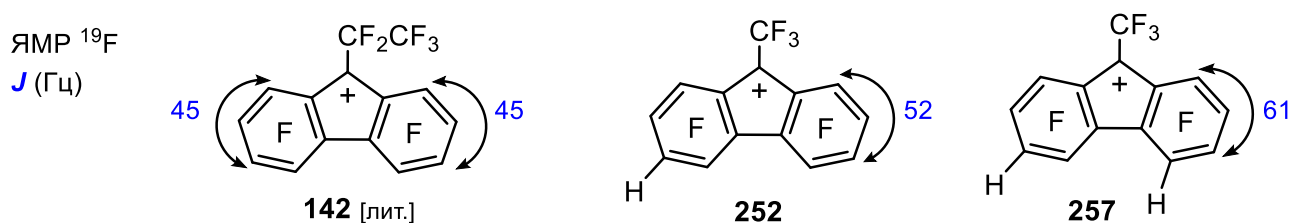
Основные закономерности в спектрах ЯМР ^{19}F дифенилалкильных и флуоренильных катионов, связанные с изменением химических сдвигов при переходе от предшественника к катиону, проанализированы в разделе 2.7 (Рисунки 3 и 4). Здесь рассмотрим кратко на некоторых примерах КССВ между атомами фтора, находящимися в зарядовых положениях катионов.

Известно, что в перфторированном дифенилэтильном катионе **121** константа $J_{2(6),4}$ составляет 34 Гц и она существенно больше аналогичной константы в предшественнике [31]. В катионе **165** константа $J_{2'(6'),4}$ для пентафторфенильной группы равна 50 Гц, а ее увеличение связано с возрастанием участия этой группы в распределении заряда. В случае же катионов **162** и **170** эта константа становится существенно меньше (16 и 18 Гц), однако значительно возрастают константы $J_{2,4}$ и $J_{4,6}$ (64, 52, 59.5 Гц) для тетрафторфенильной группы, что обусловлено большим участием этой группы в распределении заряда по сравнению с пентафторфенильной.



Во флуоренильных катионах **252** и **257** также наблюдается некоторое увеличение константы между атомами фтора, находящимися в зарядовых положениях одного из фениленовых фрагментов, по сравнению с перфторированным катионом **142**. Это связано с большим участием данного

фрагмента в распределении заряда, поскольку в другом кольце в зарядовом *пара*-положении находится атом водорода.



Далее приведем примеры использования двумерной спектроскопии ЯМР для отнесения некоторых сигналов в спектрах ЯМР ^{19}F катионов. Так, в случае катиона **215** по спектру ^{19}F - ^{19}F COSY относили между собой сигналы атомов $\text{F}^{2',6'}$ и $\text{F}^{3',5'}$ на основании кросс-пиков между сигналами атомов $\text{F}^{2',6'}$ и CF_3 -группы (Рисунок 22).

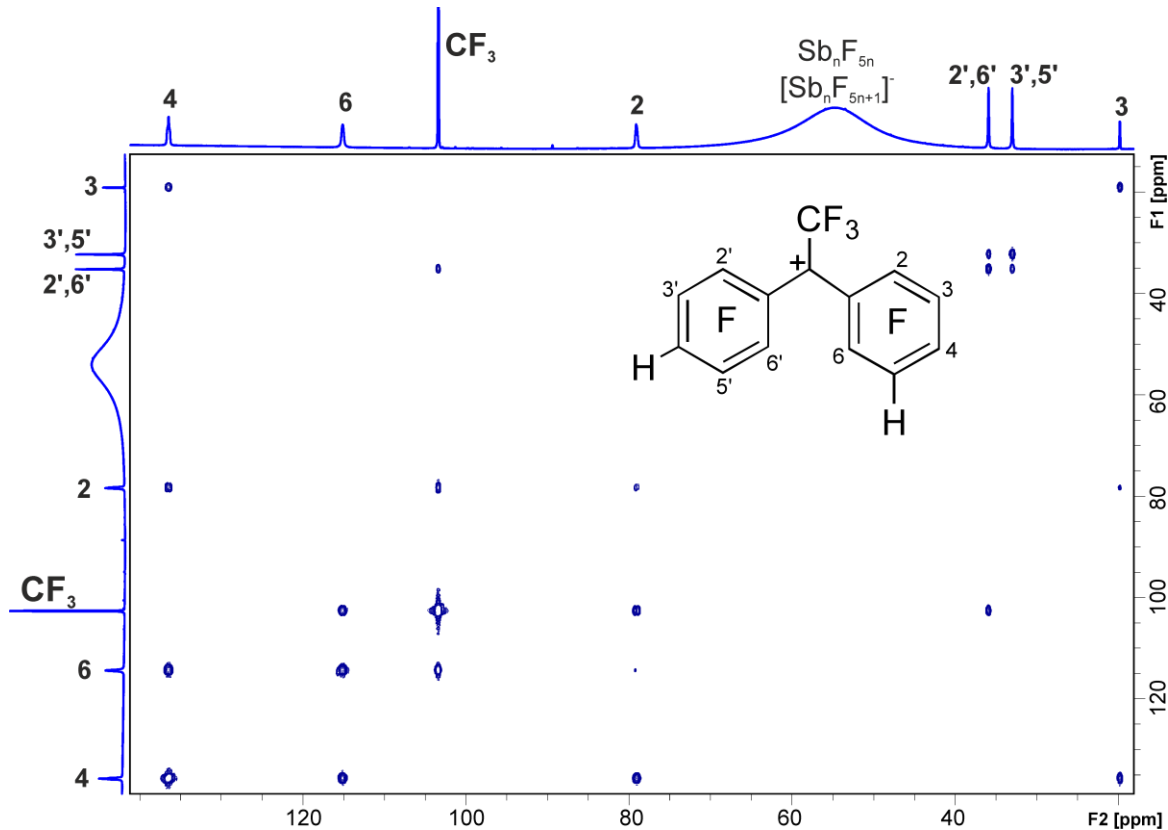


Рисунок 22 – Спектр COSY ^{19}F - ^{19}F катиона **215**

В катионе **252** с помощью спектров ^1H - ^{19}F HMBC и ^{19}F - ^{19}F COSY проводили отнесение между собой сигналов F^1 , F^3 и F^8 . На основании кросс-пика с атомом водорода в спектре HMBC относили сигнал F^8 , а сигнал F^1 определяли по взаимодействию с CF_3 -группой, проявляющемуся в спектре COSY (Рисунок 23).

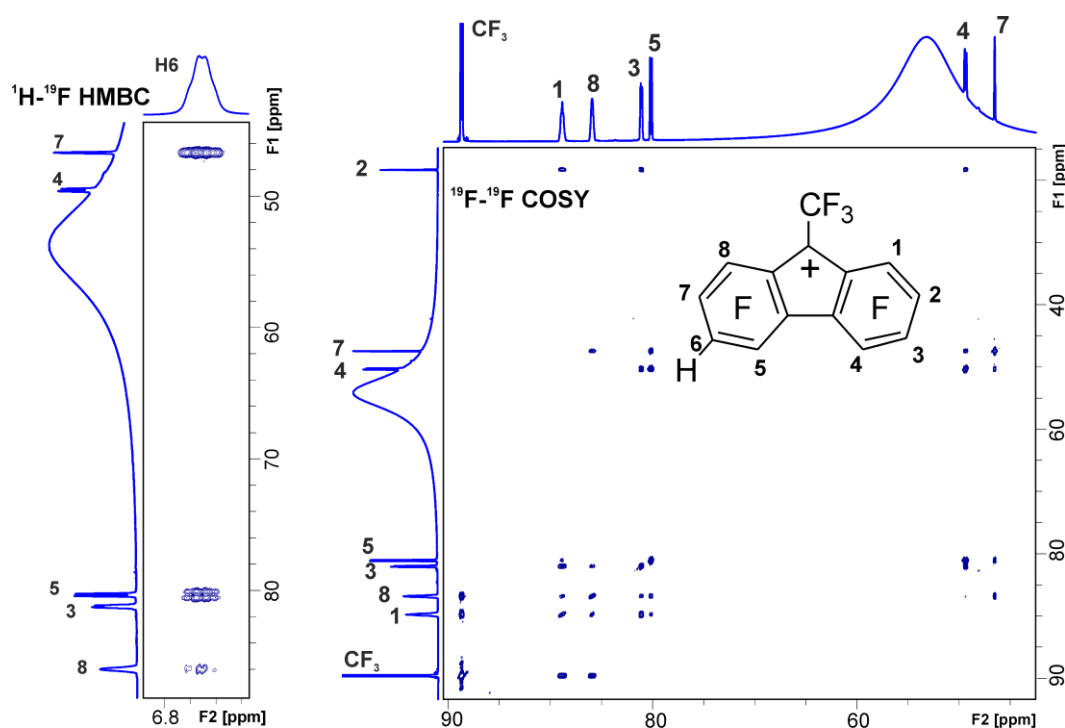


Рисунок 23 – Спектры ^1H - ^{19}F HMBC и ^{19}F - ^{19}F COSY флуоренильного катиона **254**

В случае катиона **255** ситуация оказалась сложнее, поскольку он был генерирован в смеси с катионом **254**, однако в спектре ЯМР ^{19}F сигналы катионов почти не перекрываются друг с другом. Из данных одномерного спектра ЯМР ^{19}F не представлялось возможным отнести между собой сигналы F^1 и F^6 , а также F^2 и F^7 , однако это было сделано на основании соответствующих кросс-пиков этих фторов с атомами водорода в спектре ^1H - ^{19}F HMBC (Рисунок 24).

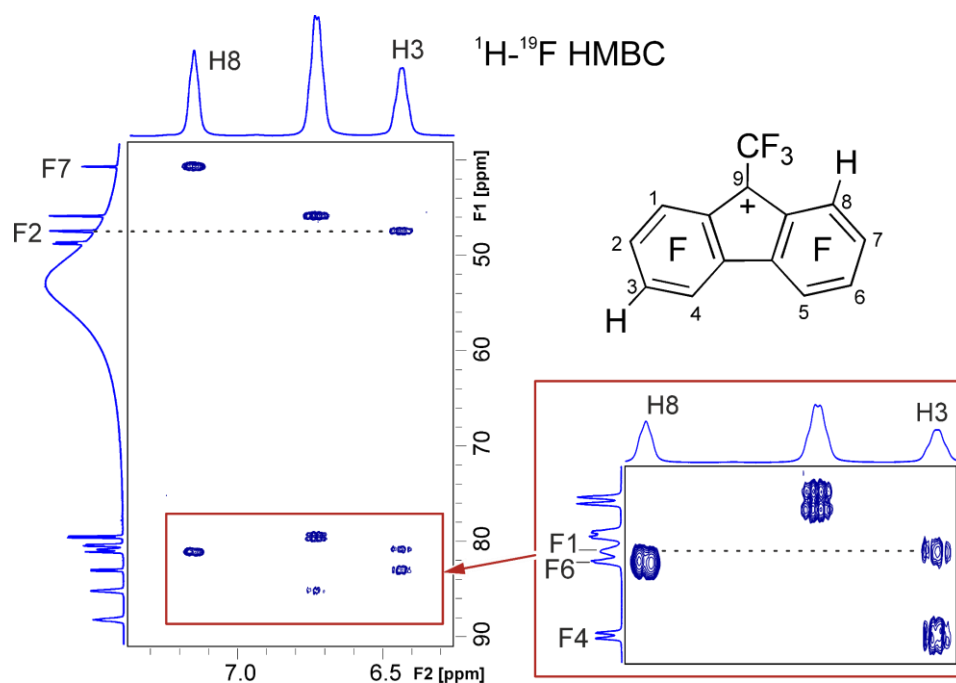


Рисунок 24 – Спектр ^1H - ^{19}F HMBC флуоренильного катиона **255**

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Физико-химические методы анализа

Спектры ЯМР ^{19}F записывали на приборах Bruker AV-300 (282.4 МГц) и Bruker AV-400 (376.5 МГц) и Bruker AV-600 (564.7 МГц). Спектры ЯМР ^1H записывали на приборах Bruker AV-300 (300.1 МГц), Bruker AV-400 (400.1 МГц), Bruker DRX-500 (500.1 МГц) и Bruker AV-600 (600.1 МГц). Спектры ЯМР ^{13}C записывали в режиме широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия с протонами на приборах Bruker AV-300 (75.5 МГц), Bruker AV 400 (100.6 МГц), Bruker DRX-500 (125.8 МГц) и Bruker AV-600 (150.9 МГц). Химические сдвиги (δ) приведены в м.д. в слабое поле от C_6F_6 (^{19}F) и TMS (^1H , ^{13}C). В качестве внутреннего стандарта при записи спектров нейтральных соединений использовались C_6F_6 , остаточный CHCl_3 в дейтерохлороформе ($\delta_{\text{H}} = 7.24$ м.д.), CDCl_3 ($\delta_{\text{C}} = 76.9$ м.д.) и ацетон- d_6 ($\delta_{\text{C}} = 29.8$ м.д.). В качестве внутреннего стандарта при записи спектров растворов катионов в SbF_5 использовались SO_2ClF ($\delta_{\text{F}} = 262.8$ от C_6F_6) и $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ ($\delta_{\text{H}} = 3.08$ м.д., $\delta_{\text{C}} = 54.3$ м.д.). Величины констант спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц с точностью округления до 0.5 Гц. Спектры 2D ЯМР регистрировали в растворе CDCl_3 или DMCO-d_6 при комнатной температуре (293 К) на спектрометре Bruker AV-400 [400.13 (^1H), 376.50 МГц (^{19}F)] или Bruker AV-600 [600.18 (^1H), 564.73 (^{19}F), 150.91 МГц (^{13}C)]. Использовались стандартные импульсные программы Bruker, спектральное окно подбиралось для охвата всех сигналов. Для симуляции спектров ЯМР ^{19}F использовался программный пакет DAISY/Topspin (v 4.5.0) компании Bruker.

Для установления состава реакционных смесей методом ЯМР ^{19}F использовали пентафторбензойную кислоту (99.8%) в качестве внутреннего количественного стандарта. Запись спектров ЯМР ^{19}F проводилась при помощи стандартной импульсной программы "zgpg30", количество накоплений 16–64, релаксационная задержка $d1 = 10$ с. Перед анализом спектра сигнал ССИ дополняли нулями (Zero filling, 128k→256k) и аподизировали экспоненциальной функцией ($\text{em} = +1.0$ Гц), коррекция фазы и базовой линии производилась вручную. Содержание компонентов реакционных смесей приведено в массовых процентах (масс. %).

ИК-спектры соединений записаны на спектрофотометре Bruker Vector 22 с образцов в виде таблеток с KBr или 1% раствора в CCl_4 , либо тонкой пленке жидкого вещества; в работе приведены полосы с коэффициентом поглощения ≥ 0.1 , а также малоинтенсивные характеристические полосы. Точку плавления определяли на приборе Electrothermal IA 9100 в режиме $1^\circ/\text{мин}$ в открытом капилляре. Молекулярные массы и элементный состав соединений определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) на приборе Thermo Electron Corporation DFS

(номинальная энергия ионизации – 70 эВ) в режиме прямого ввода образца. Элементный анализ проводился на приборах Euro EA-3000 CHNS analyser или Carlo Erba 1106 CHN analyser, содержание фтора определяли с использованием спектрофотометра Varian Cary-50 по методу [137].

Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-72 в режиме программирования температуры от 50 до 270 °С, колонка 4000×4 мм, с фазой СКТФТ-50 на Chromosorb W (15:100), газ-носитель – гелий, скорость 60 мл/мин. Газовый хромато-масс-спектрометрический анализ (ГХ-МС) проводили на хроматографе Hewlett Packard HP 5890 Series II, соединенном с масс-селективным детектором HP 5971 [капиллярная колонка HP-5MS, 30 м × 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм; газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин; программирование температуры печи от 50 до 280 °С со скоростью 10 °/мин; ионизация – электронный удар (70 эВ); диапазон сканирования 30–650 м.е.].

Рентгеноструктурный анализ соединений **201** и **231** проводился с использованием дифрактометра Bruker KAPPA APEX II CCD и Tongda 5000 (с графитовым монохроматором, MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å, T 296K). Монокристаллы соединений получали медленным испарением растворителя из раствора в CHCl₃ для **201** (Т.пл. 126.3–127.0 °С) и из раствора в гексане для **231** (Т.пл. 94.7–95.7 °С). Данные PCA депонированы в Кембриджской базе структурных данных, **201** (CCDC № 2548020) и **231** (CCDC № 2090514).

3.2 Исходные соединения

Исходные соединения, использовавшиеся в работе, были получены по литературным методикам: перфторэтилбензол (**145**) [138], перфторпропилбензол (**126**) [139], 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторэтил)бензол (**195**) [140], 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторпропил)бензол (**221**) [141], перфтортетралин (**228**) [142], перфтор-1-этилтетралин (**232**) [143], 1,2,3,4,5-пентафтор-6-(дифторметил)бензол (**244**) [144].

Перфтортолуол (**240**), *перфториндан* (**235**) и *гексафторбензол* (C₆F₆) – промышленные продукты (чистота ≥ 98%).

Пятифтористая сурьма (SbF₅). Применялся дважды перегнанный промышленный продукт с т.кип. 143–143.5 °С.

HF–Ру (комплекс, содержащий 65–70% HF). Коммерческий продукт фирмы Acros Organics (CAS: 32001-55-1).

1,2,3,4-тетрафторбензол (**146**, 97%, CAS: 551-62-2), *1,2,3,5-тетрафторбензол* (**147**, 97%, CAS: 2367-82-0) и *1,2,4,5-тетрафторбензол* (**148**, 98%, CAS: 327-54-8) – коммерческие продукты фирмы P&M-Invest.

Остальные реактивы использовались квалификации не ниже "х.ч.". Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля Silica gel 60 (Merck, размер частиц 0.063–0.200 мм, размер пор ~60 Å).

3.3 Общие методики некоторых процедур

Для обработки реакционных смесей использовались следующие процедуры:

Процедура А. Реакционную смесь охлаждают до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавляют указанное количество $\text{HF}-\text{Py}$ и перемешивают при комнатной температуре в течение нескольких часов. Затем смесь снова охлаждают до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и переносят в воду со льдом. Органические продукты экстрагируют CHCl_3 или CH_2Cl_2 (20–30 мл), экстракт сушат безводным MgSO_4 , растворитель удаляют на ротационном испарителе при пониженном давлении.

Процедура В. Реакционную смесь охлаждают до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и переносят в воду со льдом. Органические продукты экстрагируют CHCl_3 или CH_2Cl_2 (20–30 мл), экстракт сушат безводным MgSO_4 , растворитель удаляют на ротационном испарителе при пониженном давлении.

Для генерирования катионов использовали следующую процедуру:

Процедура С. В ЯМР-ампулу помещают SbF_5 , добавляют предшественник и перемешивают до растворения, затем при $-10\div(-15)\text{ }^{\circ}\text{C}$ конденсируют SO_2ClF (т.кип. $7\text{ }^{\circ}\text{C}$) либо добавляют SO_2Cl_2 (из SO_2Cl_2 в среде SbF_5 генерируется SO_2ClF), перемешивают. Ампулу оставляют при комнатной температуре, периодически приоткрывая для спуска избыточного давления SO_2ClF . В экспериментах указана масса SO_2ClF , оставшегося после достижения равновесия при комнатной температуре.

3.4 Взаимодействие перфторэтилбензола (145) с тетрафторбензолами в среде SbF_5

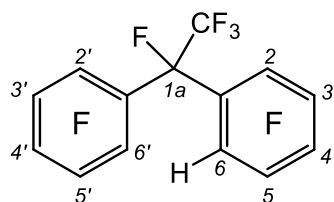
Взаимодействие перфторэтилбензола (145) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146) в среде SbF_5

1. К смеси этилбензола **145** (1.59 г, 5.56 ммоль) и SbF_5 (6.02 г, 27.77 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.83 г, 5.53 ммоль) при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученную смесь перемешивали при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5.5 ч, затем обрабатывали по процедуре А (8.0 мл, 8 ч). Получили 2.17 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 94% (выход 87.5%) соединения **149**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) выделили 1.73 г соединения **149** (выход 75%).
2. К смеси этилбензола **145** (1.27 г, 4.44 ммоль) и SbF_5 (4.82 г, 22.23 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.67 г, 4.47 ммоль) при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученную смесь перемешивали при $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре В. Получили

1.71 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 80% (выход 74.5%) соединения **152** и 8% (7.5%) соединения **149**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CHCl_3) выделили 1.12 г соединения **152** (выход 60.5%).

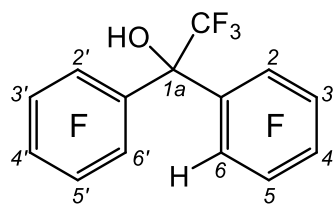
3. К смеси этилбензола **145** (1.26 г, 4.41 ммоль) и SbF_5 (4.78 г, 22.05 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.66 г, 4.41 ммоль), затем нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **A** (8.0 мл, 8 ч). Получили 1.40 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 90% (выход 72%) соединения **116** и 8% (6%) соединения **118**.
4. К смеси этилбензола **145** (1.0 г, 3.50 ммоль) и SbF_5 (3.78 г, 17.44 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.52 г, 3.47 ммоль) и SbF_5 (3.78 г, 17.44 ммоль), затем нагревали при 50–55 °С в течение 31 ч и обрабатывали по процедуре **B**. Получили 1.07 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 94% (выход 73%) соединения **118** и 3% (2.5%) соединения **116**.

1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)-тетрафторэтан (**149**)



Жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.36 (м); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.6 (тдд, 3F, CF_3), 26.0 (м, 2F, F-2',6'), 25.4 (ддд, 1F, F-5), 24.3 (м, 1F, F-2), 13.6 (тт, 1F, F-4'), 12.1 (дддд, 1F, F-4), 9.3 (дд, 1F, F-3), 6.7 (м, 1F, F-1a), 2.3 (м, 2F, F-3',5'); $J_{3',4'} = J_{5',4'} = 21$, $J_{2',4'} = J_{6',4'} = 5$, $J_{2,3} = J_{3,4} = 20$, $J_{2,4} = J_{\text{H}(6)\text{-F}(4)} = 7$, $J_{2,5} = J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = 11$, $J_{4,5} = 21$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(2',6')} = 15$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(1a)} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(2)} = 8$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{HF}_{13}$ 415.9865; найдено 415.9863.

1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)-трифторэтан-1-ол (**152**)



Жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.40 (м, 1H, H-6), 3.94 (м, 1H, OH); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.7 (тд, 3F, CF_3), 24.8 (м, 2F, F-2',6'), 24.5 (м, 1F, F-2), 24.4 (ддд, 1F, F-5), 11.9 (тт, 1F, F-4'), 9.9 (дддд, 1F, F-4), 8.4 (дд, 1F, F-3), 2.1 (м, 2F, F-3',5'); $J_{3',4'} = J_{5',4'} = 21$, $J_{2',4'} = J_{6',4'} = 5$, $J_{2,3} = J_{3,4} = J_{4,5} = 20$, $J_{2,4} = J_{\text{H}(6)\text{-F}(4)} = 7$, $J_{2,5} = J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = 11$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(2',6')} = 15$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(2)} = 7$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{12}$ 413.9909; найдено 413.9908. Элем. анализ: Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{12}$: C, 40.60; H, 0.49; F, 55.05%. Найдено: C, 40.74; H, 0.56; F, 54.59%.

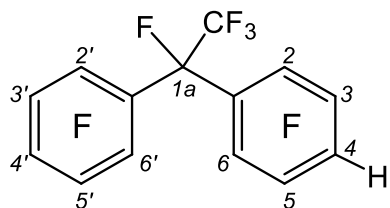
Реакция 1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)тетрафторэтана (**149**) со SbF_5

Смесь дифенилэтана **149** (1.0 г, 2.40 ммоль) и SbF_5 (3.13 г, 14.44 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **A** (8.0 мл, 8 ч). Получили 0.86 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 89% (выход 80.5%) соединения **116** и 10% (9.1%) соединения

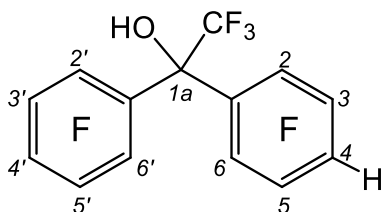
118. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) выделили 0.69 г соединения **116** (выход 72.6%).

Взаимодействие перфторэтилбензола (145) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (148) в среде SbF_5

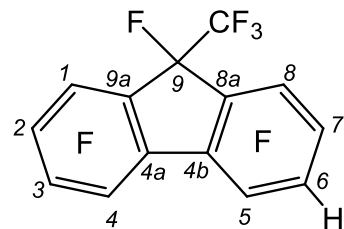
1. К смеси этилбензола **145** (1.52 г, 5.31 ммоль) и SbF_5 (5.75 г, 26.52 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.75 г, 5.0 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 25 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре **A** (8 мл, 8 ч). Получили 1.89 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 93% (выход 79.6%) соединения **151**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) выделили 1.59 г соединения **151** (выход 71.9%).
2. К смеси этилбензола **145** (1.15 г, 4.02 ммоль) и SbF_5 (4.30 г, 19.83 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.60 г, 4.00 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 25 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре **B**. Получили 1.23 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 87% (выход 64.3%) соединения **154** и 10% (выход 7.4%) соединения **151**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.83 г соединения **154** (выход 50%).
3. К смеси этилбензола **145** (1.33 г, 4.65 ммоль) и SbF_5 (5.04 г, 23.25 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.7 г, 4.67 ммоль) при 0 °С, затем нагревали при 50–55 °С в течение 20 ч и обрабатывали по процедуре **A** (8 мл, 8 ч). Получили 1.78 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 50% (выход 50.6%) соединения **155** и 32% (выход 27.0%) соединения **156**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.11 г соединения **156** (выход 5%), 0.41 г соединения **155** (выход 23%) и 0.52 г фракций, содержащих соединения **155** и **156** в различных соотношениях.
4. К смеси этилбензола **145** (1.31 г, 4.58 ммоль) и SbF_5 (5.88 г, 27.12 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.7 г, 4.67 ммоль) при 0 °С, затем нагревали при 50–55 °С в течение 20 ч и обрабатывали по процедуре **B**. Получили 1.52 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 51% (выход 45.0%) соединения **157**, 18% (выход 13.8%) соединения **158** и 15% (выход 11.0%) соединения **159**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CHCl_3 , затем CH_2Cl_2) выделили 0.08 г соединения **158** (выход 4%), 0.08 г соединения **159** (выход 4%) и 0.45 г соединения **157** (выход 26%).

1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)тетрафторэтан (151)


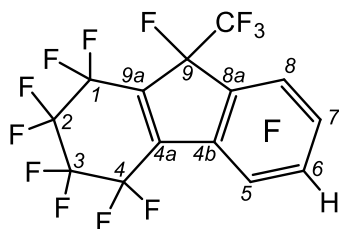
Жидкость. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.26 (тт, H-4); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.6 (ттд, 3F, CF_3), 25.4 (м, 2F, F-3,5), 25.1 (м, 2F, F-2',6'), 24.2 (м, 2F, F-2,6), 13.5 (тт, 1F, F-4'), 4.7 (квинт.к, 1F, F-1a), 2.2 (м, 2F, F-3',5'); $J_{3',4'} = J_{5',4'} = 21$, $J_{2',4'} = J_{6',4'} = 5$, $J_{\text{H}(4)\text{-F}(3)} = J_{\text{H}(4)\text{-F}(5)} = 9$, $J_{\text{H}(4)\text{-F}(2)} = J_{\text{H}(2)\text{-F}(6)} = 7$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(1a)} = 10$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(2',6')} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(2)} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(6)} = 14$, $J_{\text{F}(1a)\text{-F}(2')} = J_{\text{F}(1a)\text{-F}(6')} = J_{\text{F}(1a)\text{-F}(2)} = J_{\text{F}(1a)\text{-F}(6)} = 26$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{HF}_{13}$ 415.9865; найдено 415.9861.

1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)трифторэтан-1-ол (154)


Жидкость. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.20 (тт, 1H, H-4), 4.37 (м, 1H, OH); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.5 (тт, 3F, CF_3), 24.9 (м, 2F, F-3,5), 24.2 (м, 2F, F-2',6'), 22.7 (м, 2F, F-2,6), 11.2 (тт, 1F, F-4'), 1.5 (м, 2F, F-3',5'); $J_{3',4'} = J_{5',4'} = 21$, $J_{2',4'} = J_{6',4'} = 5$, $J_{\text{H}(4)\text{-F}(3)} = J_{\text{H}(4)\text{-F}(5)} = 9$, $J_{\text{H}(4)\text{-F}(2)} = J_{\text{H}(4)\text{-F}(6)} = 7.5$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(2')} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(6')} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(2)} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(6)} = 15$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{12}$ 413.9909; найдено 413.9908. **Элем. анализ**: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{12}$: C, 40.60; H, 0.49; F, 55.05%. Найдено: C, 40.74; H, 0.56; F, 54.59%.

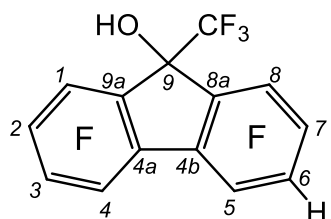
1,2,3,4,5,7,8,9-октафтор-9-(трифторметил)флуорен (155)


Жидкость. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.19 (ддд, H-6); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 85.7 (ддд, 3F, CF_3), 53.6 (дм, 1F, F-5), 34.0 (дм, 1F, F-7), 29.2 (ддд, 1F, F-4), 26.5 (кддд, 1F, F-1), 22.4 (кддд, 1F, F-8), 15.6 (ддд, 1F, F-3), 10.6 (дд, 1F, F-2), -18.6 (к, 1F, F-9); $J_{1,2} = J_{2,3} = 20$, $J_{1,3} = 8$, $J_{1,4} = 16$, $J_{3,4} = 18$, $J_{4,5} = 78$, $J_{5,8} = 18$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = J_{\text{H}(6)\text{-F}(7)} = 9$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(8)} = 6$, $J_{7,8} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(1)} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(8)} = 21$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(9)} = 11$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 151.73 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} \sim 14$, $^3J_{\text{CF}} \sim 14$), 151.68 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 10$), 145.5 (дд, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$), 145.2 (ддд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 260.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $J_{\text{CF}} = 4$), 144.4 (ддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$), 142.3 (дд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 261.5$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$), 141.3 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$), 124.6 (ддд, C-8a, $^2J_{\text{CF}} = 19$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 121.7 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 286$, $^2J_{\text{CF}} = 34$), 120.1 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 16$), 119.4 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 19.5$), 117.6 (дд, C-9a, $^2J_{\text{CF}} = 18$, $^2J_{\text{CF}} = 14$), 110.9 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 27.5$, $^2J_{\text{CF}} = 22$), 97.3 (дк, C-9, $^1J_{\text{CF}} = 211$, $^2J_{\text{CF}} = 37$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_1\text{F}_{11}$ 377.9897; найдено 377.9894.

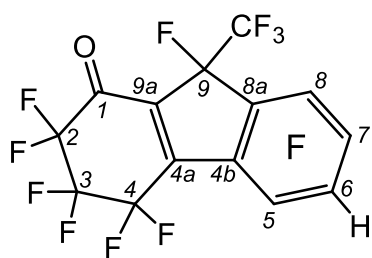
1,1,2,2,3,3,4,4,5,7,8,9-додекафтор-9-(трифторметил)-2,3,4,9-тетрагидро-1H-флуорен (156)


Жидкость. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.19 (ддд, H-6); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 86.7 (ддд, 3F, CF_3), 60.3 (м, 1F_A, CF_2 -1) и 37.4 (м, 1F_B, CF_2 -1), 52.8 (м, 1F_A, CF_2 -4) и 44.0 (дм, 1F_B, CF_2 -4), 36.7 (м, 1F_A, CF_2 -2) и 21.2 (м, 1F_B, CF_2 -2), 34.0 (м, 1F_A, CF_2 -3) и 19.6 (м, 1F_B, CF_2 -3), 54.4 (ддддд, 1F, F-5), 39.7 (ддд, 1F, F-7), 25.9 (кддд, 1F, F-8), -23.3 (м, 1F, F-9); $J_{\text{A1,B1}} = 300$,

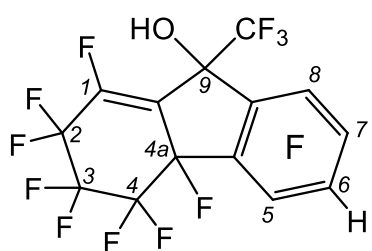
$J_{\text{A2,B2}} = 276$, $J_{\text{A3,B3}} = 273$, $J_{\text{A4,B4}} = 310$, $J_{\text{A4,5}} = 17$, $J_{\text{B4,5}} = 40$, $J_{5,7} = J_{\text{H(6)-F(5)}} = 8$, $J_{5,8} = 17$, $J_{\text{H(6)-F(7)}} = 9$, $J_{\text{H(6)-F(8)}} = 6$, $J_{7,8} = 21$, $J_{\text{CF3-A1}} = 15$, $J_{\text{CF3-F(9)}} = 12$, $J_{\text{CF3-F(8)}} = 22.5$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 153.9 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 263$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 152.1 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^3J_{\text{CF}} = 9$), 145.5 (дд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 264$, $^2J_{\text{CF}} = 16$), 141.5 (тм, C-4a, $^2J_{\text{CF}} = 29$), 131.2 (м, C-9a), 124.1 (м, C-8a), 120.8 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 286$, $^2J_{\text{CF}} = 32$), 116.6 (д, C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 18$), 111.2 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 26.5$, $^2J_{\text{CF}} = 22$), 108.7 (тт, C-1 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 256$, $^2J_{\text{CF}} = 25$), ~108.2 (ттт, C-2, C-3, $^1J_{\text{CF}} \sim 260$, $^2J_{\text{CF}} \sim 26$, $^2J_{\text{CF}} \sim 26$), 107.7 (тт, C-1 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 25$), 98.2 (дк, C-9, $^1J_{\text{CF}} = 215$, $^2J_{\text{CF}} = 38$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{HF}_{15}$ 453.9833; найдено 453.9830.

1,2,3,4,5,7,8-гептафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ол (157)


Т.пл. 73.5–75 °С (CH_2Cl_2 –гексан). **ИК** (CCl_4): ν 3585 (OH), 3084 (C–H), 1632, 1520, 1497, 1435, 1296, 1254, 1200, 1190, 1136, 1115, 1068, 1020, 987, 924, 858, 845 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.14 (ддд, 1H, H-6), 3.41 (м, 1H, OH); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.8 (дд, 3F, CF_3), 53.1 (дм, 1F, F-5), 32.8 (дм, 1F, F-7), 28.4 (ддд, 1F, F-4), 22.8 (дкдд, 1F, F-1), 18.5 (дкдд, 1F, F-8), 13.2 (ддд, 1F, F-3), 9.6 (дд, 1F, F-2); $J_{1,2} = J_{7,8} = 21$, $J_{1,3} = J_{\text{H(6)-F(8)}} = 6$, $J_{1,4} = 15$, $J_{2,3} = J_{\text{CF3-F(1)}} = J_{\text{CF3-F(8)}} = J_{5,8} = 19$, $J_{3,4} = 20$, $J_{4,5} = 80$, $J_{\text{H(6)-F(5)}} = J_{\text{H(6)-F(7)}} = 9$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 151.6 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 257.5$, $^2J_{\text{CF}} = 9.5$), 151.3 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 257.5$, $^2J_{\text{CF}} = 14$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 145.0 (дд, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 144.6 (ддд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 255.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $J_{\text{CF}} = 4$), 143.5 (ддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^2J_{\text{CF}} = 13$), 142.1 (дд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 13$), 141.0 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 128.3 (дд, C-8a, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 123.4 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 287$), 121.1 (д, C-9a, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$), 119.8 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$), 119.3 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 18.5$), 109.6 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 27.5$, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$), 83.7 (к, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 34$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{10}$ 375.9941; найдено 375.9945. Элем. анализ: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{10}$: C, 44.70; H, 0.54; F, 50.51%. Найдено: C, 44.74; H, 0.64; F, 50.55%.

2,2,3,3,4,4,5,7,8,9-декафтор-9-(трифторметил)-2,3,4,9-тетрагидро-1H-флуорен-1-он (158)


Жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.29 (ддд, H-6); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 87.3 (дд, 3F, CF_3), 47.5 (дм, 1F_A, CF_2 -4) и 46.5 (дм, 1F_B, CF_2 -4), 36.2 (м, 1F_A, CF_2 -2) и 34.4 (м, 1F_B, CF_2 -2), 29.6 (м, 1F_A, CF_2 -3) и 28.1 (м, 1F_B, CF_2 -3), 58.4 (дддд, 1F, F-5), 43.7 (ддд, 1F, F-7), 25.9 (дкдд, 1F, F-8), -27.3 (к, 1F, F-9); $J_{\text{A2,B2}} = 292$, $J_{\text{A3,B3}} = 275$, $J_{\text{A4,B4}} = 313$, $J_{\text{A4,5}} = J_{\text{B4,5}} = 29$, $J_{5,8} = 17$, $J_{5,7} = J_{\text{H(6)-F(7)}} = J_{\text{H(6)-F(5)}} = 9$, $J_{\text{H(6)-F(8)}} = 5.5$, $J_{7,8} = 21$, $J_{\text{CF3-F(9)}} = 12$, $J_{\text{CF3-F(8)}} = 19.5$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{HOF}_{13}$ 431.9814; найдено 431.9806.

1,2,2,3,3,4,4,4a,5,7,8-ундекафтор-9-(трифторметил)-3,4,4a,9-тетрагидро-2H-флуорен-9-ол (159)


Жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.30 (ддд, 1H, H-6), 3.17 (м, 1H, OH); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 85.3 (дм, 3F, CF_3), 51.5 (дддд, 1F, F-5), 40.7 (м, 1F, F-1), 50.6 (м, 1F_A, CF_2 -2) и 36.5 (м, 1F_B, CF_2 -2), 43.9 (м, 1F_A, CF_2 -3) и 24.5 (м, 1F_B, CF_2 -3), 39.2 (м, 1F_A, CF_2 -4) и 31.6 (дм, 1F_B, CF_2 -4), 37.5 (ддд, 1F, F-7), 22.2 (дкдд, 1F, F-8), -3.4 (м, 1F, F-4a); $J_{\text{A2,B2}} = 291$, $J_{\text{A3,B3}} = 273$, $J_{\text{A4,B4}} = 267$, $J_{\text{B4,5}} = 66$, $J_{5,7} = 7$, $J_{5,8} = 19$, $J_{7,8} = 21$, $J_{\text{H(6)-F(5)}} = 8$, $J_{\text{H(6)-F(7)}} = 10$, $J_{\text{H(6)-F(8)}} = 6$, $J_{\text{CF3-F(8)}} = 17$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{14}$ 451.9877; найдено 451.9874.

Реакция 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)тетрафторэтана (151) со SbF_5

Смесь дифенилэтана **151** (1.07 г, 2.57 ммоль) и SbF_5 (3.03 г, 13.98 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч, затем обрабатывали по процедуре А (8 мл, 8 ч). Получили 0.94 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 55% (выход 53.2%) соединения **155**, 25% (20.1%) соединения **156** и 7% (6.8%) соединения **157**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.04 г соединения **156**, 0.19 г соединения **155** (выход 20%) и 0.26 г фракций, содержащих **155** и **156**.

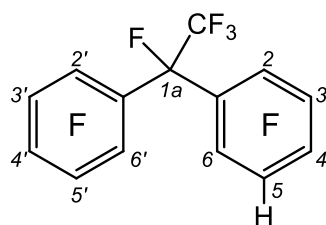
Взаимодействие перфторэтилбензола (145) с 1,2,3,5-тетрафторбензолом (147) в среде SbF_5

- К смеси этилбензола **145** (0.90 г, 3.14 ммоль) и SbF_5 (3.40 г, 15.68 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.47 г, 3.14 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 25 °С в течение 5.5 ч, затем обрабатывали по процедуре А (8 мл, 8 ч). Получили 1.05 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 93% (выход 75%) соединения **150**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) выделили 0.84 г соединения **150** (выход 64.5%).
- К смеси этилбензола **145** (1.00 г, 3.50 ммоль) и SbF_5 (3.80 г, 17.53 ммоль) в тефлоновом

контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.53 г, 3.53 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 24 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре **В**. Получили 1.31 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 85% (выход 77%) соединения **153** и 14% (выход 12.5%) соединения **150**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.95 г соединения **153** (выход 65.5%) и 0.14 г соединения **150** (выход 10%).

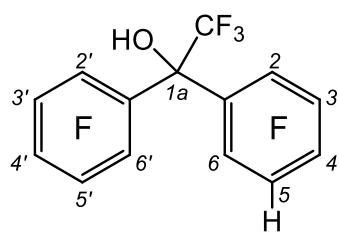
3. К смеси этилбензола **145** (0.7 г, 2.45 ммоль) и SbF_5 (3.41 г, 15.73 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.37 г, 2.47 ммоль) при 0 °С, затем нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.82 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 95% (выход 77%) соединения **153** и 2% (выход 1.5%) соединения **150**.
4. К смеси этилбензола **145** (1.09 г, 3.81 ммоль) и SbF_5 (6.64 г, 30.63 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.57 г, 3.8 ммоль), затем выдерживали при 25 °С в течение 20 ч, а после нагревали при 130 °С в течение 15 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 1.18 г сложной сильноосмоленной смеси.

1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)-1-пентафторфенл-тетрафторэтан (**150**)



Жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 6.87 (ддд); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.4 (тддд, 3F, CF_3), 51.1 (м, 1F, F-6), 35.7 (дддд, 1F, F-4), 33.0 (м, 1F, F-2), 24.8 (м, 2F, F-2',6'), 13.2 (тт, 1F, F-4'), 5.0 (квинт.к, 1F, F-1a), 2.0 (м, 2F, F-3',5'), -0.3 (дддд, 1F, F-3); $J_{3',4'} = J_{5',4'} = 21$, $J_{2',4'} = J_{6',4'} = 5$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = J_{3,6} = J_{\text{H-F}(4)} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(1a)} = 10$, $J_{3,4} = 22$, $J_{4,6} = 5$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(3)} = 6$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(6)} = 7$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(2',6')} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(2)} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(6)} = 14$, $J_{\text{F}(1a)\text{-F}(2',6')} = J_{\text{F}(1a)\text{-F}(2)} = J_{\text{F}(1a)\text{-F}(6)} = 27$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{HF}_{13}$ 415.9865; найдено 415.9862. Элем. анализ: вычислено для $\text{C}_{14}\text{HF}_{13}$: C, 40.41; H, 0.24; F, 59.35%. Найдено: C, 40.02; H, 0.27; F, 59.18%.

1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)-1-пентафторфенл-трифторэтан-1-ол (**153**)



Жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 6.85 (ддд, 1H, H-5), 4.38 (м, 1H, OH); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.3 (тдд, 3F, CF_3), 49.0 (м, 1F, F-6), 33.9 (дддд, 1F, F-4), 31.7 (м, 1F, F-2), 24.0 (м, 2F, F-2',6'), 11.1 (тт, 1F, F-4'), 1.4 (м, 2F, F-3',5'), -0.4 (дддд, 1F, F-3); $J_{3',4'} = J_{5',4'} = 21$, $J_{2',4'} = J_{6',4'} = 5$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 9$, $J_{3,4} = 22$, $J_{3,6} = J_{\text{H}(5)\text{-F}(4)} = 10$, $J_{4,6} = 4$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(3)} = 6$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(6)} = 12$, $J_{\text{CF}_3\text{-F}(2',6')} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(2)} = J_{\text{CF}_3\text{-F}(6)} = 15$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{12}$ 413.9909; найдено 413.9906. Элем. анализ: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{OF}_{12}$: C, 40.60; H, 0.49; F, 55.05%. Найдено: C, 40.52; H, 0.44; F, 54.88%.

Реакция 1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)-1-пентафторфенил-тетрафторэтана (150) со SbF_5

1. Смесь дифенилэтана **150** (1.06 г, 2.55 ммоль) и SbF_5 (3.32 г, 15.31 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 90 °С в течение 32 ч, затем обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.87 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 81% (выход 66%) соединения **153**.
2. Смесь этилбензола **150** (0.99 г, 2.38 ммоль) и SbF_5 (3.07 г, 14.16 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 130 °С в течение 30 ч, затем обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.91 г сложной сильноосмоленной смеси.

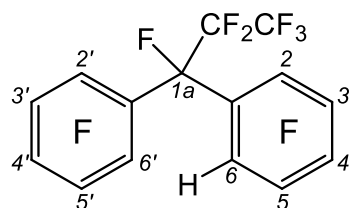
3.5 Взаимодействие перфторпропилбензола (126) с тетрафторбензолами в среде SbF_5

Взаимодействие перфторпропилбензола (126) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146) в среде SbF_5

1. К смеси пропилбензола **126** (1.59 г, 4.73 ммоль) и SbF_5 (5.14 г, 23.71 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.71 г, 4.73 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 22 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре **А** (10 мл, 1 ч). Получили 2.08 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 50% (выход 47%) соединения **173**, 45% (выход 44%) соединения **127**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.84 г соединения **173** (выход 38%) и 0.79 г соединения **127** (выход 37.5%).
2. К смеси пропилбензола **126** (1.59 г, 4.73 ммоль) и SbF_5 (5.12 г, 23.62 ммоль) в круглодонной колбе медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.71 г, 4.73 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 22 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре **В**. Получили 1.81 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 38% (выход 31%) соединения **174**, 9% (выход 8%) соединения **E-175** и 48% (выход 41.5%) соединения **129**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.60 г соединения **174** (выход 27%), 0.08 г соединения **E-175** и 0.78 г соединения **129** (выход 37%).
3. К смеси пропилбензола **126** (1.54 г, 4.58 ммоль), и SbF_5 (4.96 г, 22.88 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.69 г, 4.60 ммоль), затем нагревали при 50–55 °С в течение 10 ч и обрабатывали по процедуре **А** (6 мл, 1 ч). Получили 1.98 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 95% (выход 92%) соединения **127** и 4% (выход 4%) соединения **129**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) выделили 1.80 г соединения **127** (выход 88%).
4. К смеси пропилбензола **126** (1.36 г, 4.05 ммоль) и SbF_5 (4.38 г, 20.20 ммоль) в стеклянной ампуле медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.61 г, 4.07 ммоль), затем нагревали при

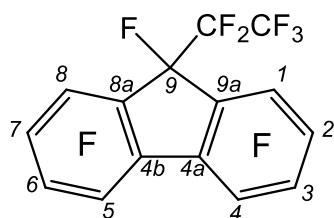
50–55 °С в течение 10 ч, затем обрабатывали по процедуре В. Получили 1.41 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 79% (выход 62%) соединения **129** и 15% (выход 12%) соединения **127**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.98 г соединения **129** (выход 54%).

1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)гексафторпропан (**173**)



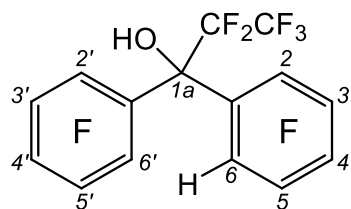
Бесцветная жидкость. ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3): δ 7.39 (м); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.1 (д, 3F, CF_3), 42.8 (тдд, 1F_A, CF_2) и 42.4 (тдд, 1F_B, CF_2), 27.1 (м, 2F, F-2',6'), 25.4 (м, 1F, F-2), 25.1 (дтд, 1F, F-5), 13.6 (тт, 1F, F-4'), 12.1 (дддд, 1F, F-4), 9.4 (дд, 1F, F-3), 2.3 (м, 1F, F-1a), 2.2 (м, 2F, F-3',5'); $J_{A,B} = 284$, $J_{2',4'} = J_{4',6'} = 6$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 20$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 7$, $J_{2,5} = 11$, $J_{3,4} = 20$, $J_{4,5} = 21$, $J_{H(6)-F(4)} = 7$, $J_{H(6)-F(5)} = 11$, $J_{A,F(2',6')} = 20$, $J_{B,F(2',6')} = 24$, $J_{\text{CF}_3-F(1a)} = 15$, $J_{A-F(2)} = 17$, $J_{B-F(2)} = 11$, $J_{A-F(1a)} = 7$, $J_{B-F(1a)} = 6$. ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, CDCl_3): δ 146.5 (дд, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 249$, $^2J_{\text{CF}} = 10$), 145.5 (ддт, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 255$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $J_{\text{CF}} = 4$), 144.8 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 258$), 142.6 (дтт, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 141.9 (дддд, C-3 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $^3J_{\text{CF}} = 3$), 141.2 (дддд, C-3 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 256$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, $^3J_{\text{CF}} = 4$), 137.9 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 253.5$), 118.2 (ктд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 289$, $^2J_{\text{CF}} = 35$, $^3J_{\text{CF}} = 1.5$), 117.7 (дм, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 24$), 111.6 (ткд, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 270$, $^2J_{\text{CF}} = 37$, $^2J_{\text{CF}} = 32.5$), 109.7 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 22$, $^3J_{\text{CF}} = 10$), 108.7 (дт, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 23$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 91.9 (дт, C-9a, $^1J_{\text{CF}} = 198$, $^2J_{\text{CF}} = 30$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{HF}_{15}$ 465.9833; найдено 465.9838. Элем. анализ: вычислено для $\text{C}_{15}\text{HF}_{15}$: C, 38.65; H, 0.22; F, 61.13%; найдено: C, 39.07; H, 0.29; F, 60.95%.

Перфтор-9-этилфлуорен (**127**)



Спектр ЯМР ^{19}F совпадает с приведенным в работе [30]. ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, CDCl_3): δ 145.7 (дд, C-1,8, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 13$), 144.4 (дм, C-3,6, $^1J_{\text{CF}} = 260$), ~142.0 (дм, C-4,5), 141.8 (ддд, C-2,7, $^1J_{\text{CF}} = 260.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 119.0 (м, C-4a,4b), 118.1 (дд, C-8a,9a, $^2J_{\text{CF}} = 20$, $^2J_{\text{CF}} = 13$), 117.9 (ктд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 287$, $^2J_{\text{CF}} = 34$, $^3J_{\text{CF}} = 3$), 112.1 (ткд, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 269$, $^2J_{\text{CF}} = 36$, $^2J_{\text{CF}} = 28$), 98.1 (дт, C-9, $^1J_{\text{CF}} = 214$, $^2J_{\text{CF}} = 26$).

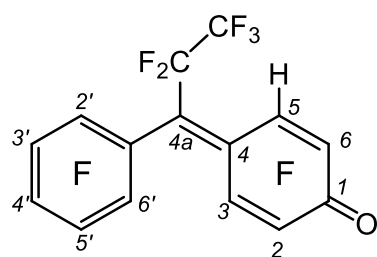
1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)пентафторпропан-1-ол (**174**)



Бесцветная жидкость. ИК (пленка): ν 3610 (ОН), 3099 (C–H), 1650, 1529, 1495, 1360, 1329, 1223, 1192, 1130, 1074, 999, 816 cm^{-1} ; ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.46 (м, 1H, H-6), 3.92 (м, 1H, OH); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 85.2 (м, 3F, CF_3), 43.8 (дт, 1F_A, CF_2) и 42.8 (тд, 1F_B, CF_2), 27.3

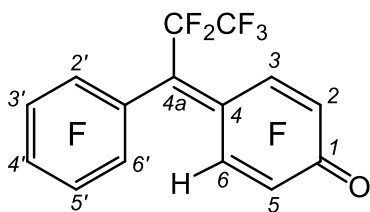
(м, 2F, F-2',6'), 24.9 (м, 1F, F-2), 23.9 (ддд, 1F, F-5), 11.0 (тт, 1F, F-4'), 9.5 (дддд, 1F, F-4), 7.9 (дд, 1F, F-3), 1.4 (м, 2F, F-3',5'); $J_{A,B} = 275$, $J_{2',4'} = J_{4',6'} = 5$, $J_{3',4'} = J_{4',5'} = 21$, $J_{2,3} = 21$, $J_{2,4} = 8$, $J_{2,5} = 11$, $J_{3,4} = 20$, $J_{4,5} = 21$, $J_{H(6)-F(4)} = 6$, $J_{H(6)-F(5)} = 11$, $J_{A,F(2',6')} = 24$, $J_{B,F(2',6')} = 29$, $J_{A,F(2)} = 28$, $J_{B,F(2)} = 10$. **ЯМР ^{13}C** (100.6 МГц, CDCl_3): δ 146.4 (дддд, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 248$, $^2J_{\text{CF}} = 10$, $J_{\text{CF}} = 4$, $J_{\text{CF}} = 2$), 145.7 (ддд, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $J_{\text{CF}} = 3.5$), 145.1 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 254$), 141.9 (дтт, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 141.2 (дддд, C-3 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $^3J_{\text{CF}} = 3.5$), 141.1 (дддд, C-3 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 254$, $^2J_{\text{CF}} = 17$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $^3J_{\text{CF}} = 4$), 138.0 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 253$), 121.3 (м, C-1), 118.7 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 289$, $^2J_{\text{CF}} = 35.5$), 113.4 (тк, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 270$, $^2J_{\text{CF}} = 35$), 112.4 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}} \sim 11$), 110.0 (д, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 22$), 76.4 (т, C-1a, $^2J_{\text{CF}} = 27.5$). **Масс-спектр (HRMS)**, m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{OF}_{14}$ 463.9877; найдено 463.9882. **Элем. анализ**: вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{OF}_{14}$: C, 38.82; H, 0.43; F, 57.30%; найдено: C, 38.84; H, 0.41; F, 57.16%.

(E)-2,3,6-трифтор-4-[1-(перфторфенил)пентафторпропилиден]-циклогекса-2,5-диен-1-он (E-175)



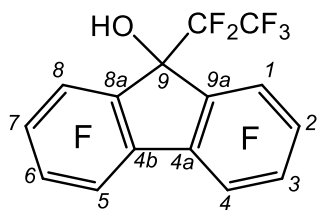
Желтые кристаллы; Т.пл. 91.7–92.7 °C (CH_2Cl_2 -гексан). **ИК** (KBr); ν 3142 (C-H), 1686, 1657, 1628, 1524, 1502, 1367, 1325, 1311, 1219, 1171, 1138, 1078, 1007, 989, 953, 754 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (400.1 МГц, CDCl_3): δ 7.30 (дд, H-5); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 79.8 (м, 3F, CF_3), 55.7 (м, 2F, CF_2), 42.4 (дд, 1F, F-6), 32.3 (дд, 1F, F-3), 24.7 (м, 2F, F-2',6'), 18.6 (м, 1F, F-2), 13.7 (т, 1F, F-4'), 1.9 (м, 2F, F-3',5'); $J_{2,3} = 7$, $J_{2,6} = 3$, $J_{H(5)-F(3)} = 7$, $J_{H(5)-F(6)} = 11$, $J_{4',3'} = J_{4',5'} = 21$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 170.2 (ддд, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 27$, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$, $^3J_{\text{CF}} = 6$), 153.1 (дм, C-6, $^1J_{\text{CF}} = 276.5$), 149.4 (дд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 280$, $^2J_{\text{CF}} = 14$), 144.1 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 251.5$), 142.7 (дтт, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 142.5 (ддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 274$, $^2J_{\text{CF}} = 11$, $^4J_{\text{CF}} = 8.5$), 137.6 (ддд, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 254$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$), 132.5 (дд, C-4, $^2J_{\text{CF}} = 10$, $^3J_{\text{CF}} = 10$), 125.8 (тт, C-4a, $^2J_{\text{CF}} = 25$, $^3J_{\text{CF}} = 12$), 118.2 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 288$, $^2J_{\text{CF}} = 37$), 111.6 (тк, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 40$), 109.8 (д, C-5, $^2J_{\text{CF}} = 25$), 106.9 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 19$). **Масс-спектр (HRMS)**, m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{HOF}_{13}$ 443.9816; найдено 443.9816. **Элем. анализ**: вычислено для $\text{C}_{15}\text{HOF}_{13}$: C, 40.56; H, 0.23; F, 55.61%; найдено: C, 40.62; H, 0.31; F, 55.61%.

(Z)-2,3,6-трифтор-4-[1-(перфторфенил)пентафторпропилиден]-циклогекса-2,5-диен-1-он (Z-175)



В смеси с изомером E-175 (E:Z = 96:4). **ЯМР ^1H** (400.1 МГц, CDCl_3): δ 6.30 (дд, H-5); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 81.4 (дм, 3F, CF_3), 58.1 (д, 2F, CF_2), 42.2 (дм, 1F, F-5), 38.2 (ткт, 1F, F-3), 26.0 (м, 2F, F-2',6'), 19.4 (м, 1F, F-2), 15.4 (тт, 1F, F-4'), 3.6 (м, 2F, F-3',5'); $J_{F(3)-\text{CF}_2} = 66$, $J_{F(3)-\text{CF}_3} = 25$, $J_{2,3} = 6$, $J_{H(6)-F(3)} = 6$, $J_{H(6)-F(5)} = 10$, $J_{4',3'} = J_{4',5'} = 21$, $J_{4',2'} = J_{4',6'} = 3.5$.

Перфтор-9-этилфлуорен-9-ол (129)



Спектр ЯМР ^{19}F совпадает с приведенным в работе [30]. ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3): δ 3.58 (м, 1H, OH); ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3): δ 145.2 (дд, C-1,8, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$), 143.5 (дм, C-3,6, $^1J_{\text{CF}} = 259$), ~142 (дм, C-4,5), 141.5 (ддд, C-2,7, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^2J_{\text{CF}} = 14$), 121.6 (д, C-8a,9a, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 118.9 (м, C-4a,4b), 118.2 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 288$, $^2J_{\text{CF}} = 35$), 113.4 (тк, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 267$, $^2J_{\text{CF}} = 36$), 83.7 (т, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 26$).

Реакция 1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)гептафторпропана (173) со SbF_5

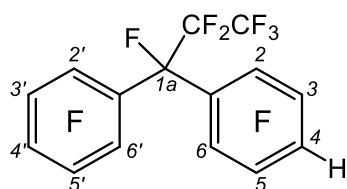
Смесь соединения **173** (0.68 г, 1.46 ммоль) и SbF_5 (1.55 г, 7.15 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 50–55 °С в течение 10 ч, затем обрабатывали по процедуре А (10 мл, 1 ч). Получили 0.56 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 93% (выход 80%) соединения **127** и 6% (выход 5%) соединения **129**.

Взаимодействие перфторпропилбензола (126) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (148) в среде SbF_5

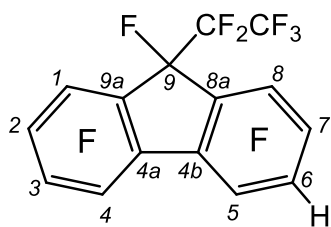
1. К смеси пропилбензола **126** (1.46 г, 4.35 ммоль) и SbF_5 (4.70 г, 21.68 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.65 г, 4.33 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 24 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре А (6 мл, 1 ч). Экстракт содержал соединения **126**, **148**, **176**, **177**, **194**, **178a**, **178b** и **179** в молярном соотношении 21:8:3:33:5:9:15:6 (ЯМР ^{19}F). После удаления растворителя и исходных соединений **126** и **148** получили 1.58 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 6% (выход 4.5%) соединения **176**, 50% (выход 42.5%) соединения **177**, 6% (выход 5%) соединения **194**, 27% (выход 19.5%) соединения **178** и 7% (выход 5%) соединения **179**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.60 г соединения **177** (выход 32%), 0.05 г соединения **179**, 0.12 г смеси соединений **177** и **178a** (57:43), 0.09 г соединения **178b**.
2. К смеси пропилбензола **126** (1.64 г, 4.88 ммоль) и SbF_5 (5.28 г, 24.35 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.73 г, 4.87 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 23 °С в течение 45 ч, затем обрабатывали по процедуре А (7 мл, 1 ч). Экстракт содержал соединения **126**, **148**, **177**, **194**, **178a**, **178b** и **179** в молярном соотношении 19:6:37:6:9:15:7 (ЯМР ^{19}F). После удаления растворителя и исходных соединений **126** и **148** получили 1.91 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 47% (выход 43%) соединения **177**, 4% (выход 3.5%) соединения **194**, 31% (выход 25%) соединения **178** и 9% (выход 7%) соединения **179**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.60 г соединения **177** (выход 29%).

3. К смеси пропилбензола **126** (1.82 г, 5.42 ммоль), C_6F_6 (1.5 мл) и SbF_5 (3.52 г, 16.24 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.81 г, 5.40 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 22 °С в течение 3 ч, затем обрабатывали по процедуре А (6 мл, 1 ч). Экстракт содержал соединения **126**, **148**, **176**, **177** и **180** в соотношении 39:12:26:13:10 (ЯМР ^{19}F). После удаления растворителя C_6F_6 , и исходных соединений получили 1.59 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 48% (выход 30%) соединения **176**, 23% (выход 16%) соединения **177**, и 21% (выход 11%) соединения **180**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.38 г соединения **176** (выход 15%) и 0.23 г соединения **180**.
4. К смеси пропилбензола **126** (1.99 г, 5.92 ммоль), C_6F_6 (1.5 мл) и SbF_5 (3.85 г, 17.76 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (1.33 г, 8.87 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 22 °С в течение 48 ч, затем обрабатывали по процедуре А (5.0 мл, 1 ч). Получили 2.51 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 3% (выход 3%) соединения **176**, 22% (выход 22%) соединения **177**, 25% (выход 18.5%) соединения **180**, 5% (выход 4%) соединения **181**, 16% (выход 9.5%) соединения **182**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.33 г соединения **177**, 0.38 г соединения **180** (выход 11%), 0.08 г смеси соединений **180** и **181** (19:81), и 0.18 г соединения **182** (выход 4.5%).

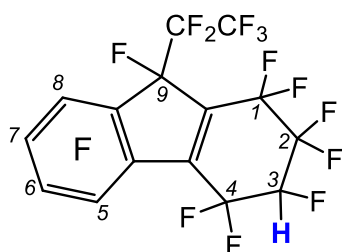
1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)1-(пентафторфенил)гексафторпропан (**176**)



Белые кристаллы; Т.пл. 75.0–76.0 °С (CH_2Cl_2 -гексан). ЯМР 1H (300.1 МГц, $CDCl_3$): δ 7.24 (м, H-4); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $CDCl_3$): δ 83.7 (дм, 3F, CF_3), 41.5 (м, 2F, CF_2), 26.4 (м, 2F, F-2',6'), 25.4 (м, 2F, F-2,6), 25.3 (м, 2F, F-3,5), 13.5 (тт, 1F, F-4'), 2.1 (м, 2F, F-3',5'), –0.8 (м, 1F, F-1a); $J_{4,2'} = J_{4,6'} = 5$, $J_{4,3'} = J_{4,5'} = 21$, $J_{CF_3,F(1a)} = 15$. ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, $CDCl_3$): δ 146.3 (дм, C-3,5, $^1J_{CF} = 254$), 144.7 (дм, C-2',6', $^1J_{CF} = 261$), 144.1 (дд, C-2,6, $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 18$), 142.6 (дтт, C-4', $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 13$, $^3J_{CF} = 5$), 137.9 (дм, C-3',5', $^1J_{CF} = 253$), 118.4 (кт, CF_3 , $^1J_{CF} = 289$, $^2J_{CF} = 35$), 113.9 (дт, C-1, $^2J_{CF} = 22$, $^2J_{CF} = 11$), 111.4 (ткд, CF_2 , $^1J_{CF} = 271$, $^2J_{CF} = 37$, $^2J_{CF} = 33$), ~109 (м, C-1'), 108.8 (т, C-4, $^2J_{CF} = 22$), 92.6 (дт, C-1a, $^1J_{CF} = 200$, $^2J_{CF} = 31.5$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $C_{15}HF_{15}$ 465.9833; найдено 465.9837. Элем. анализ: вычислено для $C_{15}HF_{15}$: C, 38.65; H, 0.22; F, 61.13%; найдено: C, 38.68; H, 0.20; F, 60.92%.

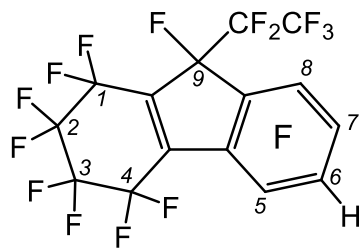
1,2,3,4,5,7,8,9-Октафтор-9-(пентафторэтил)флуорен (177)


Белые кристаллы; Т.пл. 46.5–47.7 °С (CH₂Cl₂–гексан). **ЯМР ¹H** (300.1 МГц, CDCl₃): δ 7.19 (ддд, H-6); **ЯМР ¹⁹F** (282.4 МГц, CDCl₃): δ 81.2 (м, 3F, CF₃), 53.8 (дм, 1F, F-5), 43.3 (м, 2F, CF₂), 34.0 (дм, 1F, F-7), 29.3 (дддд, 1F, F-4), 27.6 (м, 1F, F-1), 23.5 (м, 1F, F-8), 15.9 (ддд, 1F, F-3), 10.6 (ддд, 1F, F-2), –19.3 (м, 1F, F-9); $J_{1,2} = 20$, $J_{1,3} = 8$, $J_{1,4} = 15.5$, $J_{2,3} = 19$, $J_{2,4} = 5$, $J_{3,4} = 20$, $J_{4,5} = 80$, $J_{7,8} = 21$, $J_{H(6)-F(5)} = 9$, $J_{H(6)-F(7)} = 9$, $J_{H(6)-F(8)} = 6$. **ЯМР ¹³C** (100.6 МГц, CDCl₃): δ 151.7 (ддд, C-7, $^1J_{CF} = 258$, $^2J_{CF} \sim 11$, $^3J_{CF} \sim 11$), 151.6 (дд, C-5, $^1J_{CF} = 258$, $^3J_{CF} \sim 11$), 145.7 (дд, C-1 или C-8, $^1J_{CF} = 262$, $^2J_{CF} = 12.5$), 145.4 (ддд, C-1 или C-8, $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 15.5$, $J_{CF} = 4$), 144.4 (ддд, C-3, $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 15$, $^2J_{CF} = 15$), 142.3 (дд, C-4, $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 13$), 141.3 (ддд, C-2, $^1J_{CF} = 259$, $^2J_{CF} \sim 15$, $^2J_{CF} \sim 15$), 124.9 (дд, C-8a, $^2J_{CF} \sim 19$, $^2J_{CF} \sim 13$), 119.7 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{CF} \sim 10$), 119.0 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{CF} \sim 19$), 117.9 (дд, C-9a, $^2J_{CF} \sim 19$, $^2J_{CF} \sim 13$), 117.9 (ктд, CF₃, $^1J_{CF} = 287$, $^2J_{CF} = 34$, $^3J_{CF} = 3.5$), 112.2 (ткд, CF₂, $^1J_{CF} = 269$, $^2J_{CF} = 37$, $^2J_{CF} = 28$), 111.0 (дд, C-6, $^2J_{CF} = 27.5$, $^2J_{CF} = 22$), 98.0 (дт, C-9, $^1J_{CF} = 214$, $^2J_{CF} = 26$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для C₁₅HF₁₃ 427.9865; найдено 427.9861. **Элем. анализ**: вычислено для C₁₅HF₁₃: C, 42.08; H, 0.24; F, 57.68%; найдено: C, 42.20; H, 0.29; F, 57.37%.

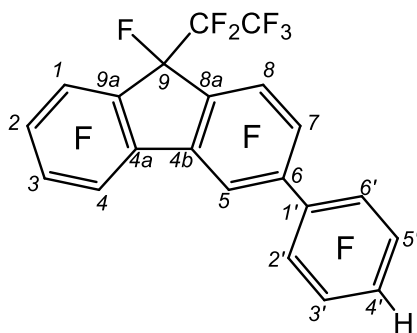
1,1,2,2,3,4,4,5,6,7,8,9-Додекафтор-9-(пентафторэтил)-1,2,3,4-тетрагидро-9H-флуорен (178)


Изомер а. Бесцветная вязкая жидкость. **ЯМР ¹H** (300.1 МГц, CDCl₃): δ 5.17 (дм, H-3); **ЯМР ¹⁹F** (282.4 МГц, CDCl₃): δ 81.4 (м, 3F, CF₃), 61.6 (дм, 1F_A, CF₂-4) и 53.2 (ддм, 1F_B, CF₂-4), 61.0 (дм, 1F_A, CF₂-1) и 35.8 (дм, 1F_B, CF₂-1), 44.1 (м, 2F, CF₂CF₃), 38.8 (дм, 1F_A, CF₂-2) и 31.1 (дм, 1F_B, CF₂-2), 31.4 (м, 1F, F-5), 30.9 (м, 1F, F-8), 17.7 (ддд, 1F, F-6), 16.3 (ддд, 1F, F-7), –25.3 (м, 1F, F-9), –46.9 (дм, 1F, F-3); $J_{A1,B1} = 303$, $J_{A2,B2} = 282$, $J_{A4,B4} = 324$, $J_{H(3)-F(3)} = 47$, $J_{B4,5} = 37$, $J_{5,6} = 21$, $J_{5,7} = 7$, $J_{6,7} = 17$, $J_{6,8} = 9$, $J_{7,8} = 21$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для C₁₅HF₁₇ 503.9801; найдено 503.9808.

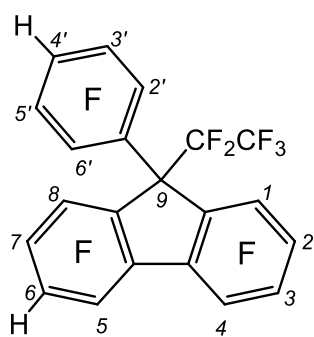
Изомер б. В смеси с соединением **177** (**177** : **178a** = 57:43). **ЯМР ¹H** (300.1 МГц, CDCl₃): δ 5.23 (дм, H-3); **ЯМР ¹⁹F** (282.4 МГц, CDCl₃): δ 81.4 (м, 3F, CF₃), 60.7 (ддм, 1F_A, CF₂-4) и 49.4 (дм, 1F_B, CF₂-4), 59.4 (дм, 1F_A, CF₂-1) и 34.6 (дм, 1F_B, CF₂-1), 44.3 (м, 2F, CF₂CF₃), 32.1 (дддд, 1F, F-5), 31.0 (м, 1F, F-8), 29.6 (дм, 1F_A, CF₂-2) и 28.9 (дм, 1F_B, CF₂-2), 18.1 (ддд, 1F, F-6), 16.6 (ддд, 1F, F-7), –25.4 (м, 1F, F-9), –65.5 (дм, 1F, F-3); $J_{A1,B1} = 299$, $J_{A2,B2} = 260$, $J_{A4,B4} = 305$, $J_{H(3)-F(3)} = 46$, $J_{A4,5} = 34.5$, $J_{B4,5} = 19$, $J_{5,6} = 21$, $J_{5,7} = 7.5$, $J_{5,8} = 15$, $J_{6,7} = 17$, $J_{6,8} = 9$, $J_{7,8} = 19$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для C₁₅HF₁₇ 503.9801; найдено 503.9809.

1,1,2,2,3,3,4,4,5,7,8,9-Додекафтор-9-(пентафторэтил)-1,2,3,4-тетрагидро-9H-флуорен (179)


Бесцветная вязкая жидкость. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.24 (ддд, H-6); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 81.4 (м, 3F, CF_3), 60.0 (дм, 1F_A, CF_2 -1) и 38.4 (дм, 1F_B, CF_2 -1), 54.7 (дддд, 1F, F-5), 52.1 (дм, 1F_A, CF_2 -4) и 44.0 (ддм, 1F_B, CF_2 -4), 44.3 (м, 2F, CF_2CF_3), 39.8 (ддд, 1F, F-7), 36.3 (дм, 1F_{A2}, CF_2 -2 или CF_2 -3) и 21.0 (дм, 1F_{B2}, CF_2 -2 или CF_2 -3), 33.8 (дм, 1F_{A3}, CF_2 -2 или CF_2 -3) и 19.8 (дм, 1F_{B3}, CF_2 -2 или CF_2 -3), 26.8 (м, 1F, F-8), -25.7 (м, 1F, F-9); $J_{\text{A1,B1}} = 300$, $J_{\text{A2,B2}} = 276$, $J_{\text{A3,B3}} = 272$, $J_{\text{A4,B4}} = 310$, $J_{\text{A4,5}} = 18$, $J_{\text{B4,5}} = 39$, $J_{5,7} = 9$, $J_{5,8} = 18$, $J_{7,8} = 21$, $J_{\text{H-F(5)}} = 9$, $J_{\text{H-F(7)}} = 8$, $J_{\text{H-F(8)}} = 6$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 153.8 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 263$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 152.1 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^3J_{\text{CF}} = 9.5$), 145.6 (дд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 265$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$), 141.1 (тм, C-4a, $^2J_{\text{CF}} \sim 30$), 131.7 (м, C-9a), 124.4 (дд, C-8a, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$), 117.5 (ктд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 288$, $^2J_{\text{CF}} = 33.5$, $^3J_{\text{CF}} = 4$), 116.2 (д, C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 18$), 111.4 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 27$, $^2J_{\text{CF}} = 22$), сигналы всех CF_2 фрагментов расположены в области 114.3–105.2 м.д., 98.8 (дт, C-9, $^1J_{\text{CF}} = 217$, $^2J_{\text{CF}} = 25.5$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{HF}_{17}$ 503.9801; найдено 503.9799.

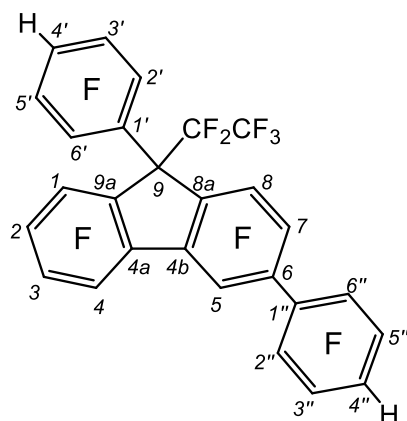
1,2,3,4,5,7,8,9-Октафтор-6-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-(пентафторэтил)флуорен (180)


Белые кристаллы; Т.пл. 82.0–82.8 °С (гексан). **ЯМР ^1H** (400.1 МГц, CDCl_3): δ 7.29 (тт, H-4'); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 81.2 (м, 3F, CF_3), 43.4 (м, 2F, CF_2), 53.8 (ддт, 1F, F-5), 35.8 (дт, 1F, F-7), 30.2 (ддд, 1F, F-4), 28.0 (м, 1F, F-1), 25.5 (м, 1F, F-8), 24.6 (м, 2F, F-3',5'), 23.9 (м, 2F, F-2',6'), 16.6 (ддд, 1F, F-3), 11.6 (дд, 1F, F-2), -19.1 (м, 1F, F-9); $J_{1,2} = 19$, $J_{1,3} = 8$, $J_{1,4} = 18$, $J_{2,3} = 19$, $J_{3,4} = 18$, $J_{4,5} = 85$, $J_{5,8} = 18$, $J_{5,2'} = J_{5,6'} \sim 8$, $J_{7,2'} = J_{7,6'} \sim 8$, $J_{7,8} = 21$, $J_{\text{H(4')-F(3',5')}} = 9.5$, $J_{\text{H(4')-F(2',6')}} = 7.5$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 149.4 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^3J_{\text{CF}} = 4.5$), 149.3 (д, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 261$), 146.0 (дддд, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 249.5$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^3J_{\text{CF}} = 10$, $J_{\text{CF}} = 4$), 145.8 (дд, C-1 или C-8, $^1J_{\text{CF}} \sim 262$, $^2J_{\text{CF}} \sim 12$), 145.3 (дд, C-1 или C-8, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $J_{\text{CF}} = 4$), 144.5 (ддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 259.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 143.8 (дд, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} \sim 252$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$), 142.5 (дд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$), 141.6 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 125.8 (дд, C-8a, $^2J_{\text{CF}} \sim 18$, $^2J_{\text{CF}} \sim 13$), 119.4 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 17$), 119.2 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 22$), 117.9 (дд, C-9a, $^2J_{\text{CF}} \sim 19$, $^2J_{\text{CF}} \sim 14$), 117.9 (ктд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 288$, $^2J_{\text{CF}} = 34$, $^3J_{\text{CF}} = 3$), 112.2 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 19$, $^2J_{\text{CF}} = 19$), 112.1 (ткд, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 269$, $^2J_{\text{CF}} = 37.5$, $^2J_{\text{CF}} = 28$), 108.3 (т, C-4', $^2J_{\text{CF}} = 22.5$), 107.4 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 18$), 98.1 (дт, C-9, $^1J_{\text{CF}} = 215$, $^2J_{\text{CF}} = 26$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{21}\text{HF}_{17}$ 575.9801; найдено 575.9798. **Элем. анализ**: вычислено $\text{C}_{21}\text{HF}_{17}$: С, 43.77; Н, 0.17; F, 56.05%. Найдено: С, 43.85; Н, 0.18; F, 55.93%.

1,2,3,4,5,7,8-Гептафтор-9-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-(пентафторэтил)флуорен (181)


В смеси с соединением **180** (**181** : **180** = 81:19). **ЯМР** ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.17 (ддд, 1H, H-6), 7.18 (тт, 1H, H-4'); **ЯМР** ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.6 (м, 3F, CF_3), 53.6 (м, 2F, CF_2), 53.3 (дддд, 1F, F-5), 32.8 (дм, 1F, F-7), 28.6 (дддд, 1F, F-4), 23.2 (м, 1F, F-1), 19.3 (м, 1F, F-8), 12.8 (ддд, 1F, F-3), 9.8 (ддд, 1F, F-2), 25.5 (м, 2F, F-3',5'); $J_{1,2} = 20$, $J_{1,3} = 6$, $J_{1,4} = 15.5$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 3.5$, $J_{3,4} = 19$, $J_{4,5} = 79$, $J_{5,7} = 4$, $J_{5,8} = 18$, $J_{7,8} = 21$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = 10$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(7)} = 9$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(8)} = 6$, $J_{\text{H}(4')\text{-F}(3',5')} = 9$, $J_{\text{H}(4')\text{-F}(2',6')} = 7$. Масс-спектр (**HRMS**),

m/z : вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_2\text{F}_{16}$ 557.9896; найдено 557.9890.

1,2,3,4,5,7,8-Гептафтор-6,9-бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-(пентафторэтил)флуорен (182)


Белые кристаллы; Т.пл. 126.9–127.5 °С (гексан). **ЯМР** ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.27 (тт, 1H, H-4''), 7.21 (тт, 1H, H-4'); **ЯМР** ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.7 (м, 3F, CF_3), 53.7 (м, 2F, CF_2), 53.4 (ддт, 1F, F-5), 34.5 (дт, 1F, F-7), 29.4 (ддд, 1F, F-4), 29–25 (ушир. сигналы, 4F, F-2',6' и F-3',5'), 24.3 (м, 2F, F-3'',5''), 23.9 (м, 1F, F-1), 23.6 (м, 2F, F-2'',6''), 21.3 (м, 1F, F-8), 13.4 (ддд, 1F, F-3), 10.8 (дд, 1F, F-2); $J_{1,2} = 20$, $J_{1,3} = 5$, $J_{1,4} = 17$, $J_{2,3} = 19$, $J_{3,4} = 19$, $J_{4,5} = 83$, $J_{5,8} = 17$, $J_{5,2''} = J_{5,6''} \sim 8$, $J_{7,2''} = J_{7,6''} \sim 8$, $J_{7,8} = 21$, $J_{\text{H}(4'')\text{-F}(3'',5'')} = 9.5$, $J_{\text{H}(4'')\text{-F}(2'',6'')} = 7.5$, $J_{\text{H}(4')\text{-F}(3',5')} \sim 8$, $J_{\text{H}(4')\text{-F}(2',6')} \sim 8$. **ЯМР** ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3): δ 149.3 (д, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 260$), 148.9 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 146.8 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 250$), 146.0 (дм, C-3'',5'', $^1J_{\text{CF}} = 247$), 144.9 (дд, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 255$, $^2J_{\text{CF}} = 16$), 144.7 (дд, C-1 или C-8, $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 144.5 (дд, C-1 или C-8, $^1J_{\text{CF}} = 256$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$), 143.9 (дд, C-2'',6'', $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 14$), 143.2 (ддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 142.5 (дд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 141.3 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 130.1 (м) и 122.2 (д, $^2J_{\text{CF}} = 11$) и 120.9 (д, $^2J_{\text{CF}} = 21$) и 120.6 (д, $^2J_{\text{CF}} = 15$) (C-9a, C-8a, C-4a, C-4b), 118.6 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 290$, $^2J_{\text{CF}} = 36.5$), 114.2 (тк, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 276$, $^2J_{\text{CF}} = 35.5$), 112.3 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 11.5$), 110.4 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 22$, $^2J_{\text{CF}} = 18$), 108.1 (т, C-4' или C-4'', $^2J_{\text{CF}} = 22.5$), 107.5 (т, C-4' или C-4'', $^2J_{\text{CF}} = 22.5$), 107.8 (т, C-1'', $^2J_{\text{CF}} = 17.5$), 58.5 (т, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 26$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_2\text{F}_{20}$ 705.9832; найдено 705.9829. **Элем. анализ**: вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_2\text{F}_{20}$: C, 45.92; H, 0.29; F, 53.80%. Найдено: C, 45.66; H, 0.40; F, 54.15%.

Реакция 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)гептафторпропана (176) со SbF_5

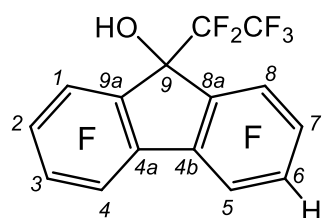
Смесь дифенилпропана **176** (0.50 г, 1.07 ммоль) и SbF_5 (1.21 г, 5.58 ммоль) в тефлоновом контейнере перемешивали при 22 °С в течение 27 ч, затем обрабатывали по процедуре А (4.0 мл,

1 ч). Получили 0.44 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 63% (выход 60.5%) соединения **177**, 3% (выход 3%) соединения **194**, 26% (выход 21%) соединения **178**, и 7% (выход 6%) соединения **179**.

Реакция 1,2,3,4,5,7,8,9-Октафтор-9-(пентафторэтил)флуорена (177) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (148) в среде SbF_5

К смеси флуорена **177** (0.21 г, 0.49 ммоль), C_6F_6 (0.14 мл) и SbF_5 (0.33 г, 1.52 ммоль) в стеклянной колбе медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.073 г, 0.49 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 22 °С в течение 3 ч, затем обрабатывали по процедуре В. Экстракт содержал соединения **177**, **148**, **194** и **181** в соотношении 7:27:55:11 (ЯМР ^{19}F). После удаления растворителя C_6F_6 , и исходных соединений получили 0.16 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 8% соединения **177** (выход 6%), 69% соединения **194** (выход 53%) и 18% соединения **181** (выход 10.5%).

1,2,3,4,5,7,8-Гептафтор-9-(пентафторэтил)флуорен-9-ол (194)



Белые кристаллы; Т.пл. 86.1–87.7 °С (CH_2Cl_2 –гексан). ИК (CCl_4): ν 3579 (ОН), 3084 (С–Н), 1630, 1518, 1495, 1433, 1340, 1292, 1246, 1227, 1213, 1188, 1163, 1134, 1113, 1057, 1009, 953, 858 cm^{-1} ; ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.13 (ддд, 1H, H-6), 3.93 (с, 1H, ОН); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 81.7 (м, 3F, CF_3), 53.4 (дм, 1F, F-5), 43.1 (м, 2F, CF_2), 32.8 (м, 1F, F-7), 28.6 (ддд, 1F, F-4), 23.8 (м, 1F, F-1), 19.5 (м, 1F, F-8), 13.6 (ддд, 1F, F-3), 9.7 (дд, 1F, F-2); $J_{1,2} = 19$, $J_{1,3} = 7$, $J_{1,4} = 16$, $J_{2,3} = 19$, $J_{3,4} = 20$, $J_{4,5} = 82$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = 10$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(7)} = 9$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(8)} = 6$. ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3): δ 151.6 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^3J_{\text{CF}} = 10$), 151.3 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} = 14$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 145.3 (дд, C-1 или C-8, $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 145.0 (дд, C-1 или C-8, $^1J_{\text{CF}} = 256$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 143.5 (ддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 142.1 (дд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 13$), 141.0 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 128.6 (д, C-8a, $^2J_{\text{CF}} = 11$), 121.4 (д, C-9a, $^2J_{\text{CF}} = 13$), 119.5 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 119.0 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} \sim 18$), 118.2 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 288$, $^2J_{\text{CF}} = 35$), 113.5 (тк, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 267$, $^2J_{\text{CF}} = 36$), 109.7 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 27$, $^2J_{\text{CF}} = 22$), 83.6 (т, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 25$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{OF}_{12}$ 425.9909; найдено 425.9904. Элем. анализ: вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{OF}_{12}$: С, 42.28; Н, 0.47; F, 53.50%. Найдено С, 42.06; Н, 0.39; F, 53.63%.

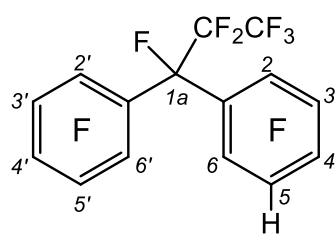
Взаимодействие перфторпропилбензола (126) с 1,2,3,5-тетрафторбензолом (147) в среде SbF_5

1. К смеси пропилбензола **126** (1.00 г, 2.98 ммоль) и SbF_5 (3.23 г, 14.90 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.45 г, 3.00 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 23 °С в течение 17 ч, затем обрабатывали по процедуре А (7.5 мл, 1 ч). Получили 1.03 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 86% (выход 64%)

соединения **183** и 7% (выход 5%) соединения **184**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) выделили 0.76 г соединения **183** (выход 55%).

2. К смеси пропилбензола **126** (1.00 г, 2.98 ммоль) и SbF_5 (3.21 г, 14.81 ммоль) в стеклянной колбе медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.45 г, 3.00 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 23 °С в течение 17 ч, затем обрабатывали по процедуре В. Получили 1.18 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 5% (выход 4%) соединения **183**, 79% (выход 67.5%) соединения **184**, 10% (выход 8.5%) изомеров *E*-**185** и *Z*-**185** (47:53). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4 , затем CHCl_3) выделили 0.66 г соединения **184** (выход 48%) и 0.06 г смеси изомеров *E*-**185** и *Z*-**185** (47:53).
3. К смеси пропилбензола **126** (1.68 г, 5.00 ммоль) и SbF_5 (5.13 г, 23.66 ммоль) в стеклянной ампуле медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.75 г, 5.00 ммоль), при 0 °С. Полученную смесь нагревали при 50–55 °С в течение 32 ч, затем обрабатывали по процедуре В. Получили 2.23 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 23% (выход 22%) соединения **183**, 72% (выход 69%) соединения **184**, 5% (выход 4.5%) изомеров *E*-**185** и *Z*-**185** (47:53).

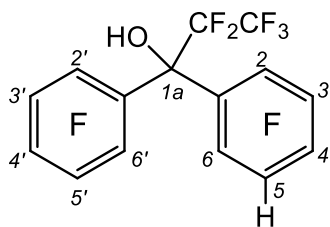
1-(2,3,4,6-Тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)гексафторпропан (**183**)



Бесцветная вязкая жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 6.85 (ддд, H-5); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.8 (дм, 3F, CF_3), 41.5 (ттд, 2F, CF_2), 52.5 (м, 1F, F-6), 35.7 (дддд, 1F, F-4), 34.3 (м, 1F, F-2), 26.2 (м, 2F, F-2',6'), 13.2 (тт, 1F, F-4'), 1.9 (м, 2F, F-3',5'), -0.3 (дддд, 1F, F-3), -0.5 (м, 1F, F-1a); $J_{4',2'} = J_{4',6'} = 5$, $J_{4',3'} = J_{4',5'} = 21$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 10$, $J_{3,4} = 22$, $J_{3,6} = 10$, $J_{4,6} = 5$,

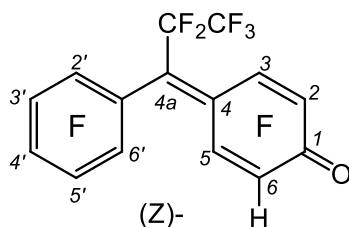
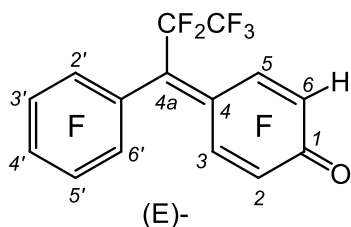
$J_{\text{H}(5)\text{-F}(3)} = 6$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(4)} = 10$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(6)} = 11$, $J_{\text{CF}_2\text{F}(2',6')} = 21$, $J_{\text{CF}_3\text{F}(1a)} = 15$, $J_{\text{CF}_2\text{F}(2)} = 21$, $J_{\text{CF}_2\text{F}(6)} = 21$, $J_{\text{CF}_2\text{F}(1a)} = 8$. ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, CDCl_3): δ 154.2 (дм, C-6, $^1J_{\text{CF}} = 256$), 152.1 (дддд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 257.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$, $^3J_{\text{CF}} = 5.5$), 149.5 (дм, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 260$), 144.8 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 260$), 142.5 (дтт, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 137.9 (ддд, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 253$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$), 137.6 (дддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $J_{\text{CF}} = 5$), 118.5 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 289$, $^2J_{\text{CF}} = 35$), 111.4 (ткд, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 270.5$, $^2J_{\text{CF}} = 37$, $^2J_{\text{CF}} = 33$), 109.4 (м, C-1 или C-1'), 108.8 (м, C-1 или C-1'), 102.2 (ддд, C-5, $^2J_{\text{CF}} = 29.5$, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$, $^3J_{\text{CF}} = 3$), 92.4 (дт, C-1a, $^1J_{\text{CF}} = 199$, $^2J_{\text{CF}} = 31.5$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{HF}_{15}$ 465.9833; найдено 465.9838. Элем. анализ: вычислено $\text{C}_{15}\text{HF}_{15}$: C, 38.65; H, 0.22; F, 61.13%; найдено: C, 38.77; H, 0.27; F, 61.04%.

1-(2,3,4,6-Тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)пентафторпропан-1-ол (184)



Бесцветная вязкая жидкость. **ИК** (в тонком слое): ν 3622 (OH), 3097 (C–H), 1649, 1527, 1520, 1498, 1458, 1325, 1223, 1198, 1220, 1068, 997, 843 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (400.1 МГц, CDCl_3): δ 6.85 (ддд, 1H, H-5), 4.42 (м, 1H, OH); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 86.1 (м, 3F, CF_3), 45.3 (тт, 2F, CF_2), 49.7 (м, 1F, F-6), 34.0 (дддд, 1F, F-4), 32.9 (м, 1F, F-2), 25.0 (м, 2F, F-2',6'), 11.3 (тт, 1F, F-4'), 1.5 (м, 2F, F-3',5'), -0.2 (дддд, 1F, F-3); $J_{4',2'} = J_{4',6'} = 5$, $J_{4',3'} = J_{4',5'} = 21$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 10$, $J_{3,4} = 22$, $J_{3,6} = 10$, $J_{4,6} = 5$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(3)} = 6$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(4)} = 9.5$, $J_{\text{H}(5)\text{-F}(6)} = 12.5$, $J_{\text{CF}_2\text{F}(2',6')} = 22$, $J_{\text{CF}_2\text{F}(2)} = 22$, $J_{\text{CF}_2\text{F}(6)} = 22$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 154.6 (дддд, C-6, $^1J_{\text{CF}} = 249.5$, $^3J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 7$, $J_{\text{CF}} = 4$), 151.4 (дддд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 256$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$, $^3J_{\text{CF}} = 6$), 149.6 (дддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 255$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 9$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 145.0 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 253$), 141.8 (дтт, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 258.5$, $^2J_{\text{CF}} = 8$, $^3J_{\text{CF}} = 5.5$), 137.9 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 254$), 137.7 (дддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 251.5$, $^2J_{\text{CF}} = 17$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^4J_{\text{CF}} = 5$), 119.1 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 289$, $^2J_{\text{CF}} = 35$), 113.4 (тк, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 268.5$, $^2J_{\text{CF}} = 35.5$), 113.0 (м, C-1 или C-1'), 112.0 (м, C-1 или C-1'), 102.1 (ддд, C-5, $^2J_{\text{CF}} = 31$, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$, $J_{\text{CF}} = 3.5$), 77.6 (т, C-1a, $^2J_{\text{CF}} = 29$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{OF}_{14}$ 463.9877; найдено 463.9871. **Элем. анализ**: вычислено $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{OF}_{14}$: C, 38.82; H, 0.43; F, 57.30%; найдено: C, 39.08; H, 0.49; F, 57.15%.

2,3,5-Трифтор-4-[1-(пентафторфенил)пентафторпропилиден]циклогекса-2,5-диен-1-оны (185)



Выделены в виде смеси (*E*-) и (*Z*-) изомеров в соотношении 47:53 (по данным ЯМР ^1H , ^{19}F). Желтые кристаллы; Т.пл. 59.8–60.8 °C (сублим. при 85–90 °C, 1–2 mmHg). ГХ-МС: единственный пик

$M=444$ (содержание 99.77%). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{HOF}_{13}$ 443.9814, найдено 443.9806. **Элем. анализ**: Вычислено для $\text{C}_{15}\text{HOF}_{13}$: C, 40.56; H, 0.23; F, 55.61%. Найдено: C, 40.28; H, 0.20; F, 55.53%. Далее приведены ЯМР-характеристики для каждого из изомеров, полученные из спектров смеси изомеров *E*-185: *Z*-185 = 47:53.

Изомер *E*-185. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 6.31 (дд, H-6); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.1 (д, 3F, CF_3), 67.7 (ткдд, 1F, F-5), 59.1 (д, 2F, CF_2), 28.9 (дд, 1F, F-3), 24.4 (м, 2F, F-2',6'), 17.7 (дд, 1F, F-2), 13.8 (т, 1F, F-4'), 2.0 (м, 2F, F-3',5'); $J_{2,3} = 5$, $J_{3,5} = 4$, $J_{\text{F}(5)\text{-CF}_2} = 68$, $J_{\text{F}(5)\text{-CF}_3} = 29$, $J_{\text{H-F}(2)} = 5$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = 14$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(2)} = 5$, $J_{4',3'} = J_{4',5'} = 21$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 175.8 (ддд, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 19$, $^3J_{\text{CF}} = 19$, $^3J_{\text{CF}} = 6$), 159.4 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 282.5$, $^3J_{\text{CF}} = 7$), 148.1 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 276$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $J_{\text{CF}} = 13$), 143.8 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 251$), 142.7 (дтт, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 141.4 (дд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 276$, $^2J_{\text{CF}} = 11$),

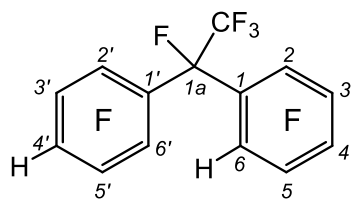
137.5 (дм, C-3',5', $^1J_{CF} = 255$), 129.5 (дд, C-4, $^2J_{CF} = 16$, $^2J_{CF} = 16$), 126.9 (м, C-4а), 118.3 (кт, CF₃, $^1J_{CF} = 289$, $^2J_{CF} = 36$), 111.8 (д, C-6, $^2J_{CF} = 21$), 111.6 (тк, CF₂, $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 40$), 107.3 (м, C-1').

Изомер Z-185. ЯМР 1H (300.1 МГц, CDCl₃): δ 6.16 (дд); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl₃): δ 82.8 (д, 3F, CF₃), 62.1 (дд, 1F, F-5), 58.6 (д, 2F, CF₂), 34.5 (ткт, 1F, F-3), 24.2 (м, 2F, F-2',6'), 18.3 (дд, 1F, F-2), 13.5 (т, 1F, F-4'), 1.9 (м, 2F, F-3',5'); $J_{2,3} = 4$, $J_{3,5} = 4$, $J_{F(3)-CF_2} = 68$, $J_{F(3)-CF_3} = 28.5$, $J_{H(6)-F(2)} = 5$, $J_{H(6)-F(5)} = 15$, $J_{4',3'} = J_{4,5'} = 21$. ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, CDCl₃): δ 175.8 (ддд, C-1, $^2J_{CF} = 19$, $^3J_{CF} = 19$, $^3J_{CF} = 6$), 160.8 (дд, C-5, $^1J_{CF} = 281$, $^3J_{CF} = 10.5$), 146.8 (ддд, C-2, $^1J_{CF} = 278.5$, $^2J_{CF} = 16.5$, $^3J_{CF} = 10$), 143.8 (дм, C-2',6', $^1J_{CF} = 251$), 142.6 (дтт, C-4', $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 13$, $^3J_{CF} = 5$), 142.2 (дд, C-3, $^1J_{CF} = 276.5$, $^2J_{CF} = 12$), 137.5 (дм, C-3',5', $^1J_{CF} = 255$), 129.5 (дд, C-4, $^2J_{CF} = 16$, $^2J_{CF} = 16$), 126.9 (м, C-4а), 118.3 (кт, CF₃, $^1J_{CF} = 289$, $^2J_{CF} = 36$), 111.6 (тк, CF₂, $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 40$), 111.4 (д, C-6, $^2J_{CF} = 20$), 107.8 (м, C-1').

3.6 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторэтил)бензола (195) с тетрафторбензолами в среде SbF₅

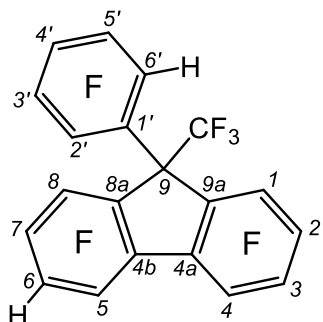
Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторэтил)бензола (195) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146) в среде SbF₅

1. К смеси этилбензола **195** (1.10 г, 4.10 ммоль) и SbF₅ (2.67 г, 12.32 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.62 г, 4.13 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 23 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре А (7.5 мл, 1 ч). Получили 1.60 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 82% (выход 80%) соединения **196**, 3% (выход 3%) соединения **155**, и 4.5% (выход 3.5%) соединения **197**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) с последующей возгонкой (75–80 °С, 1–2 mmHg) выделили 0.82 г соединения **196** (выход 50%).
2. К смеси этилбензола **195** (1.02 г, 3.81 ммоль) и SbF₅ (4.13 г, 19.05 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.58 г, 3.87 ммоль), затем нагревали при 50 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре А (7.0 мл, 0.5 ч). Получили 1.42 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 79% (выход 78%) соединения **155**, 8% (выход 8%) соединения **198** и 6% (выход 4.5%) соединения **197**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.64 г (выход 44%) соединения **155**, 0.02 г соединения **198** и 0.04 г соединения **197**.

1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)тетрафторэтан (196)


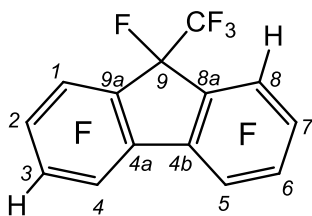
Бесцветная жидкость. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.36 (ддд, 1H, H-6), 7.24 (тт, 1H, H-4'). **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.7 (м, 3F, CF_3), 25.15 (м, 4F, F-2',3',5',6'), 25.0 (дт, 1F, F-5), 24.3 (м, 1F, F-2), 11.7 (ттд, 1F, F-4), 9.1 (т, 1F, F-3), 6.0 (м, 1F, F-1a); $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 7$, $J_{2,5} = 10.5$, $J_{3,4} = 20$, $J_{4,5} = 21$, $J_{4,1a} = 2$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(4)} = 7$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(2)} = 7$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = 10$, $J_{\text{H}(4')\text{-F}(2',6')} = J_{\text{H}(4')\text{-F}(3',5')} =$

8. **ЯМР ^{13}C** (100.6 МГц, CDCl_3): δ 146.8 (ддт, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 249$, $^2J_{\text{CF}} = 10$, $J_{\text{CF}} \sim 3$), 146.3 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} \sim 252$), 145.4 (ддт, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 254$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $J_{\text{CF}} \sim 3$), 144.2 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} \sim 259$), 141.9 (дддм, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 259.5$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$, $^3J_{\text{CF}} = 12$), 141.1 (дддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 256$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^3J_{\text{CF}} = 12.5$, $^3J_{\text{CF}} = 3.5$), 121.4 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285.5$, $^2J_{\text{CF}} = 29$), 117.7 (дм, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 24$), 113.4 (м, C-1'), 109.6 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$, $^3J_{\text{CF}} = 9.5$), 108.7 (м, C-4'), 90.6 (дк, C-1a, $^1J_{\text{CF}} = 198$, $^2J_{\text{CF}} = 36.5$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{12}$ 397.9959; найдено 397.9957. Элем. анализ: Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{12}$: C, 42.23; H, 0.51; F, 57.26%; найдено: C, 42.33; H, 0.52; F, 57.07%.

1,2,3,4,5,7,8-Гептафтор-9-(трифторметил)-9-(2,3,4,5-тетрафторфенил)флуорен (197)


Белые кристаллы. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.58 (м, 1H, H-6'), 7.17 (ддд, 1H, H-3); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 94.9 (дд, 3F, CF_3), 53.4 (ддд, 1F, F-5), 32.6 (дм, 1F, F-7), 28.6 (ддд, 1F, F-4), 25.4 (ддд, 1F, F-5'), 24.6 (дддд, 1F, F-2'), 22.1 (дкдд, 1F, F-1), 18.3 (дкдд, 1F, F-8), 12.3 (ддд, 1F, F-3), 9.6 (ддд, 1F, F-2), 9.4 (дддд, 1F, F-4'), 8.8 (дддд, 1F, F-3'); $J_{2',3'} = 19$, $J_{2',4'} = 7$, $J_{2',5'} = 11$, $J_{3',4'} = 21$, $J_{3',5'} = 3$, $J_{4',5'} = 21$, $J_{1,2} = 20$, $J_{1,3} = 5.5$, $J_{1,4} = 16$, $J_{1,\text{CF}_3} = 16.5$, $J_{2,3} = 19$, $J_{2,4} = 3.5$, $J_{3,4} = 20$, $J_{4,5} = 79$, $J_{5,7} = 4$, $J_{5,8} = 17$, $J_{7,8} = 21$, $J_{8,\text{CF}_3} = 17$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(5)} = 9$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(7)} = 9.5$, $J_{\text{H}(6)\text{-F}(8)} = 6$, $J_{\text{H}(6')\text{-F}(3')} = 3$, $J_{\text{H}(6')\text{-F}(4')} = 6$.

ЯМР ^{13}C (100.6 МГц, CDCl_3): δ 151.8 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} = 10$), 151.1 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 146.9 (ддт, C-2' or C-5', $^1J_{\text{CF}} = 249$, $^2J_{\text{CF}} = 10$, $J_{\text{CF}} = 3$), 145.7 (ддд, C-2' or C-5', $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $J_{\text{CF}} = 3.5$), 144.3 (дд, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 255$, $^2J_{\text{CF}} \sim 13$), 144.2 (ддд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 254$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $J_{\text{CF}} = 4$), 143.0 (дддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^3J_{\text{CF}} = 12.5$, $J_{\text{CF}} = 2.5$), 142.3 (дд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), ~ 141 (дм, C-2, C-3', C-4', $^1J_{\text{CF}} \sim 255\text{-}260$), 129.4 (дд, C-8a, $^2J_{\text{CF}} = 11$, $J_{\text{CF}} = 6$), 124.3 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285.5$), 122.3 (д, C-9a, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 121.1 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$), 120.8 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 19$), 116.1 (дд, C-1', $J_{\text{CF}} = 7.5$, $J_{\text{CF}} \sim 5$), 110.9 (д, C-6', $^2J_{\text{CF}} = 23$), 109.0 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 27.5$, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$), 60.0 (к, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 30$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_2\text{F}_{14}$ 507.9928, найдено 507.9924.

1,2,4,5,6,7,9-Гептафтор-9-(трифторметил)флуорен (198)

Бесцветная жидкость. **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.38 (дд, 1H, H-8), 7.17 (ддд, 1H, H-3); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.3 (дд, 3F, CF_3), 52.5 (дддд, 1F, F-4), 33.4 (ддд, 1F, F-5), 32.7 (дм, 1F, F-2), 32.1 (ддд, 1F, F-7), 22.2 (кдддд, 1F, F-1), 9.4 (дддд, 1F, F-6), -14.0 (кдд, 1F, F-9); $J_{1,2} = 21$, $J_{1,4} = 18$, $J_{\text{F}(1)-\text{CF}_3} = 21$, $J_{1,9} = 4$, $J_{2,4} = 5$, $J_{4,5} = 72$, $J_{5,6} = 19.5$, $J_{5,7} = 8.5$, $J_{6,7} = 18.5$, $J_{6,9} = 3.5$, $J_{\text{F}(9)-\text{CF}_3} = 11.5$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(1)} = 6$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(2)} = 10$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(4)} = 8.5$, $J_{\text{H}(8)-\text{F}(6)} = 6$, $J_{\text{H}(8)-\text{F}(7)} = 8$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 151.5 (дд, C-4 или C-7, $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 151.31 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} \sim 11.5$, $^3J_{\text{CF}} \sim 11.5$), 151.27 (дд, C-4 или C-7, $^1J_{\text{CF}} = 257.5$, $^2J_{\text{CF}} \sim 10.5$), 146.0 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 145.3 (ддд, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 258.5$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $J_{\text{CF}} = 4.5$), 143.2 (ддд, C-6, $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} \sim 16$, $^2J_{\text{CF}} \sim 16$), 131.3 (дм, C-8a, $^2J_{\text{CF}} \sim 19$), 124.3 (м, C-9a), 121.8 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285$, $^2J_{\text{CF}} = 34$), 121.3 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$), 120.3 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{\text{CF}} \sim 18$), 111.4 (д, C-8, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$), 110.8 (дд, C-3, $^2J_{\text{CF}} = 27$, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$), 96.1 (дк, C-9, $^1J_{\text{CF}} \sim 205$, $^2J_{\text{CF}} \sim 37$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{10}$ 359.9991, найдено 359.9996.

Реакция 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)тетрафторэтана (196) со SbF_5

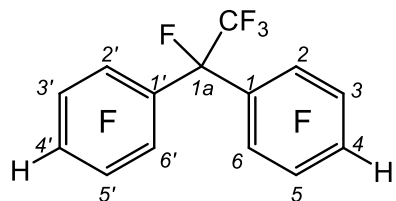
Смесь дифенилэтана **196** (0.51 г, 1.28 ммоль) и SbF_5 (1.44 г, 6.64 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 50 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре А (5.0 мл, 0.5 ч). Получили 0.41 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 88.5% (выход 75%) соединения **155** и 8% (выход 7%) соединения **198**.

Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторэтил)бензола (195) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (148) в среде SbF_5

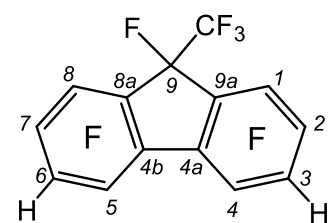
1. К смеси этилбензола **195** (0.95 г, 3.54 ммоль) и SbF_5 (2.27 г, 10.47 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.53 г, 3.53 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 21 °С в течение 3 ч, затем обрабатывали по процедуре А (4.0 мл, 0.5 ч). Получили 1.20 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 48% (выход 41%) соединения **199**, 7% (выход 6.5%) соединения **200**, и 7% (выход 5%) соединения **201**.
2. К смеси этилбензола **195** (0.97 г, 3.62 ммоль) и SbF_5 (2.36 г, 10.89 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (1.09 г, 7.27 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 21 °С в течение 3 ч, затем обрабатывали по процедуре А (4.0 мл, 0.5 ч). Получили 1.46 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом)

49% (выход 50%) соединения **199**, и 14% (выход 11.5%) соединения **201**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан, затем гексан/ CCl_4) выделили 0.59 г (выход 41%) соединения **199** и 0.13 г соединения **201**.

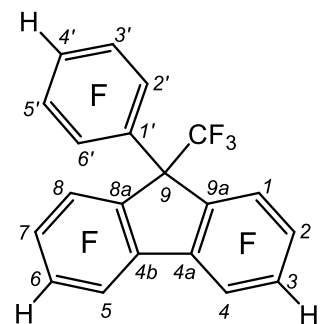
3. К смеси этилбензола **195** (1.22 г, 4.55 ммоль) и SbF_5 (4.93 г, 22.74 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.68 г, 4.53 ммоль) при 0 °C. Полученную смесь перемешивали при 22 °C в течение 30 ч, затем обрабатывали по процедуре **A** (7.0 мл, 0.5 ч). Получили 1.62 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 24.5% (выход 24%) соединения **200**, 23% (выход 20.5%) соединения **202**, 7.5% (выход 6.5%) соединения **203** и 20% (выход 16.5%) соединения **204**.
4. К смеси этилбензола **195** (1.21 г, 4.51 ммоль) и SbF_5 (4.90 г, 22.60 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.68 г, 4.53 ммоль) при 0 °C. Полученную смесь перемешивали при 22 °C в течение 70 ч, затем обрабатывали по процедуре **A** (7.5 мл, 0.5 ч). Получили 1.61 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 26.5% (выход 26%) соединения **200**, 23% (выход 20.5%) соединения **202**, 8% (выход 7%) соединения **203**, и 22% (выход 18%) соединения **204**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.31 г (выход 19%) соединения **200**, 0.29 г (выход 16%) соединения **202**, 0.03 г соединения **203** и 0.12 г соединения **204** (из этого количества получили 0.015 г чистого изомера **204a**).
5. К смеси этилбензола **195** (1.13 г, 4.22 ммоль) и SbF_5 (4.56 г, 21.03 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.63 г, 4.20 ммоль), затем нагревали при 50 °C в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **A** (7.0 мл, 0.5 ч). Получили 1.52 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 36% (выход 36%) соединения **200**, 17.5% (выход 16%) соединения **202**, 4.5% (выход 4%) соединения **203** и 8.5% (выход 7%) соединения **204**.
6. К смеси этилбензола **195** (1.03 г, 3.84 ммоль) и SbF_5 (4.17 г, 19.23 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.58 г, 3.87 ммоль) при 0 °C. Полученную смесь перемешивали при 21 °C в течение 70 ч, затем обрабатывали по процедуре **B**. Получили 1.36 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 43% (выход 42.5%) соединения **200**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан, затем гексан/ CCl_4) выделили 0.55 г (выход 40%) соединения **200**.

1,1-Бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)тетрафторэтан (199)

Белые кристаллы; Т.пл. 66.0–67.0 °С (гексан). **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.24 (тт, 2H, H-4,4'); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.6 (квинт.д, 3F, CF_3), 25.1 (м, 4F, F-3,3',5,5'), 24.2 (м, 4F, F-2,2',6,6'), 4.0 (квинт.к, 1F, F-1a); $J_{1a,2} = J_{1a,2'} = J_{1a,6} = J_{1a,6'} = 26$, $J_{\text{CF}_3-\text{F}(1a)} = 10$, $J_{\text{F}(2)-\text{CF}_3} = J_{\text{F}(2')-\text{CF}_3} = J_{\text{F}(6)-\text{CF}_3} = J_{\text{F}(6')-\text{CF}_3} = 14$, $J_{\text{H}(4)-\text{F}(3,5)} = J_{\text{H}(4')-\text{F}(3',5')} = 9$, $J_{\text{H}(4)-\text{F}(2,6)} = J_{\text{H}(4')-\text{F}(2',6')} = 7.5$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 146.3 (дддд, C-3,5,3',5', $^1J_{\text{CF}} = 250$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^3J_{\text{CF}} = 10$, $J_{\text{CF}} = 4.5$), 144.2 (ддм, C-2,6,2',6', $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$), 121.4 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285.5$, $^2J_{\text{CF}} = 28.5$), 113.8 (дт, C-1,1', $^2J_{\text{CF}} = 22.5$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 108.7 (т, C-4,4', $^2J_{\text{CF}} = 22.5$), 91.0 (дк, C-1a, $^1J_{\text{CF}} = 201$, $^2J_{\text{CF}} = 38$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{12}$ 397.9959, найдено 397.9961. **Элем. анализ**: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{12}$: C, 42.23; H, 0.51; F, 57.26%; найдено: C, 42.31; H, 0.60; F, 57.29%.

1,2,4,5,7,8,9-Гептафтор-9-(трифторметил)флуорен (200)

Белые кристаллы; Т.пл. 106.0–106.5 °С (гексан– CH_2Cl_2). **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.16 (м, 2H, H-3,6); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 85.8 (тд, 3F, CF_3), 52.8 (м, 2F, F-4,5), 32.5 (м, 2F, F-2,7), 21.9 (м, 2F, F-1,8), –19.2 (кт, 1F, F-9); $J_{1,9} = J_{8,9} = 4$, $J_{\text{F}(1)-\text{CF}_3} = J_{\text{F}(8)-\text{CF}_3} = 21$, $J_{\text{F}(9)-\text{CF}_3} = 11.5$. **ЯМР ^{13}C** (150.9 МГц, CDCl_3): δ ~151.5 (дм, C-4,5, $^1J_{\text{CF}} \sim 260$), 151.2 (дддд, C-2,7, $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^3J_{\text{CF}} = 5.5$, $J_{\text{CF}} = 5.5$), 145.2 (дд, C-1,8, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 14$), 124.5 (дд, C-8a,9a, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$), 121.8 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285.5$, $^2J_{\text{CF}} = 33.5$), 120.1 (м, C-4a,4b), 110.7 (м, C-3,6), 97.3 (дк, C-9, $^1J_{\text{CF}} = 210$, $^2J_{\text{CF}} = 37$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{10} [\text{M}]^+$ 359.9991, найдено 359.9982. **Элем. анализ**: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{10}$: C, 46.69; H, 0.56; F, 52.75%; найдено: C, 46.46; H, 0.56; F, 52.88%.

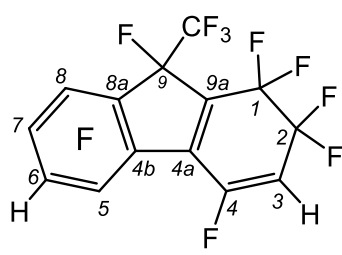
1,2,4,5,7,8-Гексафтор-9-(трифторметил)-9-(2,3,5,6-тетрафторфенил)флуорен (201)

Белые кристаллы; Т.пл. 126.4–127.1 °С (гексан– CH_2Cl_2). **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.16 (м, 1H, H-4'), 7.14 (м, 2H, H-3,6); **ЯМР ^{19}F** (376.5 МГц, CDCl_3): δ 95.3 (ушир. сигнал, 3F, CF_3), 52.4 (м, 2F, F-4,5), 31.1 (м, 2F, F-2,7), ~25.8 (ушир. сигнал, 2F, F-2',6'), ~24.2 (ушир. сигнал, 2F, F-3',5'), 17.5 (м, 2F, F-1,8). **ЯМР ^{13}C** (100.6 МГц, CDCl_3): δ ~151.7 (дм, C-4,5, $^1J_{\text{CF}} \sim 260$), 150.6 (дддд, C-2,7, $^1J_{\text{CF}} = 255.5$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^3J_{\text{CF}} = 6$, $J_{\text{CF}} = 6$), ~146.5 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} \sim 250$), ~144.7 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} \sim 250$), 144.0 (дд, C-1,8, $^1J_{\text{CF}} = 253$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$), 129.8 (д, C-8a,9a, $^2J_{\text{CF}} \sim 12$), 123.8 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 284$), 121.5 (м, C-4a,4b), 112.4 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 12.5$), 108.8 (м, C-3,6), 107.2

(т, C-4', $^2J_{CF} = 22.5$), 58.9 (к, C-9, $^2J_{CF} = 33$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $C_{20}H_3F_{13} [M]^+$ 490.0022, найдено 490.0027. **Элем. анализ**: Вычислено для $C_{20}H_3F_{13}$: C, 49.00; H, 0.62; F, 50.38%. Найдено: C, 48.84; H, 0.54; F, 50.41%.

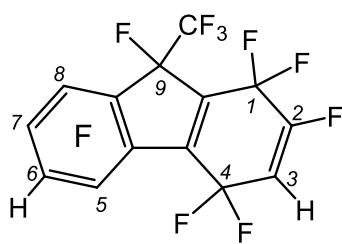
Спектр ЯМР $^{19}F\{^1H\}$ флуорена **201** (564.73 МГц, толуол- d_8 , $-50\text{ }^\circ\text{C}$): δ 17.5 (м, 2F, F-1,8), 23.8, 25.4, 26.2 и 27.7 (система ABCDX₂, 4F, F^{o'}, F^{m'}, F^o, F^m соответственно, $J_{o,m}$ 21, $J_{o',m'}$ 22, $J_{o,m'}$ 11, $J_{o',m}$ 10, $J_{o,o'}$ 6, $J_{o,(A,A')}$ 66 Гц), 32.8 (д, J 22 Гц, 2F, F-2,7), 53.6 (с, 2F, F-4,5), 92.8 и 97.7 (часть системы AA'BXX'Y, 3F, F^B и F^{A,A'} соответственно, $J_{B,A}$ 115, $J_{B,A'}$ 115, $J_{A,A'}$ 98, $J_{A,o}$ 66, $J_{A',o}$ 66, $J_{A,l}$ 44, $J_{A',l}$ 44 Гц). Нумерация атомов фтора приведена на Рисунке 15.

1,1,2,2,4,5,7,8,9-нонафтор-9-трифторметил-1,2-дигидро-9H-флуорен (202)



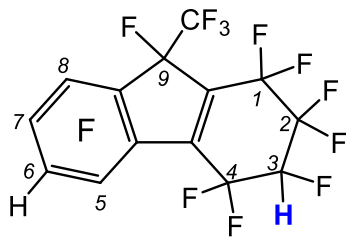
Бесцветная жидкость. **ЯМР 1H** (300.1 МГц, $CDCl_3$): δ 7.15 (ддд, 1H, H-6), 6.04 (м, 1H, H-3); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, $CDCl_3$): δ 86.7 (ддм, 3F, CF₃), 56.8 (дм, 1F, F-4), 55.3 (дддд, 1F, F-5), 54.2 (дм, 1F_A, F-2) и 37.1 (дм, 1F_B, F-2), 50.5 (дм, 1F_A, F-1) и 23.4 (дм, 1F_B, F-1), 37.4 (ддд, 1F, F-7), 24.4 (кдддд, 1F, F-8), -24.7 (м, 1F, F-9); $J_{1A,1B} = 291$, $J_{2A,2B} = 282$, $J_{4,5} = 102$, $J_{5,7} = 7$, $J_{5,8} = 16.5$, $J_{7,8} = 21$, $J_{F(8)-CF_3} = 22$, $J_{8,9} = 3.5$, $J_{F(9)-CF_3} = 12.5$, $J_{H(6)-F(5)} = 9$, $J_{H(6)-F(7)} = 9$, $J_{H(6)-F(8)} = 6$. **ЯМР ^{13}C** (150.9 МГц, $CDCl_3$): δ 154.7 (ддд, C-4, $^1J_{CF} = 273.5$, $^3J_{CF} = 14$, $^3J_{CF} = 14$), 153.2 (ддд, C-7, $^1J_{CF} = 261$, $^2J_{CF} = 14$, $^3J_{CF} = 11$), 151.8 (дд, C-5, $^1J_{CF} = 261$, $^3J_{CF} = 9$), 145.4 (ддд, C-8, $^1J_{CF} = 262$, $^2J_{CF} = 16$, $J_{CF} = 4$), 140.7 (д, C-4a, $^2J_{CF} = 37$), 129.6 (м, C-9a), 125.2 (ддд, C-8a, $^2J_{CF} = 18.5$, $^2J_{CF} = 13$, $J_{CF} = 5$), 121.1 (кд, CF₃, $^1J_{CF} = 286$, $^2J_{CF} = 32$), 117.6 (д, C-4b, $^2J_{CF} = 18$), 113.5 (ддддд, C-1, $^1J_{CF} = 254$, $^1J_{CF} = 249.5$, $^2J_{CF} = 30.5$, $^2J_{CF} = 24$, $J_{CF} = 15.5$), 110.8 (дд, C-6, $^2J_{CF} = 28$, $^2J_{CF} = 22$), 110.7 (дддд, C-2, $^1J_{CF} = 258$, $^1J_{CF} = 251.5$, $^2J_{CF} = 31$, $^2J_{CF} = 25$), 107.6 (дт, C-3, $^2J_{CF} = 36$, $^2J_{CF} = 22$), 97.7 (дк, C-9, $^1J_{CF} = 210$, $^2J_{CF} = 37.5$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $C_{14}H_2F_{12} [M]^+$ 397.9959, найдено 397.9953.

1,1,2,4,4,5,7,8,9-нонафтор-9-трифторметил-1,4-дигидро-9H-флуорен (203)



Бесцветная жидкость. **ЯМР 1H** (300 МГц, $CDCl_3$): δ 7.17 (ддд, 1H, H-6), 6.11 (дт, 1H, H-3); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, $CDCl_3$): δ 86.9 (ддд, 3F, CF₃), 66.3 (м, 2F, F-4), 58.0 (ддк, 1F_A, F-1) и 48.0 (дд, 1F_B, F-1), 53.0 (тддд, 1F, F-5), 37.5 (ддд, 1F, F-7), 37.1 (ддтд, 1F, F-2), 25.4 (кдддд, 1F, F-8), -23.4 (м, 1F, F-9); $J_{1A,1B} = 325$, $J_{1A,CF_3} = 21.5$, $J_{1A,2} = 23$, $J_{1B,2} = 19$, $J_{2,4} = 11.5$, $J_{5,4} = 24.5$, $J_{5,7} = 7$, $J_{5,8} = 17.5$, $J_{7,8} = 21$, $J_{F(8)-CF_3} = 24.5$, $J_{8,9} = 3.5$, $J_{F(9)-CF_3} = 12$, $J_{H(3)-F(4)} = 5$, $J_{H(3)-F(2)} = 11.5$, $J_{H(6)-F(5)} = 8$, $J_{H(6)-F(7)} = 9$, $J_{H(6)-F(8)} = 6$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : Вычислено для $C_{14}H_2F_{12} [M]^+$ 397.9959, найдено 397.9955.

1,1,2,2,3,4,4,5,7,8,9-ундекафтор-9-трифторметил-1,2,3,4-тетрагидро-9H-флуорен (204)



Изомер **a**. Бесцветная жидкость. **ЯМР** ^1H (600.1 МГц, CDCl_3): δ 7.21 (ддд, 1H, H-6), 5.16 (дм, 1H, H-3); **ЯМР** ^{19}F (376.5 МГц, CDCl_3): δ 86.62 (дм, 3F, CF_3), 61.9 (дм, 1F_A, F-4) и 53.2 (ддм, 1F_B, F-4), 61.6 (дм, 1F_A, F-1) и 34.9 (дм, 1F_B, F-1), 53.8 (ддддд, 1F, F-5), 38.9 (дм, 1F_A, F-2) и 31.0 (дм, 1F_B, F-2), 38.6 (ддд, 1F, F-7), 25.3 (кддд, 1F, F-8), -23.8 (м, 1F, F-9), -46.4 (дм, 1F, F-3); $J_{1A,1B} = 300$, $J_{2A,2B} = 282$, $J_{4A,4B} = 320$, $J_{4A,5} = 18$, $J_{4B,5} = 39.5$, $J_{5,7} = 7$, $J_{5,8} = 17$, $J_{7,8} = 21$, $J_{F(8)-\text{CF}_3} = 22$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(3)} = 46.5$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(5)} = 8$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(7)} = 9.5$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(8)} = 5.5$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{14} [\text{M}]^+$ 435.9928, найдено 435.9926.

Изомер **b**. В смеси с изомером **a** (**204a** : **204b** = 58:42). **ЯМР** ^1H (600.1 МГц, CDCl_3): δ 7.21 (ддд, 1H, H-6), 5.23 (дм, 1H, H-3); **ЯМР** ^{19}F (376.5 МГц, CDCl_3): δ 86.57 (дм, 3F, CF_3), 60.5 (дм, 1F_A, F-1) и 33.5 (дм, 1F_B, F-1), 60.1 (ддм, 1F_A, F-4) и 49.4 (дм, 1F_B, F-4), 54.4 (ддддд, 1F, F-5), 39.1 (ддд, 1F, F-7), 29.7 (дм, 1F_A, F-2) и 28.6 (дм, 1F_B, F-2), 25.4 (м, 1F, F-8), -24.1 (м, 1F, F-9), -65.8 (дм, 1F, F-3); $J_{1A,1B} = 298$, $J_{2A,2B} = 258$, $J_{4A,4B} = 305$, $J_{4A,5} = 36.5$, $J_{4B,5} = 18$, $J_{5,7} = 7.5$, $J_{5,8} = 17.5$, $J_{7,8} = 21$, $J_{F(8)-\text{CF}_3} = 22$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(3)} = 45.5$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(5)} = 8.5$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(7)} = 9.5$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(8)} = 5.5$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{14} [\text{M}]^+$ 435.9928, найдено 435.9925.

Реакция 1,1-бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана (199) со SbF_5

Смесь дифенилэтана **199** (0.56 г, 1.41 ммоль) и SbF_5 (1.36 г, 6.27 ммоль) в тефлоновом контейнере перемешивали при 21 °С в течение 70 ч, затем обрабатывали по процедуре **A** (4.0 мл, 0.5 ч). Получили 0.55 г смеси, содержащей (**ЯМР** ^{19}F с количественным стандартом) 30% (выход 32.5%) соединения **200**, 21% (выход 20.5%) соединения **202**, 4.5% (выход 4.5%) соединения **203**, и 13.5% (выход 12%) соединения **204**.

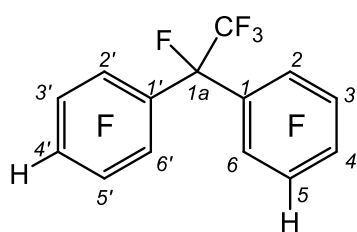
Реакция 1,1,2,2,4,5,7,8,9-нонафтор-9-трифторметил-1,2-дигидро-9H-флуорена (202) и 1,1,2,4,4,5,7,8,9-нонафтор-9-трифторметил-1,4-дигидро-9H-флуорена (203) со SbF_5

Смесь, содержащую 60% дигидрофлуоренов **202** и **203** и 37% тетрагидрофлуоренов **204** (0.39 г, 0.587 ммоль в расчете на дигидрофлуорены) и SbF_5 (2.03 г, 9.36 ммоль) в тефлоновом контейнере перемешивали при 21 °С в течение 71 ч, затем обрабатывали по процедуре **A** (3.0 мл, 0.5 ч). Молярное соотношение соединений **202**, **203** и **204** в исходной смеси 6 : 56 : 38. Получили 0.42 г смеси, содержащей флуорен **200** и соединения **202**, **203**, и **204** в соотношении 15 : 3 : 7 : 75.

Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторэтил)бензола (195) с 1,2,3,5-тетрафторбензолом (147) в среде SbF_5

К смеси этилбензола **195** (1.38 г, 5.15 ммоль) и SbF_5 (5.57 г, 25.69 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **147** (0.81 г, 5.40 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 22 °С в течение 40 ч, затем обрабатывали по процедуре А (7.5 мл, 0.5 ч). Получили 1.91 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 89% (выход 83%) соединения **205**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) с последующей возгонкой (75–90 °С, 1–2 mmHg) выделили 1.56 г соединения **205** (выход 76%).

1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтан (**205**)



Бесцветная жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.23 (тт, 1H, H-4'), 6.86 (дддд, 1H, H-5); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.5 (тддд, 3F, CF_3), 51.1 (м, 1F, F-6), 35.3 (ддддд, 1F, F-4), 33.0 (м, 1F, F-2), 24.9 (м, 2F, F-3',5'), 23.9 (м, 2F, F-2',6'), 4.4 (тддкд, 1F, F-1a), -0.5 (дддд, 1F, F-3); $J_{1a,2'} = J_{1a,6'} = 27$, $J_{1a,2} = 27$, $J_{1a,6} = 23$, $J_{\text{F}(1a)-\text{CF}_3} = 10$, $J_{1a,4} = 3$, $J_{\text{F}(2)-\text{CF}_3} = J_{\text{F}(2')-\text{CF}_3} = J_{\text{F}(6)-\text{CF}_3} = J_{\text{F}(6')-\text{CF}_3} = 14$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 10$, $J_{3,4} = 22$, $J_{3,6} = 10$, $J_{4,6} = 5$, $J_{\text{H}(5)-\text{F}(2)} = 2.5$, $J_{\text{H}(5)-\text{F}(3)} = 6$, $J_{\text{H}(5)-\text{F}(4)} = 9.5$, $J_{\text{H}(5)-\text{F}(6)} = 11$, $J_{\text{H}(4')-\text{F}(2',6')} = 7$, $J_{\text{H}(4')-\text{F}(3',5')} = 9$. ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3): δ 154.4 (дм, C-6, $^1J_{\text{CF}} = 254.5$), 152.1 (дддд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 257.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 149.6 (дм, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 260$), 146.3 (дддд, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 250$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^3J_{\text{CF}} = 10$, $J_{\text{CF}} = 4.5$), 144.2 (ддддд, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $J_{\text{CF}} = 4$, $J_{\text{CF}} = 4$, $J_{\text{CF}} = 4$), 137.6 (дддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $J_{\text{CF}} = 5$), 121.5 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285.5$, $^2J_{\text{CF}} = 28.5$), 114.1 (дт, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 23$, $^2J_{\text{CF}} = 11.5$), 108.7 (м, C-1, в спектре $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ этот сигнал перекрывается интенсивным соседним сигналом C-4', но его можно наблюдать в спектре ^{13}C без подавления взаимодействия на протонах, C-4' становится дублетом триплетов с $^1J_{\text{CH}} = 170$ Гц), 108.5 (т, C-4', $^2J_{\text{CF}} = 22.5$), 102.1 (ддд, C-5, $^2J_{\text{CF}} = 29$, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$, $J_{\text{CF}} = 3.5$), 90.8 (дк, C-1a, $^1J_{\text{CF}} = 200$, $^2J_{\text{CF}} = 38$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{12} [\text{M}]^{+}$ 397.9959, найдено 397.9957. Элем. анализ: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{12}$: C, 42.23; H, 0.51; F, 57.26%; найдено: C, 42.30; H, 0.40; F, 57.00%.

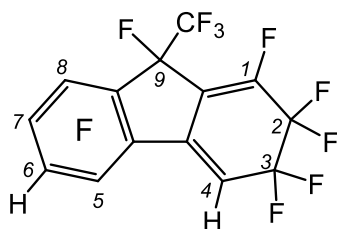
Реакция 1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)тетрафторэтана (**205**) со SbF_5

1. Смесь дифенилэтана **205** (0.81 г, 2.04 ммоль) и SbF_5 (2.20 г, 10.15 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 50 °С в течение 100 ч и обрабатывали по процедуре А (7.0 мл, 0.5 ч). Получили 0.65 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 17.5% (выход 14%) соединения **205**, 17.5% (выход 14%) соединения **208**, 14.5% (выход 11.5%) соединения **209**, 3.5% (выход 3%) соединения **206**, и 5% (выход 4.5%) соединения **207**. Из этой смеси

колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.015 г чистого соединения **208** и 0.05 г чистого соединения **209**, а также и 0.09 г фракций, содержащих оба соединения.

- Смесь дифенилэтана **205** (0.97 г, 2.44 ммоль) и SbF_5 (2.65 г, 12.22 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 70 °С в течение 100 ч и обрабатывали по процедуре **A** (7.5 мл, 0.5 ч). Получили 0.90 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 3.5% (выход 3%) соединения **208**, 3.5% (выход 3%) соединения **209**, 7% (выход 7%) соединения **206**, и 23% (выход 24%) соединения **207**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.03 г соединения **208** и 0.18 г соединения **207** (выход 22%).
- Смесь дифенилэтана **205** (0.85 г, 2.14 ммоль) и SbF_5 (2.32 г, 10.70 ммоль) в никелевом контейнере нагревали при 90 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **A** (7.0 мл, 0.5 ч). Получили 0.885 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 4.5% (выход 4.5%) соединения **208**, 3.5% (выход 3.5%) соединения **209**, 8.5% (выход 10%) соединения **206**, и 22.5% (выход 26.5%) соединения **207**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.05 г соединения **206** (выход 6.5%), 0.18 г соединения **207** (выход 24%) и 0.02 г фракции, содержащей соединения **206** и **218** (**206:218** = 77:23).

1,2,2,3,3,5,7,8,9-нонафтор-9-трифторметил-2,3-дигидро-9H-флуорен (**208**)

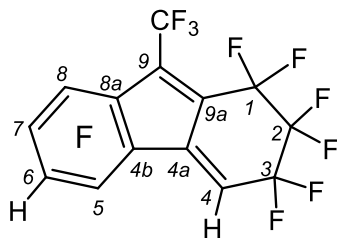


ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.25 (ддд, 1H, H-6), 6.48 (м, 1H, H-4);

ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.5 (ддд, 3F, CF_3), 57.2 (дм, 1F, F-2 или F-3) и 38.9 (м, 1F, F-2 или F-3, $J_{AB} = 287$), 48.6 (ддд, 1F, F-5), 44.1 (дм, 1F, F-2 или F-3, $J_{AB} = 289$) и 22.4 (дм, 1F, F-2 или F-3), 41.8 (м, 1F, F-1), 38.7 (ддд, 1F, F-7), 22.8 (дкддд, 1F, F-8), -1.5 (кд, 1F, F-9); $J_{5,7} = 8$, $J_{5,8} = 19$, $J_{7,8} =$

20, $J_{8,9} = 4$, $J_{\text{F}(8)-\text{CF}_3} = 19$, $J_{\text{F}(1)-\text{CF}_3} = 16$, $J_{\text{F}(9)-\text{CF}_3} = 12$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(5)} = 8$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(7)} = 9$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(8)} = 5$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{F}_{12} [\text{M}]^+$ 397.9959, найдено 397.9956.

1,1,2,2,3,3,5,7,8-нонафтор-9-трифторметил-2,3-дигидро-1H-флуорен (**209**)



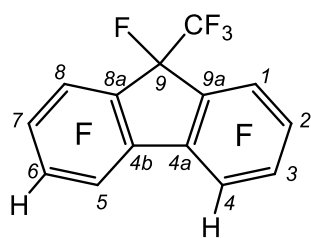
Бесцветная жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.12 (ддд, 1H, H-6),

7.17 (м, 1H, H-4); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 100.8 (дт, 3F, CF_3), 54.7 (ушир. сигнал, 2F, F-1), 52.9 (ушир. сигнал, 2F, F-3), 47.3 (ддд, 1F, F-5), 37.2 (ддд, 1F, F-7), 26.8 (ушир. сигнал, 2F, F-2), 23.4 (кддд, 1F, F-8); $J_{5,7} =$

8, $J_{5,8} = 17$, $J_{7,8} = 20$, $J_{\text{F}(8)-\text{CF}_3} = 24.5$, $J_{\text{F}(1)-\text{CF}_3} = 16$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(5)} = 9$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(7)} = 9$, $J_{\text{H}(6)-\text{F}(8)} = 5.5$. ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3): δ 154.4 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 256.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 153.0 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 258.5$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^3J_{\text{CF}} = 12$), 142.3 (ддд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 261.5$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $J_{\text{CF}} = 2.5$), 139.2 (м, C-4a),

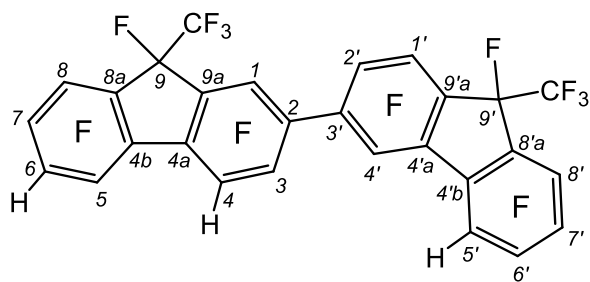
134.4 (к, C-9, $^2J_{CF} = 41$), 128.8 (т, C-9a, $^2J_{CF} = 25$), 126.1 (тд, C-4, $^2J_{CF} = 28$, $J_{CF} = 8.5$), 125.7 (м, C-8a), 119.5 (к, CF₃, $^1J_{CF} = 272$), 114.2 (д, C-4b, $^2J_{CF} = 16.5$), 111.1 (тт, C-1 или C-3, $^1J_{CF} = 250$, $^2J_{CF} = 26$), 109.1 (ттт, C-2, $^1J_{CF} = 265.5$, $^2J_{CF} = 27$, $^3J_{CF} = 27$), 108.7 (тт, C-1 или C-3, $^1J_{CF} = 257.5$, $^2J_{CF} = 26$), 107.5 (дд, C-6, $^2J_{CF} = 26$, $^2J_{CF} = 23$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для C₁₄H₂F₁₂ [M]⁺ 397.9959, найдено 397.9957.

1,2,3,5,7,8,9-Гептафтор-9-(трифторметил)флуорен (206)



Бесцветная жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl₃): δ 7.42 (ддд, 1H, H-4), 7.15 (ддд, 1H, H-6); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl₃): δ 85.6 (ддд, 3F, CF₃), 42.0 (ддд, 1F, F-5), 36.7 (дддд, 1F, F-3), 32.8 (ддд, 1F, F-7), 31.1 (дкдд, 1F, F-1), 22.5 (дкддд, 1F, F-8), 4.9 (ддд, 1F, F-2), -19.1 (кддд, 1F, F-9); $J_{1,2} = 20.5$, $J_{1,3} = 11.5$, $J_{F(1)-CF_3} = 20$, $J_{2,3} = 18.5$, $J_{3,9} = 3$, $J_{5,7} = 4.5$, $J_{5,8} = 18.5$, $J_{7,8} = 20.5$, $J_{F(8)-CF_3} = 20$, $J_{8,9} = 3$, $J_{F(9)-CF_3} = 11.5$, $J_{H(4)-F(1)} = 2$, $J_{H(4)-F(2)} = 6$, $J_{H(4)-F(3)} = 8$, $J_{H(6)-F(5)} = 8.5$, $J_{H(6)-F(7)} = 9.5$, $J_{H(6)-F(8)} = 5.5$. ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl₃): δ 154.5 (дд, C-3, $^1J_{CF} = 257.5$, $^2J_{CF} = 11$), 152.3 (дд, C-5, $^1J_{CF} = 253$, $^2J_{CF} = 9.5$), 151.4 (ддд, C-7, $^1J_{CF} = 257$, $^2J_{CF} = 14.5$, $^3J_{CF} = 11$), 149.4 (ддд, C-1, $^1J_{CF} = 264.5$, $^2J_{CF} = 12.5$, $^3J_{CF} = 4$), 145.2 (ддд, C-8, $^1J_{CF} = 260.5$, $^2J_{CF} = 15.5$, $^3J_{CF} = 4$), 140.5 (ддд, C-2, $^1J_{CF} = 256.5$, $^2J_{CF} = 15.5$, $^2J_{CF} = 15.5$), 133.0 (м, C-4a), 125.1 (ддд, C-8a, $^2J_{CF} = 19$, $^2J_{CF} = 13$, $^3J_{CF} = 6$), 122.4 (д, C-4b, $^2J_{CF} = 17.5$), 121.8 (кд, CF₃, $^1J_{CF} = 285.5$, $^2J_{CF} = 34$), 118.6 (ддд, C-9a, $^2J_{CF} = 18.5$, $^2J_{CF} = 12$, $^3J_{CF} = 3.5$), 110.3 (дд, C-6, $^2J_{CF} = 25$, $^2J_{CF} = 22$), 108.8 (ддд, C-4, $^2J_{CF} = 20.5$, $J_{CF} = 6.5$, $J_{CF} = 3$), 97.5 (дк, C-9, $^1J_{CF} = 210$, $^2J_{CF} = 37.5$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для C₁₄H₂F₁₀ [M]⁺ 359.9991, найдено 359.9988.

1,1',2',3,4',5,6',7,7',8,8',9,9'-тридекафтор-9,9'-бис(трифторметил)-9H,9'H-2,3'-бифлуорен (207)

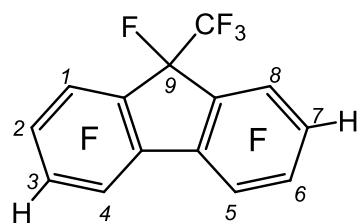


Аморфное вещество. Изомер 207a. ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl₃): δ 7.55 (д, 1H, H-4), 7.48 (дд, 1H, H-5'), 7.21 (ддд, 1H, H-6); ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, CDCl₃): δ 85.84 (ддд, 3F, CF₃), 85.77 (ддд, 3F, CF₃), 61.6 (дддд, 1F, F-3), 54.7 (м, 1F, F-1), 43.8 (ддд, 1F, F-5), 41.9 (ддд, 1F, F-4'), 37.2 (дддд, 1F, F-6'), 34.8 (ддд, 1F, F-7), 34.7 (ддд, 1F, F-2'), 31.5 (дкд, 1F, F-8'), 24.2 (дкд, 1F, F-1'), 22.9 (дкдд, 1F, F-8), 5.8 (ддд, 1F, F-7'), -18.7 (км, 1F, F-9'), -19.3 (км, 1F, F-9); $J_{1,3} = 8$, $J_{F(1)-CF_3} = 20$, $J_{1,2'} = 9$, $J_{1,4'} = 9$, $J_{3,2'} = 8$, $J_{3,4'} = 8$, $J_{3,9} = 3.5$, $J_{5,7} = 5$, $J_{5,8} = 18.5$, $J_{7,8} = 21$, $J_{F(8)-CF_3} = 20$, $J_{8,9} = 3.5$, $J_{F(9)-CF_3} = 11.5$, $J_{1',2'} = 21.5$, $J_{1',CF_3} = 20$, $J_{1',4'} = 18.5$, $J_{6',7'} = 19$, $J_{6',8'} = 11.5$, $J_{6',9'} = 3$, $J_{7',8'} = 20$, $J_{8',CF_3} = 20$, $J_{9',CF_3} = 11.5$, $J_{H(4)-F(3)} = 8$, $J_{H(6)-F(5)} = 8.5$, $J_{H(6)-F(7)} = 9.5$, $J_{H(6)-F(8)} = 5.5$, $J_{H(5')-F(6')} = 8$, $J_{H(5')-F(7')} = 5.5$.

Изомер **207b**. В смеси с изомером **207a** (**207a** : **207b** ~ 60:40). ЯМР ^1H (400.1 МГц, CDCl_3): δ 7.54 (д, 1H, H-4), 7.46 (м, 1H, H-5'), 7.21 (м, 1H, H-6); ЯМР ^{19}F (376.5 МГц, CDCl_3): ~85.8 (м, 6F, 2CF_3), ~61.6 (м, 1F, F-3), ~54.7 (м, 1F, F-1), ~43.8 (м, 1F, F-5), ~41.9 (м, 1F, F-4'), ~37.2 (м, 1F, F-6'), ~34.8 (м, 1F, F-7), ~34.7 (м, 1F, F-2'), ~31.5 (м, 1F, F-8'), ~24.2 (м, 1F, F-1'), ~22.9 (м, 1F, F-8), ~5.8 (м, 1F, F-7'), -18.66 (м, 1F, F-9'), -19.2 (м, 1F, F-9).

Для смеси с изомером **207** (**207a** : **207b** ~ 60:40). Сигналы в спектре ЯМР ^{13}C для обоих изомеров совпадают. ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3): δ 163.4 (д, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 259.5$), 157.1 (дд, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 265$, $^2J_{\text{CF}} = 7$), 154.6 (дд, C-6', $^1J_{\text{CF}} = 255$, $^2J_{\text{CF}} = 10$), 152.9 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 253$, $^2J_{\text{CF}} = 9$), 152.1 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 258.5$, $^2J_{\text{CF}} = 14$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 150.1 (д, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 255$), 149.5 (ддд, C-8', $^1J_{\text{CF}} = 265$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, $J_{\text{CF}} = 3.5$), 149.2 (ддд, C-2', $^1J_{\text{CF}} = 259.5$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, $^3J_{\text{CF}} = 4$), 145.3 (ддд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 11.5$, $J_{\text{CF}} = 3.5$), 145.2 (дддд, C-1', $^1J_{\text{CF}} = 261.5$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $J_{\text{CF}} = 3$, $J_{\text{CF}} = 3$), 142.1 (д, C-4a, $^2J_{\text{CF}} = 10.5$), 140.8 (ддд, C-7', $^1J_{\text{CF}} = 257$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^2J_{\text{CF}} = 15$), 132.8 (м, C-4'b), 125.6 (м, C-8a), 125.6 (м, C-9'a), 122.4 (д, C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 17$), 122.4 (д, C-4'a, $^2J_{\text{CF}} = 17$), 122.0 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285.5$, $^2J_{\text{CF}} = 34.5$), 121.9 (кд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 285.5$, $^2J_{\text{CF}} = 34$), 118.7 (дд, C-8'a, $^2J_{\text{CF}} = 17$, $^2J_{\text{CF}} = 13$), 117.9 (дд, C-9a, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$), 112.2 (дд, C-3', $^2J_{\text{CF}} = 20.5$, $^2J_{\text{CF}} = 18.5$), 110.4 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 25.5$, $^2J_{\text{CF}} = 22.5$), 109.1 (д, C-5', $^2J_{\text{CF}} = 21$), 108.5 (д, C-4, $^2J_{\text{CF}} = 25.5$), 105.4 (дд, C-2, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$), 97.6 (дк, C-9 или C-9', $^1J_{\text{CF}} = 210.5$, $^2J_{\text{CF}} = 37.5$), 97.5 (дк, C-9 или C-9', $^1J_{\text{CF}} = 210.5$, $^2J_{\text{CF}} = 37$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_3\text{F}_{19} [\text{M}]^+$ 699.9926, найдено 699.9930.

1,2,4,5,6,8,9-Гептафтор-9-(трифторметил)флуорен (218)



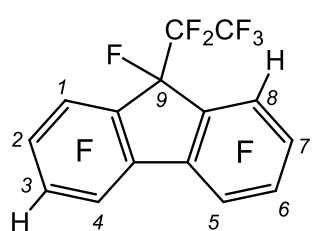
В смеси с флуореном **206** (**218** : **206** = 23:77). ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.18 (ддд, 1H, H-6), 6.98 (ддд, 1H, H-2); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 85.7 (ддд, 3F, CF_3), 53.8 (дддд, 1F, F-4), 49.3 (м, 1F, F-8), 37.2 (дддд, 1F, F-6), 34.2 (ддд, 1F, F-2), 24.7 (дддд, 1F, F-5), 22.1 (м, 1F, F-1), -19.1 (кд, 1F, F-9); $J_{1,2} = 21.5$, $J_{1,4} = 18$, $J_{1,\text{CF}_3} = 21$, $J_{2,4} = 6$, $J_{4,5} = 78.5$, $J_{5,6} = 20$, $J_{5,8} = 18$, $J_{6,8} = 8$, $J_{6,9} = 3$, $J_{8,\text{CF}_3} = 21$, $J_{9,\text{CF}_3} = 11.5$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(1)} = 6$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(2)} = 9.5$, $J_{\text{H}(3)-\text{F}(4)} = 8.5$, $J_{\text{H}(7)-\text{F}(8)} = 8.5$, $J_{\text{H}(7)-\text{F}(6)} = 9.5$, $J_{\text{H}(7)-\text{F}(5)} = 5.5$. ГХ-МС: $M=360$ (79.04%), $M=360$ (19.07%).

3.7 Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторпропил)бензола (221) с тетрафторбензолами в среде SbF_5

Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(перфторпропил)бензола (221) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146)

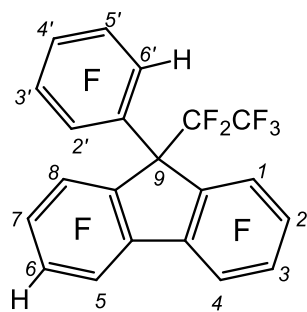
1. К смеси пропилбензола **221** (1.58 г, 4.97 ммоль) и SbF_5 (5.94 г, 27.40 ммоль) в тefлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.74 г, 4.93 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 20 °С в течение 70 ч, затем обрабатывали по процедуре **A** (9.0 мл, 0.5 ч). Получили 1.714 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 48.5% соединения **177** (выход 39%), 13% соединения **222** (выход 11%) и 26% соединения **223** (выход 16%). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.313 г соединения **177** и 0.032 г соединения **223**, остальные фракции содержали соединения **177**, **222** и **223** в различных соотношениях.
2. К смеси пропилбензола **221** (1.40 г, 4.40 ммоль) и SbF_5 (4.77 г, 22.00 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.66 г, 4.40 ммоль), затем нагревали при 50 °С в течение 10 ч и обрабатывали по процедуре **A** (6.0 мл, 0.5 ч). Получили 1.650 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 66.5% соединения **177** (выход 58%), 11% соединения **222** (выход 10%) и 10% соединения **223** (выход 6.5%). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.405 г соединения **177** и 0.029 г фракции, содержащей соединения **222** и **223** (**222** : **223** = 75 : 25), остальные фракции содержали соединения **177**, **222** и **223** в различных соотношениях.

1,2,4,5,6,7,9-Гептафтор-9-(пентафторэтил)флуорен (**222**)



В смеси с соединением **223** (**222** : **223** = 75:25). ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.38 (м, 1H, H-8), 7.17 (ддд, 1H, H-3). ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 81.72 (дд, 3F, CF_3), 52.70 (ддм, 1F, F-4), 42.51 (ддд, 1F, CF_2) и 39.20 (дм, 1F, CF_2), 32.52 (ддм, 1F, F-5), 32.69 (дм, 1F, F-2), 32.13 (ддд, 1F, F-7), 23.25 (м, 1F, F-1), 9.68 (ддд, 1F, F-6), -14.41 (м, 1F, F-9); $J_{1,2}=21$, $J_{1,4}=18$, $J_{4,5}=74.5$, $J_{A,B}=275.0$, $J_{A,1}=53.0$, $J_{A,9}=17.5$, $J_{5,6}=19.5$, $J_{6,9}=4$, $J_{5,7}=J_{7,8}=8.5$, $J_{7,6}=18.5$, $J_{F(9)-\text{CF}_3}=J_{68}=5$, $J_{F(1)-\text{CF}_3}=3$, $J_{H(3)-F(2)}=9.5$, $J_{H(3)-F(4)}=9$, $J_{H(3)-F(1)}=6$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{F}_{12}$ $[\text{M}]^+$ 409.9959, найдено 409.9955.

1,2,3,4,5,7,8-Гептафтор-9-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-9-(пентафторэтил)флуорен (**223**)

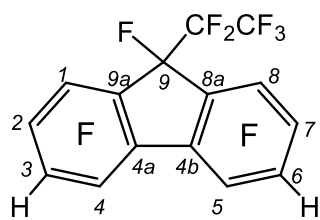


Вязкая жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.74 (м, 1H, H-6'), 7.18 (ддд, 1H, H-6). ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): 83.2 (с, 3F, CF_3), 53.6 (дддм, 1F, F-5), 53.5 (м, 2F, CF_2), 32.8 (дм, 1F, F-7), 28.7 (дддм, 1F, F-4), 25.3 (ддд, 1F, F-5'), 24.9 (м, 1F, F-2'), 23.20 (м, 2F, F-1), 19.3 (м, 1F, F-8), 12.9 (ддд, 1F, F-3), 9.85 (дд, 1F, F-2), 9.25 (дддд, 1F, F-4'), 8.8 (дд, 1F, F-3'); $J_{1,4}=16$, $J_{1,3}=6$, $J_{1,2}=J_{2,3}=J_{3,4}=20$, $J_{4,5}=81$, $J_{5,8}=17.5$, $J_{7,8}=21$, $J_{5,6'}=J_{5,2'}=11$, $J_{4',2'}=6.5$, $J_{4',6'}=7$, $J_{3',4'}=20.5$,

$J_{3,2'}=19.5$, $J_{4,5'}=21.5$, $J_{\text{H(6)-F(7)}}=9.5$, $J_{\text{H(6)-F(5)}}=9$, $J_{\text{H(6)-F(8)}}=6$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_2\text{F}_{16} [\text{M}]^+$ 557.9896, найдено 557.9890.

Взаимодействие пропилбензола 221 с тетрафторбензолом 148

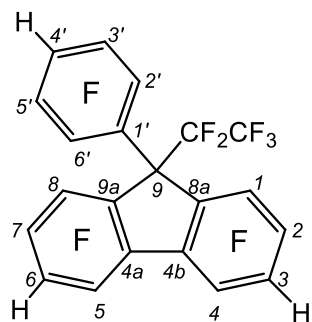
1. К смеси пропилбензола **221** (1.38 г, 4.34 ммоль) и SbF_5 (5.13 г, 23.66 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.65 г, 4.33 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 20 °С в течение 75 ч, затем обрабатывали по процедуре **A** (7.0 мл, 0.5 ч). Получили 0.795 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 47% соединения **224** (выход 21%) и 12% соединения **225** (выход 4%). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.290 г соединения **224** и 0.070 г соединения **225**.
2. К смеси пропилбензола **221** (1.34 г, 4.21 ммоль) и SbF_5 (5.04 г, 23.25 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.63 г, 4.20 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 20 °С в течение 70 ч, затем обрабатывали по процедуре **B**. Получили 0.400 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 39% соединения **224** (выход 9%), 36.5% соединения **226** (выход 8.5%) и 17% соединения **225** (выход 3%). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан, затем CCl_4) выделили 0.130 г соединения **224**, 0.128 г соединения **226** и 0.045 г соединения **225**.
3. К смеси пропилбензола **221** (1.43 г, 4.50 ммоль) и SbF_5 (5.30 г, 24.45 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.67 г, 4.47 ммоль), затем нагревали при 50 °С в течение 32 ч и обрабатывали по процедуре **A** (7.0 мл, 0.5 ч). Получили 0.825 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 27% соединения **224** (выход 12%), 46% соединения **225** (выход 15.5%) и 10% соединения **227** (выход 2.5%). Из этой смеси колоночной хроматографией (CCl_4) выделили 0.287 г соединения **225** и 0.05 г соединения **227**.
4. К смеси пропилбензола **221** (1.46 г, 4.59 ммоль) и SbF_5 (4.97 г, 22.92 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (2.06 г, 13.73 ммоль), затем нагревали при 55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **B**. Получили 2.50 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 52% соединения **225** (выход 52%) и 28% соединения **227** (выход 22%). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан, затем CCl_4) выделили 1.093 г соединения **225** (выход 44%) и 0.281 г соединения **227**.

1,2,4,5,7,8,9-Гептафтор-9-(пентафторэтил)флуорен (224)

Белые кристаллы; Т.пл. 92.2–92.8 °С (гексан). **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3):

δ 7.16 (м, 2H, H-3,6). **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 81.1 (дт, 3F, CF_3), 52.9 (м, 2F, F-4,5), 43.1 (дм, 2F, CF_2), 32.45 (ддм, 2F, F-2,7), 23.0 (м, 2F, F-1,8), –20.2 (м, 1F, F-9); $J_{2,1}=22$, $J_{2,3}=9.5$, $J_{\text{F(9)}-\text{CF}_3}=6$, $J_{\text{F(1,8)}-\text{CF}_3}=3.5$, $J_{\text{F(9)}-\text{CF}_2}=15.5$.

ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl_3): δ 151.5 (м, C-4,5), 151.20 (ддм, C-2,7, $^1J_{\text{CF}}=257$, $^2J_{\text{CF}}=14$), 145.43 (дд, C-1,8, $^1J_{\text{CF}}=260$, $^2J_{\text{CF}}=15.5$), 127.76 (дд, C-8a,9a, $^2J_{\text{CF}}=17.5$, $^2J_{\text{CF}}=14$), 119.73 (м, C-4a,4b), 117.95 (ктд, CF_3 , $^1J_{\text{CF}}=287.5$, $^2J_{\text{CF}}=34.0$, $^3J_{\text{CF}}=3.5$), 112.28 (ткд, CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=269.0$, $^2J_{\text{CF}}=37$, $^2J_{\text{CF}}=28$), 110.84 (м, C-3,6), 98.01 (дт, C-9, $^1J_{\text{CF}}=213$, $^2J_{\text{CF}}=26.5$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{F}_{12} [\text{M}]^+$ 409.9958, найдено 409.9959.

1,2,4,5,7,8-Гексафтор-9-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-(пентафторэтил)флуорен (225)

Белые кристаллы, Т.пл. 114.7–116.0 °С (гексан). **ИК** (KBr); ν 3088 (C–H),

1637, 1610, 1521, 1493, 1427, 1396, 1267, 1219, 1186, 1149, 1093, 1063, 933,

858, 813, 762, 744, 717 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.17 (тт, 1H,

H-4'), 7.15 (м, 2H, H-3,6). **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.6 (с, 3F, CF_3),

53.6 (м, 2F, CF_2), 52.5 м (2F, F-4,5), 31.3 (ддм, 2F, F-2,7), ~27.7 (ушир. сигнал,

2F, F-2',6'), ~25.3 (ушир. сигнал, 2F, F-3',5'), 18.83 (м, 2F, F-1,8); $J_{2,1}=22$,

$J_{2,3}=10$, $J_{\text{H(4')}-\text{F(3',5')}}=9$, $J_{\text{H(4')}-\text{F(2',6')}}=7.5$. **ЯМР ^{13}C** (150.9 МГц, CDCl_3): δ 151.62 (м, C-4,5), 150.70 (ддм,

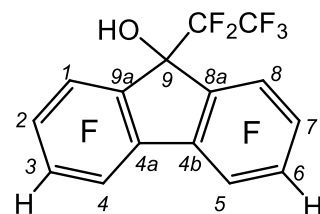
C-2,7, $^1J_{\text{CF}}=256$, $^2J_{\text{CF}}=14$), 146.70 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}}=250$ Гц), 144.95 (ддм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}}=254.5$, $^2J_{\text{CF}}=$

16), 144.53 (дд, C-1,8, $^1J_{\text{CF}}=254$, $^2J_{\text{CF}}=15$), 129.06 (д, C-8a,9a, $^2J_{\text{CF}}=11.5$), 121.36 (м, C-4a,4b), 118.58

(кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}}=290$, $^2J_{\text{CF}}=36.5$), 114.35 (тк, CF_2 , $^1J_{\text{CF}}=274.5$, $^2J_{\text{CF}}=35$), 113.03 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}}=12$), 109.03

(м, C-3,6), 107.11 (т, C-4', $^2J_{\text{CF}}=22.5$), 58.26 (т, C-9, $^2J_{\text{CF}}=25$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено

для $\text{C}_{21}\text{H}_3\text{F}_{15} [\text{M}]^+$ 539.9988, найдено 539.9990.

1,2,4,5,7,8-Гексафтор-9-(пентафторэтил)флуорен-9-ол (226)

Белые кристаллы, Т.пл. 90.0–90.7 °С (CH_2Cl_2 –гексан). **ИК** (KBr); ν 3585

(OH), 3090 (C–H), 1641, 1514, 1425, 1340, 1267, 1221, 1180, 1149, 1053, 964,

906, 860, 811 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.11 (м, 2H, H-3,6), 3.59

(с, 1H, OH). **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 81.64 (с, 3F, CF_3), 52.5 (м, 2F,

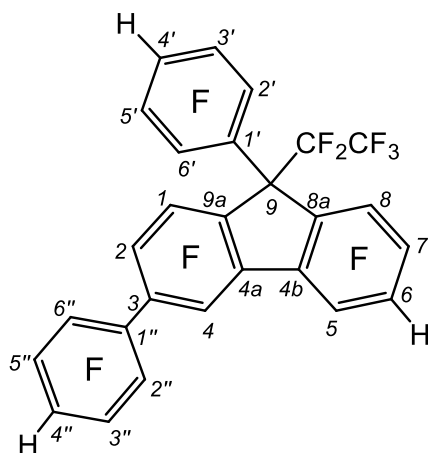
F-4,5), 42.95 (м, 2F, CF_2), 31.4 (ддм, 2F, F-2,7), 19.2 (м, 2F, F-1,8); $J_{2,1}=22$, $J_{2,3}=9.5$. **ЯМР ^{13}C** (150.9

МГц, CDCl_3): δ 151.44 (м, C-4,5), 150.87 (ддм, C-2,7, $^1J_{\text{CF}}=256.0$, $^2J_{\text{CF}}=14.5$), 145.04 (дд, C-1,8, $^1J_{\text{CF}}=$

255.5, $^2J_{\text{CF}}=15$), 128.30 (д, C-8a,9a, $^2J_{\text{CF}}=12$), 119.61 (м, C-4a,4b), 118.27 (кт, CF_3 , $^1J_{\text{CF}}=287$, $^2J_{\text{CF}}=$

35), 113.62 (тк, CF₂, $^1J_{CF} = 267.0$, $^2J_{CF} = 36$), 109.54 (м, C-3,6), 83.53 (т, C-9, $^2J_{CF} = 25$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для C₁₅H₃OF₁₁ [M]⁺ 408.0003, найдено 408.0005.

1,2,4,5,7,8-Гексафтор-3,9-бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)-9-(пентафторэтил)флуорен (227)



Вязкая жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl₃): δ 7.32–7.13 м (H-6, H-4', H-4''). ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl₃): δ 83.6 (с, 3F, CF₃), 53.7 м (2F, CF₂), 53.3 (ддм, 1F, F-5) и 52.6 (ддт, 1F, F⁴), 33.1 (дт, 1F, F-2), 32.37 (дм, 1F, F-7), ~28.0 (ушир. сигнал, 2F, F-2',6'), ~25.7 (ушир. сигнал, 2F, F-3',5'), 24.1 (м, 2F, F-3'',5''), ~23.9 и ~23.6 (м, 2F, F-2'' и F-6''), 20.8 (м, 1F, F-1 или F-8), 19.2 (м, 1F, F-1 или F-8), $J_{1,2} = 21.5$, $J_{4,5} = 83.5$, $J_{7,8} = 21$, $J_{4,1} = J_{5,8} = 17$, $J_{4,2''} = J_{4,6''} = J_{2,2''} = J_{2,6''} = 7.5$.

ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, CDCl₃): δ 151.72 (м, C-5, $^1J_{CF} = 254.5$, $^2J_{CF} = 10$), 150.95 (ддд, C-7, $^1J_{CF} = 256.5$, $^2J_{CF} = 13$, $^3J_{CF} = 11$), 149.09 (д, C-4, $^1J_{CF} = 258.5$), 148.35 (ддд, C-2, $^1J_{CF} = 259$, $^2J_{CF} = 14.5$, $^3J_{CF} = 4.5$), ~146.7 (дм, C-2',6', $^1J_{CF} \sim 250$), ~146.0 (дм, C-3'',5'' или C-2'',6'', $^1J_{CF} \sim 250$), ~144.9 (дм, C-1 и C-8, $^1J_{CF} \sim 255$), ~144.4 (дм, C-3',5', $^1J_{CF} \sim 250$), 143.85 (ддм, C-3'',5'' или C-2'',6'', $^1J_{CF} = 250.5$, $^2J_{CF} = 14$), 129.93 и 129.01 (м, C-8a и C-9a), 121.38 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{CF} = 21$), 120.88 (д, C-4a или C-4b, $^2J_{CF} = 19.5$), 118.53 (кт, CF₃, $^1J_{CF} = 290$, $^2J_{CF} = 36$), 114.24 (тк, CF₂, $^1J_{CF} = 275$, $^2J_{CF} = 35$), 112.55 (т, C-1', $^2J_{CF} = 12$), 110.08 (дд, C-3, $^2J_{CF} = 22$, $^2J_{CF} = 17.5$), 109.28 (дд, C-6, $^2J_{CF} = 27.5$, $^2J_{CF} = 21.5$), 107.97 (т, C-4'', $^2J_{CF} = 22$), 107.97 (т, C-1'', $^2J_{CF} = 18$), 107.36 (т, C-4', $^2J_{CF} = 22$), 58.45 (т, C-9, $^2J_{CF} = 25$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для C₂₇H₃F₁₉ [M]⁺ 687.9926, найдено 687.9927.

3.8 Взаимодействие полифтортолуолов с тетрафторбензолами в среде SbF₅

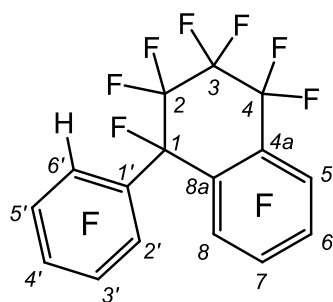
Взаимодействие перфтортетралина (228) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146) в среде SbF₅

1. К смеси тетралина **228** (1.46 г, 4.20 ммоль) и SbF₅ (4.48 г, 20.66 ммоль) в тефлоновом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.63 г, 4.20 ммоль) при 0 °С. Полученную смесь перемешивали при 23 °С в течение 5 ч, затем обрабатывали по процедуре А (7.5 мл, 1 ч). Получили 1.95 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 95% (выход 92.3%) соединения **229**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl₄) выделили 1.64 г соединения **229** (выход 81.7%).
2. К смеси тетралина **228** (1.33 г, 3.82 ммоль) и SbF₅ (4.97 г, 22.92 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.57 г, 3.80 ммоль), затем нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре А (7.0 мл, 4 ч). Получили 1.69 г смеси, содержащей

(ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 93% (выход 89%) соединения **230**. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CCl_4) выделили 1.43 г соединения **230** (выход 82%).

- К смеси тетралина **228** (0.85 г, 2.44 ммоль) и SbF_5 (3.18 г, 14.67 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.36 г, 2.40 ммоль), затем нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.99 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 84% (выход 74.7%) соединения **231**. Продукт перекристаллизовали из CH_2Cl_2 –гексан, получили 0.77 г соединения **231** (выход 69.2%).

1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)перфтортетралин (229)

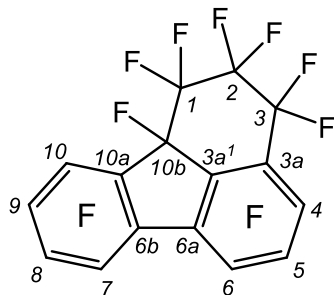


Бесцветная жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.41 (м, H-6'); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 64.4 (дм, 1F_A, CF₂-4) и 46.4 (дм, 1F_B, CF₂-4), 43.2 (дм, 1F_A, CF₂-2) и 26.0 (дм, 1F_B, CF₂-2), 35.9 (дм, 1F_A, CF₂-3) и 18.4 (дм, 1F_B, CF₂-3), 29.2 (м, 1F, F-8), 27.5 (м, 1F, F-5), 25.8 (м, 1F, F-5'), 25.1 (м, 1F, F-2'), 17.6 (м, 1F, F-7), 17.1 (м, 1F, F-6), 16.0 (м, 1F, F-1), 12.2 (м, 1F, F-4'), 9.1 (м, 1F, F-3'); $J_{A2,B2} = 286$, $J_{A3,B3} = 275$, $J_{A4,B4} = 292$. ЯМР ^{13}C (125.8

МГц, CDCl_3): δ 147.3 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 9$), 147.0 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 265$, $^2J_{\text{CF}} = 11.5$), 146.7 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 10$), 144.8 (дм, $^1J_{\text{CF}} = 259$) (C-5, C-8, C-2', C-5'), 143.6 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 263$, $^2J_{\text{CF}} \sim 13$), 143.3 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 264$, $^2J_{\text{CF}} \sim 13$), 142.0 (ддд, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^2J_{\text{CF}} = 12$) (C-6, C-7, C-3', C-4'), 116.0 (м) и 115.8 (м, C-1', C-8a), 112.9 (тд, $^2J_{\text{CF}} \sim 25$, $^2J_{\text{CF}} \sim 8$, C-4a), 110.2 (тт, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 26$, C-4), 109.9 (дд, $^2J_{\text{CF}} = 22$, $^2J_{\text{CF}} = 14$, C-6'), 109.5 (тдт, $^1J_{\text{CF}} = 254$, $^2J_{\text{CF}} = 25$, $^2J_{\text{CF}} = 25$, C-2), 107.8 (тддт, $^1J_{\text{CF}} \sim 260$, $^2J_{\text{CF}} = 31$, $^2J_{\text{CF}} = 25$, $^2J_{\text{CF}} = 25$, C-3), 87.7 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 201$, $^2J_{\text{CF}} \sim 25$, C-1). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{16}\text{HF}_{15} [\text{M}]^+$ 477.9833, найдено 477.9835. Элем. анализ: вычислено $\text{C}_{16}\text{HF}_{15}$: C, 40.19; H, 0.21; F, 59.60%; найдено C, 39.85; H, 0.33; F, 59.70%.

Перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантен (230)

Бесцветная жидкость. ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, ацетон- d_6): δ 62.6 (м, 2F, CF₂-3), 45.4 (дм, 1F_A, CF₂-2) и

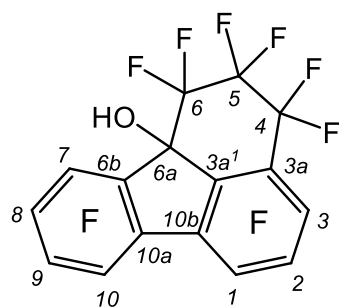


32.3 (м, 1F_B, CF₂-2), 43.6 (дм, 1F, F-6), 41.8 (м, 1F_A, CF₂-1) и 36.4 (дм, 1F_B, CF₂-1), 32.1 (м, 1F, F-4), 30.7 (дддд, 1F, F-7), 29.4 (дддд, 1F, F-10), 17.2 (дддд, 1F, F-8), 15.9 (ддд, 1F, F-9), 14.2 (дм, 1F, F-10b), 12.8 (м, 1F, F-5); $J_{A1,B1} = 268$, $J_{A2,B2} = 267$, $J_{B1,10} = 46$, $J_{A2,10b} = 34$, $J_{6,7} = 56.5$, $J_{7,8} = 20$, $J_{7,9} = 5$, $J_{7,10} = 15$, $J_{8,9} = 17$, $J_{8,10} = 8$, $J_{9,10} = 20$. ЯМР ^{13}C (150.9 МГц, ацетон- d_6): δ 151.4 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 267$, $^2J_{\text{CF}} = 14$) и 150.4 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 269$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, C-4, C-10),

146.6 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 13$) и 144.1 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, C-6, C-7), 146.2 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 259$, $^2J_{\text{CF}} = 15$) и 146.0 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, C-5, C-8), 143.2 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, C-9), 131.2 (м, C-3a¹),

121.8 (д, $^2J_{CF} = 15$) и 121.3 (д, $^2J_{CF} = 16$, C-6a, C-6b), 117.8 (т, $^2J_{CF} = 18.5$, C-3a), ~114.0 (м, C-10a), ~112.0 (тм, $^1J_{CF} \sim 275$, CF₂-1, CF₂-3), 110.9 (тт, $^1J_{CF} = 274$, $^2J_{CF} = 26$, $^2J_{CF} = 26$, CF₂-2), 93.8 (ддд, $^1J_{CF} = 195$, $^2J_{CF} = 35$, $^2J_{CF} = 26$, C-10b). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для C₁₆F₁₄ [M]⁺ 457.9771, найдено 457.9776. Элем. анализ: вычислено для C₁₆F₁₄: C, 41.95; F, 58.05%. Найдено: C, 41.78; F, 58.22%.

Перфтор-5,6-дигидрофлуорантен-6a(4H)-ол (231)

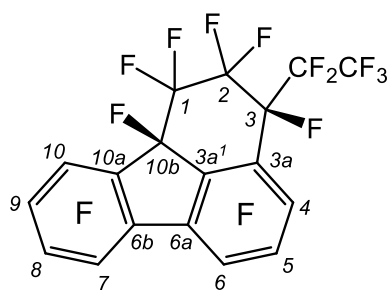


Белые кристаллы, Т.пл. 94.7–95.7 °С (CH₂Cl₂–гексан). ЯМР ¹H (300.1 МГц, CDCl₃): δ 3.63 (с, OH); ЯМР ¹⁹F (282.4 МГц, CDCl₃): δ 68.4 (м, 1F_A, CF₂-4) и 53.8 (дм, 1F_B, CF₂-4), 45.7 (м, 1F_A, CF₂-5) и 35.8 (м, 1F_B, CF₂-5), 43.5 (м, 1F_A, CF₂-6) и 35.4 (дм, 1F_B, CF₂-6), 41.5 (ддд, 1F, F-1), 29.4 (дддд, 1F, F-10), 25.6 (дддд, 1F, F-7), 32.2 (ддд, 1F, F-3), 14.2 (ддд, 1F, F-9), 12.6 (дд, 1F, F-2), 12.0 (ддд, 1F, F-8); J_{A4,B4} = 277, J_{A5,B5} = 262, J_{A6,B6} = 257, J_{1,2} = 19, J_{1,3} = 14, J_{1,10} = 57, J_{2,3} = 17, J_{3,4B} = 31, J_{6B,7} = 42, J_{7,8} = 22, J_{7,9} = 6, J_{7,10} = 15, J_{8,9} = 18, J_{8,10} = 5, J_{9,10} = 20. ЯМР ¹³C (125.8 МГц, CDCl₃): δ 150.1 (дд, $^1J_{CF} = 271$, $^2J_{CF} = 13$) и 148.6 (дд, $^1J_{CF} = 271$, $^2J_{CF} = 13$, C-3, C-7), 144.8 (дд, $^1J_{CF} = 255$, $^2J_{CF} = 13$) и 142.7 (дд, $^1J_{CF} = 259$, $^2J_{CF} = 13$, C-1, C-10), 143.7 (дт, $^1J_{CF} = 259$, $^2J_{CF} = 15$) и 143.6 (дт, $^1J_{CF} = 259$, $^2J_{CF} = 15$, C-2, C-9), 141.8 (дт, $^1J_{CF} = 260$, $^2J_{CF} = 15$, C-8), 134.9 (м, C-3a¹), 122.0 (д, $^2J_{CF} = 16$, C-6b), 119.5 (д, $^2J_{CF} = 15$) и 119.2 (д, $^2J_{CF} = 16$, C-10a, C-10b), ~113.0 (м, C-3a), 112.8 (тт, $^1J_{CF} \sim 270$, $^2J_{CF} \sim 25$) и 111.0 (тт, $^1J_{CF} \sim 262$, $^2J_{CF} \sim 26$, CF₂-4, CF₂-6), 110.2 (ттт, $^1J_{CF} = 276$, $^2J_{CF} \sim 26$, $^2J_{CF} \sim 26$, CF₂-5), 79.0 (дд, C-6a, $^2J_{CF} = 31$, $^2J_{CF} = 25$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для C₁₆HO₁₃ [M]⁺ 455.9814, найдено 455.9816. Элем. анализ: вычислено для C₁₆HO₁₃: C, 42.13; H, 0.22; F, 54.14%. Найдено: C, 42.05; H, 0.26; F, 53.97%.

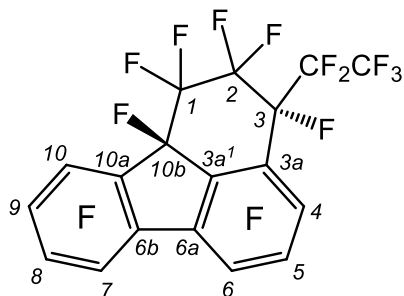
Взаимодействие перфтор-3-этилтетралина (232) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146) в среде SbF₅

К смеси тетралина **232** (1.82 г, 4.06 ммоль) и SbF₅ (5.27 г, 24.31 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.61 г, 4.07 ммоль), затем нагревали при 50 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре А (6.0 мл, 4 ч). Получили 2.29 г смеси, содержащей (ЯМР ¹⁹F с количественным стандартом) 76% соединения **233** (выход 77%) в виде *цис*- и *транс*- изомеров в соотношении 51 : 49. Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент гексан) выделили 0.050 г *транс*-**233**, 0.040 г *цис*-**233** и 1.52 г смеси изомеров в примерно равном соотношении.

Перфтор-3-этил-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантен (233)



Транс-изомер. Бесцветное масло. **ЯМР ^{19}F** (376.5 МГц, CDCl_3): δ 83.8 (м, 3F, CF_3), 52.0 (дм, $1\text{F}_{\text{A}2}$, CF_2 -2) и 41.4 (дм, $1\text{F}_{\text{B}2}$, CF_2 -2), 47.3 (дм, $1\text{F}_{\text{A}3}$, CF_2CF_3) и 46.2 (дм, $1\text{F}_{\text{B}3}$, CF_2CF_3), 42.6 (дм, $1\text{F}_{\text{A}1}$, CF_2 -1) и 31.4 (ддм, $1\text{F}_{\text{B}1}$, CF_2 -1), 42.1 (ддд, 1F, F-6), 38.8 (м, 1F, F-4), 30.0 (дддд, 1F, F-7), 29.4 (дддд, 1F, F-10), 17.4 (дддд, 1F, F-8), 16.2 (ддд, 1F, F-5), 13.2 (ддд, 1F, F-9), 5.0 (м, 1F, F-10b), -5.7 (м, 1F, F-3); $J_{\text{A}1,\text{B}1} = 261$, $J_{\text{A}2,\text{B}2} = 278$, $J_{\text{A}3,\text{B}3} = 290$, $J_{\text{B}1,10} = 42$, $J_{4,5} = 17$, $J_{4,6} = 16$, $J_{5,6} = 19$, $J_{5,10\text{b}} = 4$, $J_{6,7} = 59$, $J_{7,8} = 20$, $J_{7,9} = 5$, $J_{7,10} = 15$, $J_{8,9} = 18$, $J_{8,10} = 8$, $J_{8,10\text{b}} = 4$, $J_{9,10} = 21$. **ЯМР ^{13}C** (150.9 МГц, CDCl_3): δ 151.4 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 273$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$) и 148.5 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 272$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, C-4, C-10), 145.9 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$) и 142.7 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, C-6, C-7), 144.9 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$) и 144.7 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, C-5, C-8), 142.1 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, C-9), 131.0 (дм, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$, C-3a¹), 120.5 (д, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$) и 119.7 (д, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, C-6a, C-6b), 117.9 (кт, $^1J_{\text{CF}} = 288$, $^2J_{\text{CF}} = 34$, CF_3), 117.0 (т, $^2J_{\text{CF}} = 18$, C-10a), ~ 112.6 (м, C-3a), ~ 108.7 – 113.5 (м, C-1, C-2, CF_2CF_3), 92.6 (дтдд, $^1J_{\text{CF}} = 218$, $^2J_{\text{CF}} = 29$, $^2J_{\text{CF}} = 29$, $^2J_{\text{CF}} = 22$, C-3), 92.4 (ддд, $^1J_{\text{CF}} = 200$, $^2J_{\text{CF}} = 35$, $^2J_{\text{CF}} = 25$, C-10b). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{18}\text{F}_{18} [\text{M}]^+$ 557.9707, найдено 557.9712.

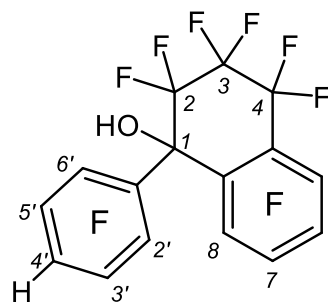


Цис-изомер. Бесцветное масло. **ЯМР ^{19}F** (376.5 МГц, CDCl_3): δ 83.5 (м, 3F, CF_3), 50.0 (дм, 1F_{A} , CF_2 -2) и 41.2 (дм, 1F_{B} , CF_2 -2), 48.9 (дм, 1F_{A} , CF_2CF_3) и 45.5 (дм, 1F_{B} , CF_2CF_3), 44.1 (дм, 1F_{A} , CF_2 -1) и 38.7 (ддм, 1F_{B} , CF_2 -1), 42.9 (м, 1F, F-4), 42.7 (ддд, 1F, F-6), 30.2 (дддд, 1F, F-7), 28.9 (дддд, 1F, F-10), 17.0 (дддд, 1F, F-8), 16.8 (ддд, 1F, F-5), 13.2 (ддд, 1F, F-9), 10.6 (м, 1F, F-3), 9.4 (м, 1F, F-10b); $J_{\text{A}1,\text{B}1} = 259$, $J_{\text{A}2,\text{B}2} = 275$, $J_{\text{A},\text{B}(\text{CF}_2\text{CF}_3)} = 293$, $J_{\text{B}1,10} = 39$, $J_{4,5} = 16.5$, $J_{4,6} = 17$, $J_{5,6} = 20$, $J_{5,10\text{b}} = 4$, $J_{6,7} = 59$, $J_{7,8} = 21$, $J_{7,9} = 5$, $J_{7,10} = 15$, $J_{8,9} = 17$, $J_{8,10} = 8$, $J_{8,10\text{b}} = 4$, $J_{9,10} = 20.5$. **ЯМР ^{13}C** (150.9 МГц, CDCl_3): δ 150.4 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 274$, $^2J_{\text{CF}} = 14$) и 148.6 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 273$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, C-4, C-10), 145.5 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 13$) и 142.7 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, C-6, C-7), 144.9 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$) и 144.6 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, C-5, C-8), 142.2 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 261$, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$, C-9), 132.8 (д, $^2J_{\text{CF}} = 16$, C-3a¹), 121.5 (д, $^2J_{\text{CF}} = 14.5$) и 119.4 (д, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, C-6a, C-6b), 118.0 (кт, $^1J_{\text{CF}} = 289$, $^2J_{\text{CF}} = 34$, CF_3), 117.4 (т, $^2J_{\text{CF}} = 17.5$, C-10a), ~ 108.5 – 114.3 (м, C-1, C-2, CF_2CF_3), ~ 112.3 (м, C-3a), 92.9 (ддд, $^1J_{\text{CF}} = 200$, $^2J_{\text{CF}} = 35.5$, $^2J_{\text{CF}} = 25.5$, C-10b), 90.7 (дтт, $^1J_{\text{CF}} = 215$, $^2J_{\text{CF}} \sim 27$, $^2J_{\text{CF}} \sim 27$, C-3). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{18}\text{F}_{18} [\text{M}]^+$ 557.9707, найдено 557.9706.

Взаимодействие перфтортетралина (228) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (148) в среде SbF_5

К смеси тетралина **228** (0.66 г, 1.89 ммоль) и SbF_5 (3.25 г, 14.99 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.29 г, 1.93 ммоль), затем нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.90 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 93% соединения **234** (выход 90%). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CHCl_3) выделили 0.74 г соединения **234** (выход 82%).

1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)перфтортетралин-1-ол (**234**)

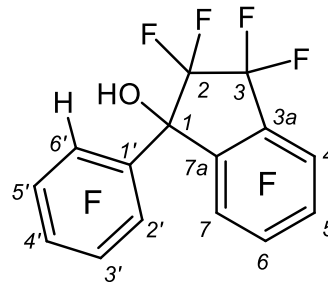


Бесцветная жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.24 (тт, H-4'), 4.45 (дм, OH, $J_{\text{HF}}=17$); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 64.9 (дм, 1F_A, CF₂-4) и 46.1 (дм, 1F_B, CF₂-4), 45.1 (дм, 1F_A, CF₂-2) и 27.0 (дм, 1F_B, CF₂-2), 37.5 (дм, 1F_A, CF₂-3) и 19.9 (дм, 1F_B, CF₂-3), 28.0 (ддд, 1F, F-8), 26.5 (м, 1F, F-2'), 25.9 (ддд, 1F, F-5), 25.7 и 25.3 (м, 1F, F-3' и F-5'), 16.6 (м, 1F, F-6'), 16.3 (ддд, 1F, F-7), 13.4 (ддд, 1F, F-6); $J_{\text{A2,B2}}=278$, $J_{\text{A3,B3}}=272$, $J_{\text{A4,B4}}=291$, $J_{\text{4B,5}}=42$, $J_{5,6}=J_{6,7}=J_{7,8}=21$, $J_{5,7}=8$, $J_{5,8}=11$, $J_{6,8}=7$, $J_{\text{H(4')-F(2',6')}}=8$, $J_{\text{H(4')-F(3',5')}}=9$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_2\text{OF}_{14} [\text{M}]^+$ 475.9877, найдено 475.9875.

Взаимодействие перфториндана (235) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146) в среде SbF_5

К смеси индана **235** (0.78 г, 2.62 ммоль) и SbF_5 (3.42 г, 15.78 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.40 г, 2.67 ммоль), затем нагревали при 50–55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.97 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 93% соединения **236** (выход 81%). Из этой смеси колоночной хроматографией (элюент CHCl_3) выделили 0.66 г соединения **236**.

1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)перфториндан-1-ол (**236**)

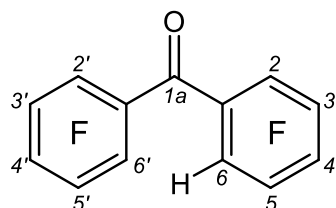


Бесцветная жидкость. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.33 (ддд, H-6'), 3.48 (с, OH); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 64.4 (дм, 1F_A, CF₂-3) и 49.2 (дм, 1F_B, CF₂-3), 42.6 (дм, 1F_A, CF₂-2) и 33.9 (дм, 1F_B, CF₂-2), 24.7 (дддд, 1F, F-5'), 24.2 (м, 1F, F-2'), 23.4 (ддд, 1F, F-4), 21.9 (ддд, 1F, F-7), 18.2 (ддд, 1F, F-6), 15.1 (ддд, 1F, F-5), 10.4 (ддд, 1F, F-4'), 8.1 (дддд, 1F, F-3'); $J_{\text{A2,B2}}=238$, $J_{\text{A3,B3}}=263$, $J_{4,5}=J_{2',3'}=J_{3',4'}=20$, $J_{4,6}=J_{\text{F(4')-H(6')}}=8$, $J_{4,7}=17$, $J_{5,6}=19$, $J_{5,7}=6$, $J_{7,8}=J_{4',5'}=21$, $J_{\text{F(5')-H(6')}}=11$, $J_{\text{F(2')-H(6')}}=6.5$, $J_{\text{F(3')-H(6')}}=2.5$. Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_2\text{OF}_{12} [\text{M}]^+$ 425.9909, найдено 425.9907.

Взаимодействие перфтортолуола (240) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (146) в среде SbF_5

К смеси толуола **240** (1.47 г, 6.23 ммоль) и SbF_5 (9.50 г, 43.82 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.94 г, 6.27 ммоль), выдерживали при комнатной температуре в течение 5 ч, затем нагревали при 130 °С в течение 15 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 1.86 г смеси, из которой колоночной флеш-хроматографией (элюент гексан) выделили 1.58 г соединения **241** (выход 74%).

(2,3,4,5-Тетрафторфенил)(пентафторфенил)метанон (**241**)



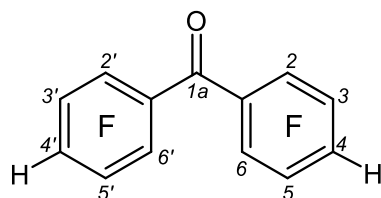
Белые кристаллы, Т.пл. 45.5–46.4 °С (гексан). Лит. Т.пл. 46 °С [133].

Спектр ЯМР ^{19}F согласуется с приведенным в литературе [133]. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.56 (дддд, H-6, $J = 10$, $J = 8$, $J = 6$, $J = 2.5$). ИК (KBr); ν 3095 (C–H), 1684 (C=O), 1653, 1632, 1525, 1487, 1176, 1109, 1001, 991, 775 cm^{-1} ; ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, CDCl_3): δ 178.5 (с, C-1a), 147.9 (дд, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 11$), 147.9 (дд, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 10$), 144.8 (дддд, C-3 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 265$, $^2J_{\text{CF}} = 17$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, $^3J_{\text{CF}} = 3$), 144.3 (дм, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 255$), 143.3 (дтт, C-4', $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 144.8 (дддд, C-3 или C-4, $^1J_{\text{CF}} = 258$, $^2J_{\text{CF}} = 17$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, $^3J_{\text{CF}} = 3$), 137.5 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 255$), 121.0 (м, C-1), 114.4 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 14$), 112.0 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$, $^3J_{\text{CF}} = 3$).

Взаимодействие 1,2,4,5-тетрафтор-3-(трифторметил)бензола (242) с 1,2,4,5-тетрафторбензолом (148) в среде SbF_5

К смеси толуола **242** (1.00 г, 4.59 ммоль) и SbF_5 (4.95 г, 22.83 ммоль) в никелевом контейнере медленно добавляли тетрафторбензол **148** (0.69 г, 4.60 ммоль), выдерживали при комнатной температуре в течение 5 ч, затем нагревали при 130 °С в течение 15 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 1.49 г смеси, из которой колоночной флеш-хроматографией (элюент гексан) выделили 1.09 г соединения **243** (выход 73%).

Бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)метанон (**243**)



Белые кристаллы, Т.пл. 55.5–56.2 °С (гексан). Лит. Т.пл. 71–73 °С (р-ль не указан) [132]. ЯМР ^1H (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.28 (тт, H-4,4').

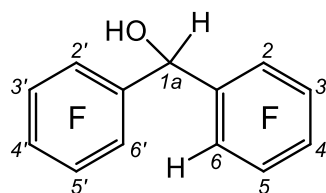
ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, CDCl_3): δ 25.2 (м, 4F, F-3,5,3',5'), 20.0 (м, 4F, F-2,6,2',6'); $J_{\text{H}(4)\text{-F}(2,6)} = 7.5$, $J_{\text{H}(4)\text{-F}(3,5)} = 9.5$, $J_{\text{H}(4')\text{-F}(2',6')} = 7.5$, $J_{\text{H}(4')\text{-F}(3',5')} = 9.5$. ИК (KBr); ν 3084 (C–H), 1693 (C=O), 1500, 1381, 1300, 1259, 1184, 945, 862, 791, 750, 712 cm^{-1} ; ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, CDCl_3): δ 177.7 (квинт., C-1a, $^3J_{\text{CF}} = 2.5$), 145.9 (дддд, C-3,5,3',5', $^1J_{\text{CF}} = 251.5$,

$^2J_{CF} = 14$, $^3J_{CF} = 9$, $^4J_{CF} = 4.5$), 144.2 (дддд, C-2,6,2',6', $^1J_{CF} = 256.5$, $^2J_{CF} = 15$, $^3J_{CF} = 4$, $^4J_{CF} = 4$), 119.2 (т, C-1,1', $^2J_{CF} = 14.5$), 110.0 (т, C-4,4', $^2J_{CF} = 22.5$).

Взаимодействие (пентафторфенил)дифторметана (**244**) с 1,2,3,4-тетрафторбензолом (**146**) в среде SbF_5

1. К смеси толуола **244** (0.24 г, 1.10 ммоль) и SbF_5 (1.64 г, 7.56 ммоль) в ампуле медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.16 г, 1.07 ммоль), выдерживали при комнатной температуре в течение 5 ч, затем нагревали при 55 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.32 г смеси, из которой колоночной флеш-хроматографией (элюент $CHCl_3$) выделили 0.25 г соединения **245** (выход 65.5%).
2. К смеси толуола **244** (0.24 г, 1.10 ммоль) и SbF_5 (1.66 г, 7.66 ммоль) в ампуле медленно добавляли тетрафторбензол **146** (0.16 г, 1.07 ммоль), выдерживали при комнатной температуре в течение 5 ч, затем нагревали при 95 °С в течение 30 ч и обрабатывали по процедуре **В**. Получили 0.28 г смеси, содержащей (ЯМР ^{19}F с количественным стандартом) 85% соединения **245** (выход 62.5%).

(2,3,4,5-тетрафторфенил)(пентафторфенил)метанол (**245**)



Белые кристаллы, Т.пл. 90.5–91.7 °С (сублим. 110 °С, 1–2 mmHg). Лит.

Т.пл. 92.5–93.0 °С (петр. эфир) [133]. Спектры ЯМР 1H и ^{19}F согласуются с приведенными в литературе [133]. ИК (CCl_4); ν 3614 (OH), 3089 (C–H), 1653, 1522, 1508, 1489, 1365, 1124, 1109, 1022, 997, 962 cm^{-1} ; ЯМР ^{13}C

(125.8 МГц, $CDCl_3$): δ 147.1 (дм, C-2 или C-5, $^1J_{CF} = 247.5$), 144.7 (дм, C-2',6', $^1J_{CF} = 250$), 144.0 (дм, C-2 или C-5, $^1J_{CF} \sim 248$), 141.5 (дм, C-4', $^1J_{CF} = 256$), ~ 140.2 (дм, C-3 и C-4, $^1J_{CF} \sim 256$), 137.6 (дм, C-3',5', $^1J_{CF} = 253.5$), 124.1 (м, C-1), 114.5 (т, C-1', $^2J_{CF} \sim 14$), 108.5 (д, C-6, $^2J_{CF} = 22$), 60.6 (с, C-1a).

3.9 Генерирование полифтор-1,1-дифенилалк-1-ильных катионов

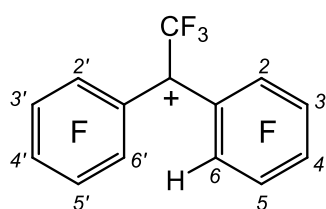
Генерирование 1-(тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)трифторэт-1-ильных катионов

1. Из дифенилэтана **149** (0.11 г, 0.26 ммоль), SbF_5 (1.19 г, 5.49 ммоль) и SO_2ClF (0.43 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **162**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.06 г смеси, содержащей соединения **152** и **149** в соотношении 88:12 (ЯМР ^{19}F).
2. Из дифенилэтана **150** (0.11 г, 0.26 ммоль), SbF_5 (1.1 г, 5.07 ммоль) и SO_2ClF (0.27 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **170**. После записи спектров раствор обрабатывали по

процедуре **В** и получили 0.05 г смеси, содержащей соединения **153** и **150** в соотношении 89:11 (ЯМР ^{19}F).

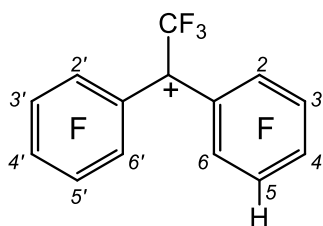
- Из дифенилэтана **151** (0.1 г, 0.24 ммоль), SbF_5 (1.02 г, 4.7 ммоль) и SO_2ClF (0.39 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **165**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.05 г смеси, содержащей соединения **154** и **151** в соотношении 77:23 (ЯМР ^{19}F).

1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)трифторэт-1-ильный катион (**162**)



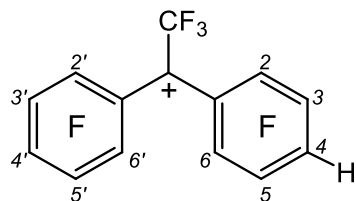
ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 109.4 (24.8) (м, 3F, CF_3), 100.1 (88.0) (дддд, 1F, F-4), 79.5 (55.2) (дд, 1F, F-2), 46.7 (33.1) (тт, 1F, F-4'), 44.3 (18.9) (дм, 1F, F-5), 42.6 (16.6) (м, 2F, F-2',6'), 23.8 (14.5) (дд, 1F, F-3), 10.7 (8.4) (м, 2F, F-3',5'); $J_{3',4'} \sim J_{5',4'} \sim 19$, $J_{2',4'} \sim J_{6',4'} \sim 18$, $J_{2,3} = 15$, $J_{2,4} = 64$, $J_{3,4} = J_{4,5} = 22$, $J_{\text{H}(6)\text{--F}(4)} = 6$.

1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)трифторэт-1-ильный катион (**170**)



ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 130.2 (94.5) (дддд, 1F, F-4), 109.8 (58.7) (дм, 1F, F-6), 102.6 (19.2) (м, 3F, CF_3), 75.6 (42.3) (м, 1F, F-2), 41.0 (27.5) (тт, 1F, F-4'), 39.7 (14.9) (м, 2F, F-2',6'), 18.3 (18.6) (дд, 1F, F-3), 9.9 (7.9) (м, 2F, F-3',5'); $J_{3',4'} \sim J_{5',4'} \sim 19$, $J_{2',4'} \sim J_{6',4'} \sim 16$, $J_{2,3} = 12$, $J_{2,4} = 52$, $J_{3,4} = 25$, $J_{4,6} = 59.5$, $J_{\text{H}(5)\text{--F}(4)} = 9$.

1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)трифторэт-1-ильный катион (**165**)



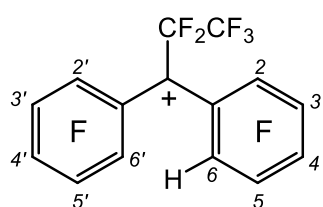
ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 102.5 (18.9) (м, 3F, CF_3), 100.7 (87.2) (тт, 1F, F-4'), 72.9 (47.8) (м, 2F, F-2',6'), 42.4 (18.2) (м, 2F, F-2,6), 34.4 (9.0) (м, 2F, F-3,5), 18.8 (16.6) (м, 2F, F-3',5'); $J_{3',4'} = J_{5',4'} = 23$, $J_{2',4'} = J_{6',4'} = 51$.

Генерирование 1-(тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)пентафторпроп-1-ильных катионов

- Из дифенилпропана **173** (0.12 г, 0.26 ммоль), SbF_5 (1.14 г, 5.26 ммоль) и SO_2Cl_2 (0.35 г, 2.59 ммоль) по процедуре **С** получали раствор катиона **186**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.09 г смеси, содержащей соединения **174**, **E-175** и **Z-175** в соотношении 49:48:3 (ЯМР ^{19}F).
- Из дифенилпропана **183** (0.13 г, 0.28 ммоль), SbF_5 (1.20 г, 5.54 ммоль) и SO_2Cl_2 (0.43 г, 3.19 ммоль) по процедуре **С** получали раствор катиона **246**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.11 г смеси, содержащей соединения **184**, **E-185** и **Z-185** в соотношении 68:15:17 (ЯМР ^{19}F).

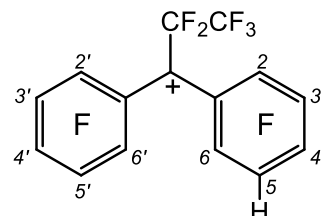
3. Из дифенилпропана **176** (0.11 г, 0.24 ммоль), SbF_5 (1.02 г, 4.70 ммоль) и SO_2Cl_2 (0.38 г, 2.81 ммоль) по процедуре **С** получали раствор катиона **187**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.07 г смеси, содержащей соединения **247** и **248** в соотношении 77:23 (ЯМР ^{19}F). Из объединенных реакционных смесей, полученных в аналогичных экспериментах, было выделено 0.29 г соединения **247** и 0.055 г соединения **248**.

1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)пентафторпроп-1-ильный катион (186)



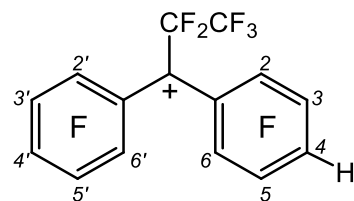
ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): $\delta(\Delta\delta)$ 100.3 (88.2) (ддд, 1F, F-4), 85.7 (1.6) (м, 3F, CF_3), 77.1 (51.7) (дд, 1F, F-2), 61.6 (19.0) (м, 2F, CF_2), 47.1 (33.5) (м, 1F, F-4'), 43.9 (18.8) (д, 1F, F-5), 42.1 (15.0) (м, 2F, F-2',6'), 23.5 (14.1) (дд, 1F, F-3), 10.7 (8.5) (м, 2F, F-3',5'); $J_{2,3} = 13.5$, $J_{2,4} = 63$, $J_{3,4} = 22$, $J_{4,5} = 22$.

1-(2,3,4,6-Тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)пентафторпроп-1-ильный катион (246)



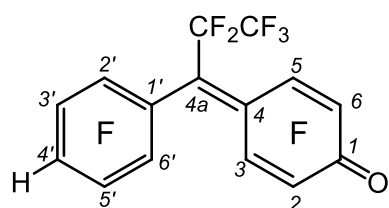
ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): $\delta(\Delta\delta)$ 131.2 (95.5) (дддд, 1F, F-4), 110.5 (58.0) (м, 1F, F-6), 87.3 (3.5) (м, 3F, CF_3), 76.6 (42.3) (м, 1F, F-2), 59.6 (18.1) (м, 2F, CF_2), 40.9 (27.7) (тт, 1F, F-4'), 39.7 (13.5) (м, 2F, F-2',6'), 18.9 (19.2) (дд, 1F, F-3), 10.2 (8.3) (м, 2F, F-3',5'); $J_{\text{F}(4)\text{--F}(3',5')} = 19$, $J_{\text{F}(4')\text{--F}(2',6')} = 15$, $J_{2,4} = 54$, $J_{2,3} = 10$, $J_{3,4} = 25$, $J_{4,6} = 59$, $J_{\text{H}(5)\text{--F}(4)} = 8$.

1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-1-(пентафторфенил)пентафторпроп-1-ильный катион (187)



ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): $\delta(\Delta\delta)$ 101.2 (87.7) (тт, 1F, F-4'), 87.2 (3.5) (м, 3F, CF_3), 73.3 (46.9) (м, 2F, F-2',6'), 60.0 (18.5) (м, 2F, CF_2), 46.2 (17.2) (м, 2F, F-2,6), 35.0 (9.7) (м, 2F, F-3,5), 19.2 (17.1) (м, 2F, F-3',5'); $J_{\text{F}(4')\text{--F}(3',5')} = 23$, $J_{\text{F}(4')\text{--F}(2',6')} = 50$.

2,3,5,6-тетрафтор-4-[1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)пентафторпропилиден]циклогекса-2,5-диен-1-он (248)



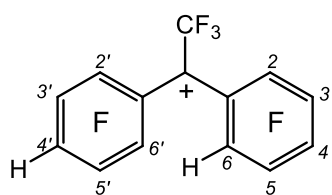
Желтые кристаллы; Т.пл. 88.0–89.0 °С (CH_2Cl_2 –гексан). **ИК** (CCl_4); ν 3080 (C–H), 1682 (C=O), 1633, 1504, 1327, 1219, 1203, 1155, 1101, 1076, 974, 939, 854, 837, 694, 683 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (400.1 МГц, CDCl_3): δ 7.27 (тт, H-4'); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 82.9 (д, 3F, CF_3), 58.8 (д, 2F, CF_2), 35.3 (ткдд, 1F, F-5), 29.9 (дд, 1F, F-3), 25.0 (м, 2F, F-3',5'), 23.7 (м, 2F, F-2',6'), 17.2 (д, 1F, F-6), 16.6 (д, 1F, F-2); $J_{2,3} = 7$, $J_{3,5} = 7.5$, $J_{5,6} = 5.5$, $J_{\text{F}(5)\text{--CF}_2} = 68.5$, $J_{\text{F}(5)\text{--CF}_3} = 28.5$, $J_{\text{H}(4')\text{--F}(2',6')} = 7.5$, $J_{\text{H}(4')\text{--F}(3',5')} = 9$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 169.2 (тт, C-1, $^2J_{\text{CF}} = 22$, $^3J_{\text{CF}} = 7$), 147.2 (ддд, C-2 или C-6, $^1J_{\text{CF}} = 278$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $^3J_{\text{CF}} = 11$), 145.8 (ддд, C-2 или C-6, $^1J_{\text{CF}} = 283$, $^2J_{\text{CF}} =$

16, $^3J_{CF} = 7$), 145.7 (дм, C-3',5', $^1J_{CF} = 252$), 143.3 (дд, C-2',6', $^1J_{CF} = 250.5$, $^2J_{CF} = 15$), 141.4 (ддд, C-3 или C-5, $^1J_{CF} = 275$, $^2J_{CF} = 13$, $^3J_{CF} = 6$), 140.7 (ддд, C-3 или C-5, $^1J_{CF} = 275$, $^2J_{CF} = 12.5$, $^3J_{CF} = 6$), 129.6 (м, C-4a), 127.3 (м, C-4), 118.3 (кт, CF₃, $^1J_{CF} = 289$, $^2J_{CF} = 36$), 112.8 (т, C-1', $^2J_{CF} \sim 18$), 111.5 (тк, CF₂, $^1J_{CF} = 261$, $^2J_{CF} = 40.5$), 108.9 (т, C-4', $^2J_{CF} = 22$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для C₁₅HO₂F₁₃ [M]⁺ 443.9814; найдено 443.9817. Элем. анализ: вычислено для C₁₅HO₂F₁₃: C, 40.56; F, 55.61%; найдено: C, 40.32; F, 55.30%.

Генерирование 1,1-бис(тетрафторфенил)трифторэт-1-ильных катионов

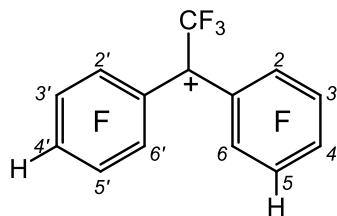
1. Из дифенилэтана **196** (0.085 г, 0.21 ммоль), SbF₅ (1.01 г, 4.66 ммоль) и SO₂ClF (0.33 г) по процедуре **C** получали раствор катиона **210**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **B** и получили 0.06 г смеси, из которой колоночной хроматографией (элюент CHCl₃) выделили 0.04 г соединения **249**.
2. Из дифенилэтана **205** (0.14 г, 0.35 ммоль), SbF₅ (1.51 г, 6.96 ммоль) и SO₂ClF (0.34 г) по процедуре **C** получали раствор катиона **215**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **B** и получили 0.11 г смеси, из которой колоночной хроматографией (элюент CHCl₃) выделили 0.09 г соединения **250**.
3. Из дифенилэтана **199** (0.12 г, 0.30 ммоль), SbF₅ (1.18 г, 5.44 ммоль) и SO₂ClF (0.31 г) по процедуре **C** получали раствор катиона **212**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **B** и получили 0.10 г смеси, из которой колоночной хроматографией (элюент CHCl₃) выделили 0.03 г соединения **251**.

1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)трифторэт-1-ильный катион (210)

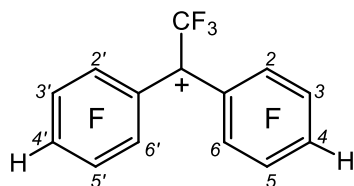


ЯМР ¹⁹F (282.4 МГц, SbF₅–SO₂ClF): δ ($\Delta\delta$) 109.7 (25.0) (м, 3F, CF₃), 105.1 (93.4) (ддд, 1F, F-4), 84.5 (60.2) (дм, 1F, F-2), 45.0 (20.0) (дм, 1F, F-5), 38.5 (13.4) (м, 2F, F-2',6'), 33.0 (7.9) (м, 2F, F-3',5'), 24.2 (15.1) (дд, 1F, F-3); $J_{2,3} = 16$, $J_{2,4} = 69$, $J_{3,4} = 22$, $J_{4,5} = 23$.

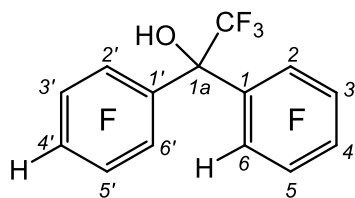
1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)трифторэт-1-ильный катион (215)



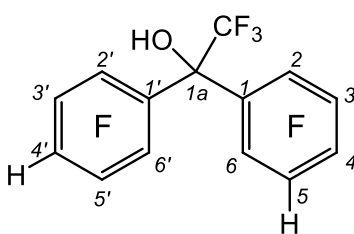
ЯМР ¹⁹F (282.4 МГц, SbF₅–SO₂ClF): δ ($\Delta\delta$) 135.7 (100.4) (ддд, 1F, F-4), 114.2 (63.1) (м, 1F, F-6), 102.6 (19.1) (м, 3F, CF₃), 78.3 (45.3) (м, 1F, F-2), 35.1 (11.2) (м, 2F, F-2',6'), 32.2 (7.3) (м, 2F, F-3',5'), 19.0 (19.5) (дм, 1F, F-3); $J_{2,4} = 58$, $J_{3,4} = 25$, $J_{4,6} = 58$.

1,1-Бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)трифторэт-1-ильный катион (212)

ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): $\delta(\Delta\delta)$ 102.4 (18.7) (м, 3F, CF_3), 57.3 (33.1) (м, 2F, F-2',6'), 38.1 (13.0) (м, 2F, F-3',5').

1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)-1-(2,3,5,6-тетрафторфенил)трифторэтан-1-ол (249)

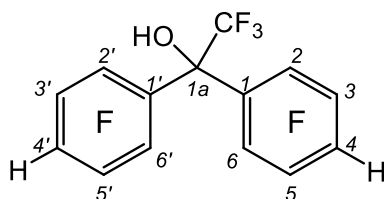
Бесцветная жидкость. **ИК** (пленка): ν 3606 (ОН), 3112, 3091 (C–H), 1631, 1612, 1535, 1496. 1392, 1362, 1331, 1267, 1186, 1124, 1099, 972, 930, 858, 831, 771, 712 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.40 (м, 1H, H-6), 7.20 (тт, 1H, H-4'), 4.08 (м, 1H, ОН); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 84.9 (тд, 3F, CF_3), 25.1 (м, 2F, F-3',5'), 24.6 (м, 1F, F-2), 24.0 (дддд, 1F, F-5), 24.0 (м, 2F, F-2',6'), 9.4 (дддд, 1F, F-4), 8.0 (ддд, 1F, F-3); $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 8$, $J_{2,5} = 11$, $J_{3,4} = 20$, $J_{3,5} = 3$, $J_{4,5} = 21$, $J_{\text{CF}_3\text{--F}(2',6')} = 15$, $J_{\text{CF}_3\text{--F}(2)} = 8$, $J_{\text{H}(6)\text{--F}(4)} = 6$, $J_{\text{H}(6)\text{--F}(5)} = 11$, $J_{\text{H}(4')\text{--F}(2',6')} = 8$, $J_{\text{H}(4')\text{--F}(3',5')} = 9$. **ЯМР ^{13}C** (100.6 МГц, CDCl_3): δ ~146.5 (дм, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} \sim 250$), ~146.5 (дм, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} \sim 250$), 145.7 (дд, C-2 или C-5, $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 12$), 144.6 (дддд, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 252$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $J_{\text{CF}} = 5$, $J_{\text{CF}} = 5$), 141.17 (дддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 257.5$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$, $^2J_{\text{CF}} = 12$, $^3J_{\text{CF}} = 3.5$), 141.06 (дддд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 254$, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, $^3J_{\text{CF}} = 4.5$), 123.3 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 286$), 121.0 (м, C-1), 116.8 (т, C-1', $^2J_{\text{CF}} = 11$), 109.8 (д, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 22$), 107.8 (т, C-4', $^2J_{\text{CF}} = 22.5$), 75.9 (к, C-1a, $^2J_{\text{CF}} = 34$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{OF}_{11}$ $[\text{M}]^+$ 396.0003, найдено 396.0004. **Элем. анализ**: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{OF}_{11}$: C, 42.45; H, 0.76; F, 52.75%; найдено: C, 42.20; H, 0.77; F, 52.77%.

1-(2,3,5,6-Тетрафторфенил)-1-(2,3,4,6-тетрафторфенил)трифторэтан-1-ол (250)

Бесцветная жидкость. **ИК** (пленка): ν 3612 (ОН), 3091 (C–H), 1647, 1614, 1522, 1496, 1456, 1389, 1346, 1261, 1211, 1184, 1124, 1099, 1061, 1028, 979, 926, 847, 787, 708 cm^{-1} ; **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl_3): δ 7.18 (тт, 1H, H-4'), 6.84 (дддд, 1H, H-5), 4.39 (м, 1H, ОН); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl_3): δ 83.4 (тдд, 3F, CF_3), 49.3 (м, 1F, F-6), 33.4 (дддд, 1F, F-4), 32.0 (м, 1F, F-2), 24.6 (м, 2F, F-3',5'), 22.8 (м, 2F, F-2',6'), -0.7 (дддд, 1F, F-3); $J_{\text{CF}_3\text{--F}(2)} = J_{\text{CF}_3\text{--F}(2')} = J_{\text{CF}_3\text{--F}(6)} = J_{\text{CF}_3\text{--F}(6')} = 15$, $J_{2,3} = 20$, $J_{2,4} = 8$, $J_{3,4} = 22$, $J_{3,6} = 10$, $J_{4,6} = 4$, $J_{\text{H}(5)\text{--F}(2)} = 2$, $J_{\text{H}(5)\text{--F}(3)} = 6$, $J_{\text{H}(5)\text{--F}(4)} = 10$, $J_{\text{H}(5)\text{--F}(6)} = 12$, $J_{\text{H}(4')\text{--F}(2',6')} = 7.5$, $J_{\text{H}(4')\text{--F}(3',5')} = 9$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, CDCl_3): δ 154.6 (дм, C-6, $^1J_{\text{CF}} = 250.5$, $^3J_{\text{CF}} = 12$, $^3J_{\text{CF}} = 7.5$, $^4J_{\text{CF}} = 4.5$), 151.3 (дддд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 255.5$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^3J_{\text{CF}} = 11$, $^3J_{\text{CF}} = 6$), 149.7 (дддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 255$, $^2J_{\text{CF}} = 12.5$, $^3J_{\text{CF}} = 9$, $^3J_{\text{CF}} = 5$), 146.3 (дддд, C-3',5', $^1J_{\text{CF}} = 249$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, $^3J_{\text{CF}} = 10$, $J_{\text{CF}} = 4$), 144.4 (дддд, C-2',6', $^1J_{\text{CF}} = 251$, $^2J_{\text{CF}} = 15.5$, $J_{\text{CF}} = 4.5$, $J_{\text{CF}} = 4.5$), 137.6 (дддд, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 250.5$, $^2J_{\text{CF}} = 17$,

$^2J_{CF} = 15$, $J_{CF} = 5$), 123.4 (к, CF_3 , $^1J_{CF} = 285.5$), 117.4 (т, C-1', $^2J_{CF} = 11$), 111.8 (ддд, C-1, $^2J_{CF} \sim 13$, $^2J_{CF} \sim 12$, $J_{CF} \sim 5$), 107.5 (т, C-4', $^2J_{CF} = 22$), 102.0 (ддд, C-5, $^2J_{CF} = 30.5$, $^2J_{CF} = 21.5$, $J_{CF} \sim 3.5$), 76.5 (к, C-1a, $^2J_{CF} = 35$). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $C_{14}H_3OF_{11}$ 396.0003, найдено 396.0001. Элем. анализ: вычислено для $C_{14}H_3OF_{11}$: C, 42.45; H, 0.76; F, 52.75%; найдено: C, 42.76; H, 0.80; F, 53.11%.

1,1-Бис(2,3,5,6-тетрафторфенил)трифторэтан-1-ол (251)



Белые кристаллы, Т.пл. 90.3–91.5 °С (гексан). ИК (CCl_4): ν 3612 (OH), 3082 (C–H), 1612, 1500, 1277, 1263, 1219, 1186, 924, 854, 708 cm^{-1} ;

ЯМР 1H (300.1 МГц, $CDCl_3$): δ 7.19 (тт, 2H, H-4,4'), 4.45 (м, 1H, OH);

ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $CDCl_3$): δ 83.6 (квинт., 3F, CF_3), 24.7 (м, 4F,

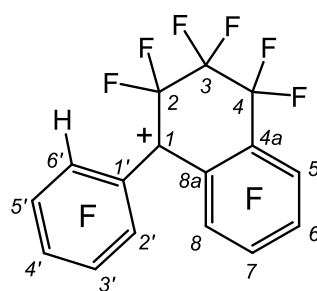
F-3,3',5,5'), 22.9 (м, 4F, F-2,2',6,6'); $J_{CF_3-F(2)} = J_{CF_3-F(2')} = J_{CF_3-F(6)} = J_{CF_3-F(6')} = 15$, $J_{H(4)-F(3,5)} = J_{H(4')-F(3',5')} = 9$, $J_{H(4)-F(2,6)} = J_{H(4')-F(2',6')} = 7.5$. ЯМР ^{13}C (125.8 МГц, $CDCl_3$): δ 146.3 (дддд, C-3,5,3',5', $^1J_{CF} = 250$, $^2J_{CF} = 15.5$, $^3J_{CF} = 10$, $J_{CF} = 4.5$), 144.4 (ддм, C-2,6,2',6', $^1J_{CF} = 252.5$, $^2J_{CF} = 15.5$), 123.3 (к, CF_3 , $^1J_{CF} = 285.5$), 117.1 (т, C-1,1', $^2J_{CF} = 11$), 107.6 (т, C-4,4', $^2J_{CF} = 22.5$), 76.5 (м, C-1a). Масс-спектр (HRMS), m/z : вычислено для $C_{14}H_3OF_{11} [M]^+$ 396.0003, найдено 396.0005.

3.10 Генерирование 1-(2,3,4,5-тетрафторфенил)перфтортетралин-1-ильного (260) и перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантен-10b-ильного (261) катионов

- 1 Из фенилтетралина **229** (0.12 г, 0.25 ммоль), SbF_5 (1.19 г, 5.49 ммоль) и SO_2ClF (0.21 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **260**. Раствор выдерживали 20 °С в течение 2 недель, периодически регистрируя спектры ЯМР ^{19}F . Спектр ЯМР ^{19}F получившегося раствора содержал сигналы катиона **261** в отсутствие сигналов катиона **260**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.09 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 94% (выход 87%) соединения **231**.
- 2 Из флуорантена **230** (0.14 г, 0.31 ммоль), SbF_5 (1.25 г, 5.77 ммоль) и SO_2ClF (0.21 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **261**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.12 г смеси, содержащей (ГЖХ, ЯМР ^{19}F) 96% (выход 86%) соединения **231**.

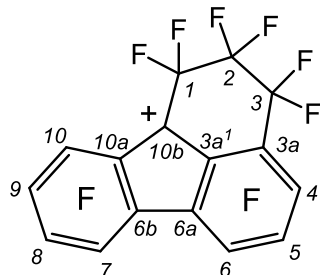
1-(2,3,4,5-Тетрафторфенил)перфтор-1-тетралинильный катион (260)

ЯМР 1H (300.1 МГц, SbF_5-SO_2ClF): δ ($\Delta\delta$) 7.96 (0.55) (м, H-6'); ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, SbF_5-SO_2ClF): δ ($\Delta\delta$) 74.8 (62.6) (ддд, 1F, F-4'), 73.3 (56.2) (ддд, 1F, F-6), 61.3 (32.1) (ддд, 1F, F-8), 60.1 (35.0) (м, 1F, F-2'), 59.6 (м, 1F_A, CF₂-4) и 57.1 (м, 1F_B, CF₂-4), 57.1 (м, 1F_A, CF₂-2) и 52.3 (м, 1F_B, CF₂-2), 43.6 (16.1) (ддт, 1F, F-5), 40.0 (14.2) (дм, 1F, F-5'), 35.1 (м, 1F_A, CF₂-3) и 31.7 (м, 1F_B, CF₂-3), 27.3 (9.7) (ддд, 1F,



F-7), 20.8 (11.7) (дд, 1F, F-3'); $J_{A2,B2} = 276$, $J_{A3,B3} = 275$, $J_{A4,B4} = 300$, $J_{5,6} = 20$, $J_{5,7} = 11$, $J_{6,7} = 19$, $J_{6,8} = 43$, $J_{7,8} = 19$, $J_{2',3'} = 17$, $J_{2',4'} = 40$, $J_{3',4'} = 19$, $J_{4',5'} = 21$. ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 178.4 (90.7) (т, $^2J_{\text{CF}} = 23$, C-1), 159.9 (дм, $^1J_{\text{CF}} = 310$) и 158.3 (дм, $^1J_{\text{CF}} = 307$, C-6, C-4'), 154.7 (дм, $^1J_{\text{CF}} = 296$, C-8, C-2'), 149.7 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 280$, $^2J_{\text{CF}} = 10$) и 149.6 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 269$, $^2J_{\text{CF}} = 10$, C-5, C-5'), 144.0 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 276$, $^2J_{\text{CF}} \sim 12$) и 142.3 (дт, $^1J_{\text{CF}} = 271$, $^2J_{\text{CF}} \sim 12$, C-7, C-3'), 122.7 (м) и 119.4 (м, C-8a, C-1'), 120.9 (11.0) (дм, $^2J_{\text{CF}} = 21$, C-6'), 118.7 (5.8) (тд, $^2J_{\text{CF}} \sim 27$, $^2J_{\text{CF}} \sim 9$, C-4a), 109.3 (тт, $^1J_{\text{CF}} = 269$, $^2J_{\text{CF}} = 28$, $\text{CF}_2\text{-2}$), 107.6 (тт, $^1J_{\text{CF}} = 262$, $^2J_{\text{CF}} = 26$, $\text{CF}_2\text{-4}$), 106.6 (ддтт, $^1J_{\text{CF}} = 272$, $^1J_{\text{CF}} = 266$, $^2J_{\text{CF}} = 26$, $^2J_{\text{CF}} = 26$, $\text{CF}_2\text{-3}$).

Перфтор-1,2,3,10b-тетрагидрофлуорантен-10b-ильный катион (261)



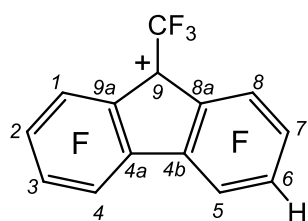
ЯМР ^{19}F (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 99.7 (70.3) (дтм, 1F, F-10), 77.0 (59.8) (дм, 1F, F-8), 71.6 (58.8) (м, 1F, F-5), 61.4 (17.8) (м, 1F, F-6), 57.4 (26.7) (м, 1F, F-7), 54.4 (м, 2F, $\text{CF}_2\text{-3}$), 48.3 (9.2) (дм, 2F, $\text{CF}_2\text{-1}$), 41.3 (9.2) (м, 1F, F-4), 31.1 (м, 2F, $\text{CF}_2\text{-2}$), 20.9 (5.0) (м, 1F, F-9); $J_{1,10} = 29$, $J_{8,10} = 54$. ЯМР ^{13}C (75.5 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 179.1 (85.3) (т, $^2J_{\text{CF}} = 29$, C-10b), 164.1 (12.7 или 13.7) (д, $^1J_{\text{CF}} = 322$, C-10), 163.0 (16.8 или 17.0) (дм, $^1J_{\text{CF}} = 314$, C-8), 160.7 (14.5 или 14.7) (дм, $^1J_{\text{CF}} = 313$, C-5), 152.2 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 282$, $^2J_{\text{CF}} = 13$) и 151.8 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 291$, $^2J_{\text{CF}} = 14$) и 151.1 (дд, $^1J_{\text{CF}} = 298$, $^2J_{\text{CF}} = 16$, C-4, C-6, C-7), 144.9 (1.7) (дт, $^1J_{\text{CF}} = 276$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, C-9), 135.4 (4.2) (с, C-3a¹), 128.9 (7.1 или 7.6) (д, $^2J_{\text{CF}} = 13$, C-6b), 126.9 (7.1) (тд, $^2J_{\text{CF}} = 25$, $^2J_{\text{CF}} = 10$, C-3a), 126.2 (12.2) (дд, $^2J_{\text{CF}} = 11$, $^2J_{\text{CF}} = 8$, C-10a), 123.9 (2.1 или 2.6) (д, $^2J_{\text{CF}} = 16$, C-6a), 107.8 (тт, $^1J_{\text{CF}} = 272$, $^2J_{\text{CF}} = 26.5$, $^2J_{\text{CF}} = 26.5$, $\text{CF}_2\text{-2}$), 107.3 (тт, $^1J_{\text{CF}} = 263$, $^2J_{\text{CF}} = 27$, $\text{CF}_2\text{-1}$), 104.9 (тт, $^1J_{\text{CF}} = 266$, $^2J_{\text{CF}} = 28$, $\text{CF}_2\text{-3}$).

3.11 Генерирование полифтор-9-метилфлуорен-9-ильных катионов

- Из флуорена **155** (0.09 г, 0.24 ммоль), SbF_5 (1.06 г, 4.89 ммоль) и SO_2ClF (0.37 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **252**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.06 г смеси, из которой колоночной хроматографией (элюент CHCl_3) выделили 0.05 г соединения **157**.
- Из смеси флуоренов **155** и **198** (0.11 г, 65:35), SbF_5 (1.07 г, 4.94 ммоль) и SO_2ClF (0.22 г) по процедуре **С** получали раствор катионов **252** и **253** в аналогичном соотношении. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.08 г смеси, из которой колоночной хроматографией (элюент CHCl_3) выделили 0.02 г фракции, содержащей соединения **157** и **256** (25 : 75).

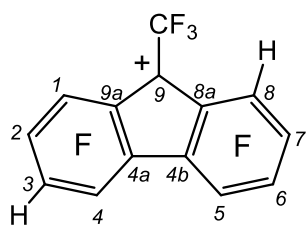
- Из флуорена **200** (0.08 г, 0.22 ммоль), SbF_5 (1.17 г, 5.40 ммоль) и SO_2ClF (0.34 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **254**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.055 г смеси, из которой колоночной хроматографией (элюент CHCl_3) выделили 0.04 г соединения **257**.
- Из флуорена **206** (0.037 г, 0.27 ммоль), SbF_5 (0.94 г, 4.34 ммоль) и SO_2ClF (0.36 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **255**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.03 г смеси, из которой колоночной хроматографией (элюент CHCl_3) выделили 0.015 г соединения **258**.
- Из бифлуорена **207** (0.075 г, 0.11 ммоль), SbF_5 (1.08 г, 4.98 ммоль) и SO_2ClF (0.36 г) по процедуре **С** получали раствор катиона **259**. После записи спектров раствор обрабатывали по процедуре **В** и получили 0.08 г сложной смеси.

1,2,3,4,5,7,8-Гептафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ильный катион (252)

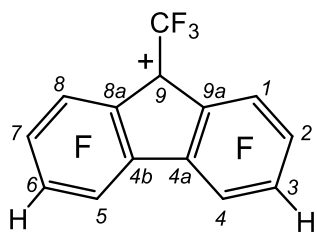


ЯМР ^1H (400.1 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 6.73 (м, 1H, H-6); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 98.9 (13.2) (дд, 3F, CF_3), 89.1 (62.6) (м, 1F, F-1), 86.1 (63.7) (м, 1F, F-8), 81.3 (65.7) (дм, 1F, F-3), 80.4 (26.8) (дм, 1F, F-5), 49.6 (20.4) (дм, 1F, F-4), 46.8 (12.8) (м, 1F, F-7), 17.6 (7.0) (дд, 1F, F-2); $J_{1,2} = J_{2,3} = 16$, $J_{1,3} = 52$, $J_{4,5} = 63.5$, $J_{\text{F}(1)\text{--CF}_3} = J_{\text{F}(8)\text{--CF}_3} = 42$. **ЯМР ^{13}C** (100.6 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 177.2 (к, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 45$), 165.0 (д, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 313$), 160.9 (д, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 315.5$), 159.9 (дд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 321$, $^2J_{\text{CF}} = 16$), 159.3 (д, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 289$), 156.9 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 274$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}} = 13$), 147.6 (дд, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 285$, $^2J_{\text{CF}} = 11$), 143.9 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 270.5$, $^2J_{\text{CF}} \sim 13$, $^2J_{\text{CF}} \sim 14$), 129.8 (д, C-4a, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$), 129.2 (м, C-6), 128.8 (м, C-8a или C-9a), 127.8 (м, C-8a или C-9a), 119.0 (д, C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 19$), 115.3 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 278$).

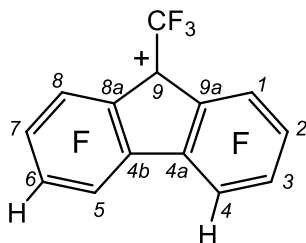
1,2,4,5,6,7-Гексафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ильный катион (253)



В смеси с катионом **253** (**252** : **253** = 67:33). **ЯМР ^1H** (400.1 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 7.15 (м, 1H, H-8), 6.43 (м, 1H, H-3); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ ($\Delta\delta$) 97.9 (13.6) (д, 3F, CF_3), 83.9 (31.4) (дм, 1F, F-4), 82.0 (72.6) (м, 1F, F-6), 81.7 (59.5) (м, 1F, F-1), 48.3 (15.6) (м, 1F, F-2), 48.3 (14.9) (м, 1F, F-5), 41.6 (9.5) (м, 1F, F-7); $J_{4,5} = 53.5$, $J_{\text{F}(1)\text{--CF}_3} = 24$. **ЯМР ^{13}C** (100.6 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 176.1 (к, C-9, $^2J_{\text{CF}} \sim 40$), 165.1 (дм, C-6, $^1J_{\text{CF}} \sim 320$), 160.2 (д, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 291$), 159.4 (дм, C-1, $^1J_{\text{CF}} \sim 316$), 157.8 (дм, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 278$), 154.5 (дд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 270$, $^2J_{\text{CF}} = 8$), 149.4 (дд, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 285$, $^2J_{\text{CF}} = 10$), 141.0 (м, C-8a), 138.0 (м, C-4b), 130.7 (м, C-8), 129.0 (м, C-9a), 126.6 (дд, C-3, $^2J_{\text{CF}} \sim 30$, $^2J_{\text{CF}} \sim 22$), 118.6 (д, C-4a, $^2J_{\text{CF}} = 19$), 116.0 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 277$).

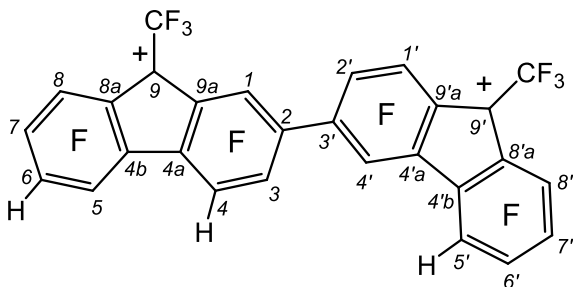
1,2,4,5,7,8-Гексафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ильный катион (254)


ЯМР ^1H (500.1 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 6.71 (м, 2H, H-3,6); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): $\delta(\Delta\delta)$ 98.3 (12.5) (т, 3F, CF_3), 88.9 (67.0) (км, 2F, F-1,8), 75.4 (22.6) (м, 2F, F-4,5), 42.2 (9.7) (м, 2F, F-2,7); $J_{\text{F}(1)\text{--CF}_3} = J_{\text{F}(8)\text{--CF}_3} = 42$. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 179.3 (к, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 44$), 161.1 (дм, C-1,8, $^1J_{\text{CF}} = 327$), 157.8 (дм, C-4,5, $^1J_{\text{CF}} = 299$), 155.5 (дм, C-2,7, $^1J_{\text{CF}} \sim 275$), 135.4 (м, C-3,6), 131.3 (м, C-8a,9a), 124.6 (м, C-4a,4b), 115.2 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 278$).

1,2,3,5,7,8-гексафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ильный катион (255)


ЯМР ^1H (500.1 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 6.52 (м, 1H, H-6), 6.39 (м, 1H, H-4); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): $\delta(\Delta\delta)$ 111.6 (74.9) (дм, 1F, F-3), 98.2 (12.6) (дд, 3F, CF_3), 82.7 (51.6) (м, 1F, F-1), 80.1 (57.6) (м, 1F, F-8), 73.4 (31.4) (м, 1F, F-5), 49.7 (16.6) (м, 1F, F-7), 13.5 (8.6) (дд, 1F, F-2); $J_{1,2} = 17$, $J_{1,3} = 61$, $J_{2,3} = 17$, $J_{\text{F}(1)\text{--CF}_3} = 36.5$ или 42, $J_{\text{F}(8)\text{--CF}_3} = 36.5$ или 42. **ЯМР ^{13}C** (125.8 МГц,

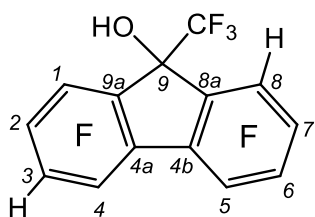
$\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 177.8 (дм, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 315.5$), 174.5 (к, C-9, $^2J_{\text{CF}} = 45$), 161.0 (д, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 285$), 160.6 (дм, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 319$), 158.2 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 278$, $^2J_{\text{CF}} \sim 15$, $^3J_{\text{CF}} \sim 15$), 158.1 (дд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 313$, $^2J_{\text{CF}} = 17.5$), 153.1 (д, C-4a, $^3J_{\text{CF}} = 15$), 143.3 (ддд, C-2, $^1J_{\text{CF}} = 268$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$, $^2J_{\text{CF}} = 13.5$), 129.8 (д, C-9a, $^2J_{\text{CF}} = 10.5$), 127.6 (м, C-8a), 124.2 (дд, C-6, $^2J_{\text{CF}} = 28$, $^2J_{\text{CF}} = 28$), 119.4 (д, C-4b, $^2J_{\text{CF}} = 17$), 117.8 (дд, C-4, $^2J_{\text{CF}} = 23$, $J_{\text{CF}} = 8$), 115.4 (к, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 277$).

1,1',2',3,4',5,6',7,7',8,8'-Ундекафтор-9,9'-бис(трифторметил)-9H,9'H-[2,3'-бифлуорен]-9,9'-диильный катион (259)


ЯМР ^1H (600.1 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 6.79 (м, 1H, H-6), 6.76 (д, 1H, H-4), 6.57 (м, 1H, H-5'); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): $\delta(\Delta\delta)$ 133.3 (71.7) (дм, 1F, F-3), 121.0 (83.8) (дм, 1F, F-6'), 115.3 (60.6) (кд, 1F, F-1), 99.0 (13.2) (дд, 3F, CF_3), 98.7 (12.9) (дд, 3F, CF_3'), 89.4 (57.9) (кд, 1F, F-8'), 85.0 (62.1) (м, 1F, F-8), 76.4 (32.6) (м, 1F, F-5), 75.6 (51.4) (м, 1F, F-1'), 68.4 (26.5) (м, 1F, F-4'), 56.6 (21.9) (м, 1F, F-2'), 51.8 (17.0) (м, 1F, F-7), 16.0 (10.2) (дд, 1F, F-7'); $J_{1,3} = 40$, $J_{\text{F}(1)\text{--CF}_3} = 42.5$ или 38.5, $J_{\text{F}(8)\text{--CF}_3} = 42.5$ или 38.5, $J_{\text{F}(1')\text{--CF}_3'} = 42$ или 35.5, $J_{\text{F}(8')\text{--CF}_3'} = 42$ или 35.5, $J_{8,6'} = 69$, $J_{\text{H}(4)\text{--F}(3)} = 7.5$. **ЯМР ^{13}C** (150.9 МГц, $\text{SbF}_5\text{--SO}_2\text{ClF}$): δ 184.3 (дм, C-3, $^1J_{\text{CF}} = 313$), 179.8 (дм, C-6', $^1J_{\text{CF}} = 324$), 175.6 и 174.3 (к, C-9 и C-9', $^2J_{\text{CF}} \approx 45$), 170.2 (дд, C-1, $^1J_{\text{CF}} = 312.5$, $J_{\text{CF}} = 11.5$), 162.1 (дм, C-8', $^1J_{\text{CF}} = 315$), 161.4 (дм, C-5, $^1J_{\text{CF}} = 287$), 159.1 (дд, C-8, $^1J_{\text{CF}} = 317$, $^2J_{\text{CF}} = 16$), 158.4 (ддд, C-7, $^1J_{\text{CF}} = 278$, $^2J_{\text{CF}} = 15$, $^3J_{\text{CF}} = 15$), 157.2 (д,

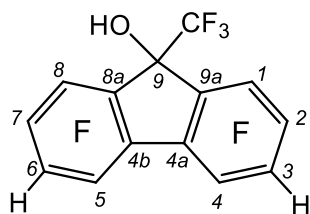
C-4a, $^3J_{CF} = 16$), 156.2 (д, C-4', $^1J_{CF} = 284$), 155.4 (дд, C-2', $^1J_{CF} = 280$, $^2J_{CF} = 16$), 155.0 (дд, C-1', $^1J_{CF} = 309$, $^2J_{CF} = 16$), 152.6 (д, C-4'b, $^3J_{CF} = 15.5$), 143.8 (ддд, C-7', $^1J_{CF} = 271$, $^2J_{CF} = 13$, $^3J_{CF} = 13$), 130.4 (д, C-8'a, $^2J_{CF} = 10$), 128.0 (м, C-9'a), 128.0 (м, C-9a), 127.4 (м, C-8a), 125.8 (дд, C-6, $^2J_{CF} = 32$, $^2J_{CF} = 21$), ~119.3 (м, C-5'), ~119.3 (м, C-4b), ~118.9 (м, C-3'), ~118.9 (м, C-4'a), 117.9 (дм, C-4, $^2J_{CF} = 25$), 115.5 (к, CF₃, $^1J_{CF} = 277$), 115.4 (к, CF₃, $^1J_{CF} = 277$), 108.1 (дд, C-2, $^2J_{CF} = 19$, $^2J_{CF} = 19$).

1,2,4,5,6,7-Гексафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ол (256)



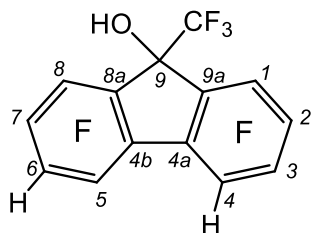
В смеси с соединением **157** (**157** : **256** = 25 : 75). **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl₃): δ 7.35 (дд, 1H, H-8), 7.12 (ддд, 1H, H-3), 3.32 (м, 1H, OH); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl₃): δ 83.7 (д, 3F, CF₃), 52.2 (дддд, 1F, F-4), 32.5 (ддд, 1F, F-5), 31.4 (м, 1F, F-2), 31.4 (м, 1F, F-7), 17.7 (кддд, 1F, F-1), 7.3 (ддд, 1F, F-6); $J_{1,2} = 21$, $J_{1,4} = 18$, $J_{F(1)-CF_3} = 19$, $J_{2,4} = 5$, $J_{4,5} = 73$, $J_{5,6} = 20$, $J_{5,7} = 8$, $J_{6,7} = 20$, $J_{H(3)-F(1)} = 6$, $J_{H(3)-F(2)} = 10$, $J_{H(3)-F(4)} = 9$, $J_{H(8)-F(6)} = 6$, $J_{H(8)-F(7)} = 7$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для C₁₄H₃OF₉ [M]⁺ 358.0035, найдено 358.0031.

1,2,4,5,7,8-Гексафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ол (257)



Белые кристаллы, Т.пл. 86.4–87.4 °С (гексан). **ИК** (CCl₄): ν 3585 (OH), 3084 (C–H), 1639, 1520, 1514, 1425, 1335, 1273, 1196, 1186, 1153, 1132, 1057, 1026, 1007, 858, 827, 708 см⁻¹; **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl₃): δ 7.12 (м, 2H, H-3,6), 3.56 (м, 1H, OH); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl₃): δ 84.9 (т, 3F, CF₃), 52.2 (м, 2F, F-4,5), 31.4 (м, 2F, F-2,7), 18.2 (м, 2F, F-1,8); $J_{1,CF_3} = J_{8,CF_3} = 19$. **ЯМР ^{13}C** (100.6 МГц, CDCl₃): δ ~151.4 (дм, C-4,5, $^1J_{CF} \sim 260$), 150.9 (дддд, C-2,7, $^1J_{CF} = 256$, $^2J_{CF} = 14$, $^3J_{CF} = 6$, $J_{CF} = 6$), 144.8 (дд, C-1,8, $^1J_{CF} = 255$, $^2J_{CF} = 15$), 128.2 (д, C-8a,9a, $^2J_{CF} = 12.5$), 123.6 (к, CF₃, $^1J_{CF} = 287$), 120.0 (м, C-4a,4b), 109.4 (м, C-3,6), 83.6 (к, C-9, $^2J_{CF} = 34$). Масс-спектр (**HRMS**), m/z : вычислено для C₁₄H₃OF₉ [M]⁺ 358.0035, найдено 358.0037.

1,2,3,5,7,8-Гексафтор-9-(трифторметил)флуорен-9-ол (258)



Бесцветная жидкость. **ИК** (CCl₄): ν 3585 (OH), 3084 (C–H), 1633, 1616, 1520, 1502, 1473, 1439, 1331, 1259, 1188, 1134, 1093, 1030, 864 см⁻¹; **ЯМР ^1H** (300.1 МГц, CDCl₃): δ 7.42 (ддд, 1H, H-4), 7.10 (ддд, 1H, H-6), 3.49 (м, 1H, OH); **ЯМР ^{19}F** (282.4 МГц, CDCl₃): δ 84.9 (дд, 3F, CF₃), 41.5 (ддд, 1F, F-5), 34.4 (ддд, 1F, F-3), 31.7 (ддд, 1F, F-7), 27.6 (дкдд, 1F, F-1), 18.8 (кддд, 1F, F-8), 4.0 (ддд, 1F, F-2); $J_{1,2} = 20$, $J_{1,3} = 11$, $J_{1,CF_3} = 18$, $J_{2,3} = 19$, $J_{5,7} = 4$, $J_{5,8} = 19$, $J_{7,8} = 20$, $J_{8,CF_3} = 18$, $J_{H(4)-F(1)} = 2$, $J_{H(4)-F(2)} = 6$, $J_{H(4)-F(3)} = 9$, $J_{H(6)-F(5)} = 8.5$, $J_{H(6)-F(7)} = 10$, $J_{H(6)-F(8)} = 5.5$. Масс-спектр (**HRMS**), m/z : Вычислено для C₁₄H₃OF₉ [M]⁺ 355.0035, найдено 358.0039.

3.12 Кристаллографические данные

В Таблице 3 приведены данные кристаллографических экспериментов и некоторые параметры кристаллических решеток для соединений **201** и **231**.

Таблица 3 – Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры соединений

Параметр	201	231
Брутто-формула	C ₂₀ H ₃ F ₁₃	C ₁₆ HF ₁₃ O
Молекулярная масса	490.22	456.17
Сингония	Триклинная	Тетрагональная
Пространственная группа	<i>P</i> [−] 1	<i>P</i> 4/ <i>n</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.8165(6), 11.4143(6), 14.641(1)	17.6224(8), 17.6224(8), 9.9638(7)
α, β, γ (°)	95.002(5), 101.477(5), 90.120(5)	90, 90, 90
<i>V</i> (Å ³)	1764.4(2)	3094.2(4)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{выч}}$ (г/см ³)	1.845	1.958
μ (мм ^{−1})	0.20	0.229
Размер кристалла (мм)	1.00×0.80×0.40	0.53×0.38×0.31
Измеренных отражений	33204	35314
Независимых отражений	6408	2962
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	5186	2233
<i>R</i> _{int}	0.092	0.0645
Область сбора данных по θ (°)	2.6–25.4	2.04–25.75
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, <i>S</i>	0.082, 0.238, 1.02	0.063, 0.186, 1.00
Переменных уточнения	595	275
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (eÅ ^{−3})	0.74, −0.47	0.228, −0.255
R-фактор (%)	8.15	4.86

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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-алкилфлуоренов. 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. Продемонстрирована 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. Продемонстрировано образование из соответствующих предшественников полифторированных 1,1-дифенилалкильных и 9-метилфлуоренильных катионов – ключевых интермедиатов реакции циклизации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ac	– ацил
Alk	– алкил
Ar	– арил
Ar _F	– полифторарил
bpy	– 2,2'-бипиридин
Bu	– бутил
Cy	– циклогексил
DAST	– трифторид диэтиламиносеры
DBU	– 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
DCE	– 1,2-дихлорэтан
DDQ	– 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон
Deoxo-fluor	– трифторид бис(2-метоксиэтил)аминосеры
Et	– этил
H ₀	– Функция кислотности Гаммета
Hal	– галоген
hν	– облучение
ⁱ Pr	– изопропил
LDA	– диизопропиламид лития
LiHDMS	– бис(триметилсилил)амид лития
Me	– метил
MW	– микроволновое облучение
NIS	– N-иодсукцинимид
NMP	– N-метил-2-пирролидон
NSFI	– N-фторбензолсульфонимид
o-tol	– <i>орто</i> -толил
PBSF	– перфторбутансульфонил фторид
Ph	– фенил
Piv	– пивалоил
PPA	– полифосфорная кислота
Pu	– пиридин

Selectfluor	– 1-хлорметил-4-фтор-1,4-дiazониабицикло[2.2.2]октана бис(тетрафторборат)
TBAB	– тетрабутиламмония бромид
^t Bu	– <i>трет</i> -бутил
Tf	– трифлил
TMS	– триметилсилил
Ts	– тозил
^α Py	– α-пиридил
^β Py	– β-пиридил
Δ	– в условиях реакции – нагревание, кипячение; в иных случаях – изменение указанной величины
ГМФТА	– гексаметилфосфортриамид
ДМСО	– диметилсульфоксид
ДМФА	– N,N-Диметилформамид
КССВ	– константа спин-спинового взаимодействия
мол%	– мольная доля в процентах
ТГФ	– тетрагидрофуран

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Politanskaya L. V., Selivanova G.A., Panteleeva E. V., Tretyakov E. V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Y.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Y.V., Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B. et al. Organofluorine chemistry: promising growth areas and challenges // Russian Chemical Reviews. 2019. Vol. 88, № 5. P. 425–569.
2. Kirsch P. Modern Fluoroorganic Chemistry. Weinheim: Wiley, 2013. 384 p.
3. Reddy V.P. Organofluorine Chemistry. Synthesis and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2020. 344 p.
4. Babudri F., Farinola G.M., Naso F., Ragni R. Fluorinated organic materials for electronic and optoelectronic applications: the role of the fluorine atom // Chemical Communications. 2007. № 10. P. 1003–1022.
5. Ogawa Y., Tokunaga E., Kobayashi O., Hirai K., Shibata N. Current Contributions of Organofluorine Compounds to the Agrochemical Industry // iScience. 2020. Vol. 23, № 9. P. 101467.
6. Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneur V. Fluorine in medicinal chemistry // Chemical Society Reviews. 2008. Vol. 37, № 2. P. 320–330.
7. Ohkubo K., Sakamoto Y., Suzuki T., Tsuzuki T., Kumaki D., Tokito S. Synthesis, structure, and transport property of perfluorinated oligofluorenes // Chemistry – A European Journal. 2008. Vol. 14, № 15. P. 4472–4474.
8. Ma G., Zhao H., Wang J., Le Y., Jiang H., Deng H., Hao J., Wan W. Studies of fluorine auxochrome in C9-fluorenyl anthracenes on optoelectronic property for blue electroluminescent materials // Dyes and Pigments. 2018. Vol. 158. P. 420–427.
9. Keshtov M.L., Konstantinov I.O., Krayushkin M.M., Kuklin S.A., Masoud S.M., Osipov S.N., Khokhlov A.R. New electron-accepting quinoxalinothiadiazole-containing heterocycles as promising building blocks for organic optoelectronic devices // Doklady Chemistry. 2016. Vol. 468, № 2. P. 202–207.
10. Inagi S., Yamaguchi T., Hayashi S., Koseki K., Fuchigami T. Electropolymerization of 9,9-difluorofluorene in $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ toward a photostable n-type material // Electrochemistry Communications. 2010. Vol. 12, № 5. P. 661–663.

11. Calderazzo F., Masi F., Pampaloni G., Passarelli V., Santi R., Sommazzi A., Spera S., Tumminia F. Perfluorofluorenyl anions and their use as co-catalysts in the zirconocene-promoted polymerization of olefins // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2005. Vol. 690, № 21–22. P. 4886–4898.
12. Liu G., Kim H., Wang P., Fricke D.R., Chen H., Wang T., Shen Q., Zhou J. Further lead optimization on Bax activators: Design, synthesis and pharmacological evaluation of 2-fluoro-fluorene derivatives for the treatment of breast cancer // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2021. Vol. 219. P. 113427.
13. Link J.O., Taylor J.G., Xu L., Mitchell M., Guo H., Liu H., Kato D., Kirschberg T., Sun J., Squires N., Parrish J., Keller T., Yang Z.-Y., Yang C., Matles M., Wang Y., Wang K., Cheng G. et al. Discovery of Ledipasvir (GS-5885): A Potent, Once-Daily Oral NS5A Inhibitor for the Treatment of Hepatitis C Virus Infection // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 57, № 5. P. 2033–2046.
14. Park Y., Hudson J., Barker R., York B., Brazzell R. Metabolism of the aldose reductase inhibitor ALO1567 in man // *British Journal of Clinical Pharmacology*. 1991. Vol. 32, № 2. P. 221–227.
15. Yan W., Qing J., Mei H., Nong J., Huang J., Zhu J., Jiang H., Liu L., Zhang L., Li J. Identification, synthesis and pharmacological evaluation of novel anti-EV71 agents via cyclophilin A inhibition // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2015. Vol. 25, № 24. P. 5682–5686.
16. Bae I.H., Kim H.S., You Y., Chough C., Choe W., Seon M.K., Lee S.G., Keum G., Jang S.K., Moon Kim B. Novel benzidine and diaminofluorene prolinamide derivatives as potent hepatitis C virus NS5A inhibitors // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2015. Vol. 101. P. 163–178.
17. Wang D., Yao Y., Wang S., Zhang H., He Z.-X. The Availability of the $\alpha 7$ -Nicotinic Acetylcholine Receptor in Early Identification of Vulnerable Atherosclerotic Plaques: A Study Using a Novel 18F-Label Radioligand PET // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2021. Vol. 9. P. 640037.
18. Inoue M., Nagamori H., Morita T., Kobayashi S., Suzawa K., Kitao Y., Saito T., Kawahara I., Orita T., Akai S., Adachi T., Motomura T. Design and synthesis of novel fluorene derivatives as inhibitors of pyruvate dehydrogenase kinase // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2024. Vol. 109. P. 129839.
19. Teodoro R., Scheunemann M., Wenzel B., Peters D., Deuther-Conrad W., Brust P. Synthesis and radiofluorination of novel fluoren-9-one based derivatives for the imaging of $\alpha 7$ nicotinic acetylcholine receptor with PET // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2018. Vol. 28, № 9. P. 1471–1475.

20. Miyata Y., Minari T., Nemoto T., Isoda S., Komatsu K. Synthesis of fluorinated anti-fluorenaenedione and the structural, electronic, and field-effect properties // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2007. Vol. 5, № 16. P. 2592.
21. Park Y.-I., Lee J.S., Kim B.J., Kim B., Lee J., Kim D.H., Oh S., Cho J.H., Park J. High-Performance Stable n-Type Indenofluorenedione Field-Effect Transistors // *Chemistry of Materials*. 2011. Vol. 23, № 17. P. 4038–4044.
22. Chinnabattigalla S., Dakoju R.K., Gedu S. A recent overview of the synthesis of fluorenes and their analogs // *Tetrahedron*. 2025. Vol. 187, № 5. P. 134896.
23. Kaiser R.P., Caivano I., Kotora M. Transition-metal-catalyzed methods for synthesis of fluorenes // *Tetrahedron*. 2019. Vol. 75, № 22. P. 2981–2992.
24. Позднякович Ю.В., Штейнгарц В.Д. Фторсодержащие карбокатионы. XVII. Генерирование и некоторые превращения полифторированных флуоренильных катионов // *Журнал органической химии*. 1978. Т. 14, № 3. С. 603–610.
25. Vlasov V.M., Yakobson G.G., Petrov E.S., Shatenshtein A.I. Perfluoro-9-phenylfluorenyl anion generation, spectra and thermodynamic stability // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1977. Vol. 9, № 4. P. 321–325.
26. Герасимова Т.Н., Фоменко Т.В., Фокин Е.П. Синтез и некоторые превращения 1,2,3,4-тетрафторфлуоренона // *Журнал органической химии*. 1976. Т. 12, № 4. С. 856–858.
27. Filler R., Fiebig A.E., Pelister M.Y. Fluorocarbanion Chemistry. Octafluorofluorene and Companions // *Journal of Organic Chemistry*. 1980. Vol. 45, № 7. P. 1290–1295.
28. Chambers R.D., Spring D.J. Polyfluoroaryl Organometallic Compounds. Part IX. Reactions of Polyfluoroaryl-lithiums with Dimethyl Carbonate. Octafluorofluorene-9-one // *Journal of the Chemical Society C: Organic*. 1968. Vol. 3. P. 2394–2397.
29. Karpov V.M., Mezhenkova T. V., Platonov V.E., Sinyakov V.R. Skeletal transformations of perfluoro-1-phenylindan under the action of antimony pentafluoride // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2001. Vol. 107. P. 53–57.
30. Mezhenkova T. V., Karpov V.M., Platonov V.E. Formation of fluorene and anthracene derivatives in reactions of perfluorinated 1-alkyl-1-phenyl- and 1-alkyl-2-phenyl-1,2-dihydrocylobutabenzenes with antimony pentafluoride // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2011. Vol. 47, № 7. P. 1018–1025.

31. Mezhenkova T. V., Karpov V.M., Zonov Y. V. Formation of polyfluorofluorenes in the reactions of perfluoro-1,1-diphenylalkanes with antimony pentafluoride // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2018. Vol. 207. P. 59–66.
32. Shi Y., Gao S. Recent advances of synthesis of fluorenone and fluorene containing natural products // *Tetrahedron*. 2016. Vol. 72, № 14. P. 1717–1735.
33. Jones W.D., Ciske F.L. A Convenient Synthesis of Dengibsin // *Journal of Organic Chemistry*. 1996. Vol. 61. P. 3920–3922.
34. Thant M.T., Chatsumpun N., Mekboonsonglarp W., Sritularak B., Likhitwitayawuid K. New Fluorene Derivatives from *Dendrobium gibsonii* and Their α -Glucosidase Inhibitory Activity // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 21. P. 4931.
35. Ali G., Cuny G.D. Synthesis of the Tetracyclic Framework of Polycyclic Spiro Lignan Natural Products // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, № 15. P. 9007–9012.
36. Greeshma K., Karthiga A., Thamiz Selvi R., Muthulingam S., Dhanya B S. Fluorene derivative from *Morinda citrifolia* leaf extract: Structural elucidation, quantum chemical studies, and targeted docking in β -thalassemia therapy // *Next Research*. 2026. Vol. 9. P. 101811.
37. Yao L., Sun Y.-F., Ji R.-Y., Tian Z.-C., Zhang S.-H., Zhang G.-W., Lv J.-H. Four new fluorenones isolated from the mycelia of medicinal mushroom *Piptoporus soloniensis* (Dubois:Fr.) Pilat and their anti-inflammatory activity // *Natural Product Research*. 2025. P. 1–8.
38. Kumar R., Viktorova J., Krizkovska B., Lipov J., Ruml T. Structural diversity and biological activities of secondary metabolites isolated from the genus *Selaginella* // *Phytochemistry Reviews*. 2021. Vol. 20, № 6. P. 1209–1243.
39. Kumakura T., Akai N., Nakata M. Photoinduced reversible isomerization of 9*H*-fluorene into 1*H*-fluorene by means of hydrogen-atom migration and the lowest electronically excited triplet state studied by matrix-isolation FTIR spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. 2019. Vol. 714, № August 2018. P. 160–165.
40. Buu-Hoï N.P., Marie C., Périn F., Jacquignon P. Novel rearrangement of the 9*H*-fluorene system into the 1*H*- and 3*H*-fluorene systems // *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*. 1970. № 12. P. 734–734.
41. Ballester M., Castaner J., Riera J., De la Fuente G., Camps M. Reductive dimerizations of perchlorofluorene. Synthesis of an overcrowded, twisted ethylene // *The Journal of Organic Chemistry*. 1985. Vol. 50, № 13. P. 2287–2292.

42. Neuhaus D., Rees C.W. 4a-Methyl-4aH-fluorenes // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1983. № 6. P. 318.
43. Moore H.W., Snyder H.R. Electrophilic Substitution of 4a-Methyl-1,3,9-triphenyl-4aH-fluorene // The Journal of Organic Chemistry. 1964. Vol. 29, № 1. P. 97–99.
44. Li J., Li Z., Yuan Y., Zhu Z., Wang Y., Deng Z., Tu Q., Tan Z., Tang S., Chen Z., Wang Z.-X., Zhu J. Construction of Fused Polycyclic Skeletons via Palladium-Catalyzed Dearomatization of Naphthalenes and Benzenes // Organic Letters. 2025. Vol. 27, № 36. P. 9860–9866.
45. Kurdyukova I. V, Ishchenko A.A. Organic dyes based on fluorene and its derivatives // Russian Chemical Reviews. 2012. Vol. 81, № 3. P. 258–290.
46. Yan Y., Li H., Yu M., Wang H., He J., Wu M., Feng Q., Xie L. Fluorene-based blue emitters: On the path to electrically pumped organic lasers // FlexMat. 2026. P. 1–28.
47. Yakimanskiy A.A., Mitroshin A.M., Chulkova T.G., Miltsov S.A., Yakimansky A. V. Fluorene-based π -conjugated polymers for OLEDs: advances, opportunities, and challenges // Mendelev Communications. 2024. Vol. 34, № 5. P. 609–629.
48. Shaya J., Corridon P.R., Al-Omari B., Aoudi A., Shunnar A., Mohideen M.I.H., Qurashi A., Michel B.Y., Burger A. Design, photophysical properties, and applications of fluorene-based fluorophores in two-photon fluorescence bioimaging: A review // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2022. Vol. 52, № 10. 2021. P. 100529.
49. Patel S., Rathod B., Regu S., Chak S., Shard A. A Perspective on Synthesis and Applications of Fluorenones // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5, № 34. P. 10673–10691.
50. Das A.S., Nair A.R., Sreekumar A., Sivan A. Approaches to Obtaining Fluorenes: An Alternate Perspective // ChemistrySelect. 2022. Vol. 7, № 26. P. e202201097.
51. Tanji Y., Tsuji Y., Fujihara T. Palladium-Catalyzed Synthesis of Fluorenes by Intramolecular C(sp²)–H Activation at Room Temperature // Synlett. 2020. Vol. 31, № 8. P. 805–808.
52. Chernyak N., Gevorgyan V. Synthesis of Fluorenes via the Palladium-Catalyzed 5-exo-dig Annulation of o-Alkynylbiaryls // Advanced Synthesis & Catalysis. 2009. Vol. 351, № 7–8. P. 1101–1114.
53. Ma D., Shi G., Wu Z., Ji X., Zhang Y. Synthesis of 9,9-Disubstituted Fluorenes from 2-Iodobiphenyls and α -Diazoesters under Palladium Catalysis // Journal of Organic Chemistry. 2018. Vol. 83, № 2. P. 1065–1072.

54. Song J., Sun W., Li Y., Wei F., Liu C., Qian Y., Chen S. Halogen-Adjusted Chemoselective Synthesis of Fluorene Derivatives with Position-Controlled Substituents // *Chemistry – An Asian Journal*. 2016. Vol. 11, № 2. P. 211–215.
55. Song J., Li Y., Sun W., Yi C., Wu H., Wang H., Ding K., Xiao K., Liu C. Efficient palladium-catalyzed C(sp²)–H activation towards the synthesis of fluorenes // *New Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 40, № 11. P. 9030–9033.
56. Namkung M.J., Fletcher T.L., Wetzel W.H. Derivatives of Fluorene. XX. Fluorofluorenes. V. New Difluoro-2-acetamidofluorenes for the Study of Carcinogenic Mechanisms // *Journal of Medicinal Chemistry*. 1965. Vol. 8, № 4. P. 551–554.
57. Namkung M.J., Fletcher T.L. Derivatives of fluorene. XXV. Fluorofluorenes. VI // *Canadian Journal of Chemistry*. 1967. Vol. 45, № 21. P. 2569–2575.
58. Wang X., Fu W., Ding Y., An Y., Yuan L., Tian J., Tang B., Wang Z. Acid-Solvent Cluster-Promoted General and Regioselective Friedel-Crafts Acylation with Carboxylic Acids // *Journal of Organic Chemistry*. 2024. Vol. 89, № 23. P. 17355–17361.
59. Motiwala H.F., Vekariya R.H., Aubé J. Intramolecular Friedel–Crafts Acylation Reaction Promoted by 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol // *Organic Letters*. 2015. Vol. 17, № 21. P. 5484–5487.
60. Li G., Wang E., Chen H., Li H., Liu Y., Wang P.G. A general and efficient synthesis of substituted fluorenes and heterocycle-fused indenenes containing thiophene or indole rings utilizing a Suzuki–Miyaura coupling and acid-catalyzed Friedel-Crafts reactions as key steps // *Tetrahedron*. 2008. Vol. 64, № 38. P. 9033–9043.
61. Hamada S., Yoshida S. Synthesis of Fluorenones and Xanthenes through Intramolecular C–F Arylation // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2023. Vol. 96, № 5. P. 401–405.
62. Amara J.P., Swager T.M. Conjugated Polymers with Geminal Trifluoromethyl Substituents Derived from Hexafluoroacetone // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, № 17. P. 5753–5759.
63. Ferraris D., Cox C., Anand R., Lectka T. C–F Bond Activation by Aryl Carbocations: Conclusive Intramolecular Fluoride Shifts between Carbon Atoms in Solution and the First Examples of Intermolecular Fluoride Ion Abstractions // *Journal of the American Chemical Society*. 1997. Vol. 119. P. 4319–4320.
64. Ohwada T., Shudo K. Reaction of diphenylmethyl cations in a strong acid. Participation of carbocations with positive charge substantially delocalized over the aromatic rings // *Journal of the American Chemical Society*. 1988. Vol. 110, № 6. P. 1862–1870.

65. Ohwada T., Suzuki T., Shudo K. Superacid-Catalyzed Electrocyclization of Diphenylmethyl Cations to Fluorenes. Kinetic and Theoretical Revisit Supporting the Involvement of Ethylene Dications // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120, № 19. P. 4629–4637.
66. Olah G.A., Pittman C.U. Stable Carbonium Ions. XXIV. Trifluoromethylcarbonium Ions, Protonated Trifluoromethyl Alcohols, and Protonated Fluoro Ketones // *Journal of the American Chemical Society*. 1966. Vol. 88, № 14. P. 3310–3312.
67. Cohen S. The Cyclization Reaction of Di-(p-halogenophenyl)-trifluoromethylcarbinols // *Journal of the American Chemical Society*. 1957. Vol. 79, № 6. P. 1499–1502.
68. Andrews A.F., Mackie R.K., Walton J.C. The reduction of fluorine-containing triarylmethanols by formic acid // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1980. № 1. P. 96.
69. Tomioka H., Kawasaki H., Kobayashi N., Hirai K. Chemistry of 1-Alkylfluorenylidenes. Steric Effects on Arylcarbene Reactivities // *Journal of the American Chemical Society*. 1995. Vol. 117, № 16. P. 4483–4498.
70. Suzuki K., Weisburger E.K., Weisburger J.H. Derivatives of 3-Fluorofluorene by the Pschorr Synthesis // *The Journal of Organic Chemistry*. 1961. Vol. 26, № 7. P. 2239–2242.
71. Strekowski L., Lee H., Lin S., Czarny A., Derveer D. Van. Synthesis and Conformation of 2-Aminophenyldiarylperfluoroalkylmethanes (Molecular Propellers) // *The Journal of Organic Chemistry*. 2000. Vol. 65, № 22. P. 7703–7706.
72. Kyba E.P., Liu S.T., Chockalingam K., Raghava Reddy B. A General Synthesis of Substituted Fluorenones and Azafluorenones // *Journal of Organic Chemistry*. 1988. Vol. 53, № 15. P. 3513–3521.
73. Lockner J.W., Dixon D.D., Risgaard R., Baran P.S. Practical radical cyclizations with arylboronic acids and trifluoroborates // *Organic Letters*. 2011. Vol. 13, № 20. P. 5628–5631.
74. Liu Z., Tan H., Wang L., Fu T., Xia Y., Zhang Y., Wang J. Transition-metal-free intramolecular carbene aromatic substitution/Büchner reaction: Synthesis of fluorenes and [6,5,7]benzo-fused rings // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2015. Vol. 54, № 10. P. 3056–3060.
75. Zeng T., Zhang H., Xie Z., Dong Y., Gong S., Sun Q. Facile and Efficient Synthesis of Fluorene and Indenoarene Carboxylates from Biaryldiazoacetates via BlueLight-promoted Intramolecular Carbene C–H Insertion // *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2023. Vol. 12, № 1.
76. Kobin B., Grubert L., Blumstengel S., Henneberger F., Hecht S. Vacuum-processable ladder-type oligophenylenes for organic–inorganic hybrid structures: synthesis, optical and electrochemical

properties upon increasing planarization as well as thin film growth // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, № 10. P. 4383.

77. Fu J., Snieckus V. The directed ortho metalation - palladium catalyzed cross coupling connection. A general regiospecific route to 9-phenanthrols and phenanthrenes. Exploratory further metalation // *Canadian Journal of Chemistry*. 2000. Vol. 78, № 6. P. 905–919.
78. Ferreira S., Kaiser C., Ferreira V. A New One-Pot Procedure for a Ring Contraction Reaction using Iodine/H₂O₂ // *Synlett*. 2008. Vol. 2008, № 17. P. 2625–2628.
79. Dickinson C.F., Yang J.K., Yap G.P.A., Tius M.A. Modular Synthesis of a Semibuckminsterfullerene // *Organic Letters*. 2022. Vol. 24, № 28. P. 5095–5098.
80. Lemal D.M. Cycloaddition Chemistry of Tetrafluorothiophene S,S-Dioxide // *The Journal of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 81, № 12. P. 4931–4938.
81. Caivano I., Tošner Z., Císařová I., Nečas D., Kotora M. A General Synthetic Approach and Photophysical Properties of Regioselectively Fluorinated [5]- and [6]-Helical Bispireindenofluorenes // *ChemPlusChem*. 2020. Vol. 85, № 9. P. 2010–2016.
82. Iskra J., Stavber S., Zupan M. Fluorination of Fluorene, Dibenzofuran and Their Open Analogues with Caesium Fluoroxysulfate and Related Fluorinating Reagents // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 2008. Vol. 73, № 12. P. 1671–1680.
83. Namkung M.J., Fletcher T.L. Derivatives of Fluorene. XV. Fluorofluorenes. IV // *The Journal of Organic Chemistry*. 1961. Vol. 26, № 7. P. 2243–2244.
84. Kajigaeshi S., Kobayashi K., Kurata S., Kitajima A., Nakahara F., Nago H., Nishiida A., Fujisaki S. Syntheses and reactions of 1,8-disubstituted fluorene derivatives // *Nippon Kagaku Kaishi*. 1989. Vol. 2559, № 12. P. 2052–2058.
85. Mills N.S., Burns E.E., Hodges J., Gibbs J., Esparza E., Malandra J.L., Koch J. Dications of Fluorenylidenes. Electronic Effects on the Paratropicity / Antiaromaticity of 2,7-Disubstituted Fluorenyl Cations // *Journal of Organic Chemistry*. 1998. Vol. 63, № 1. P. 3017–3022.
86. Baudoux J., Cahard D. Electrophilic Fluorination with N–F Reagents // *Organic Reactions*. 2008. Vol. 69. P. 1–326.
87. Webb E.W., Park J.B., Cole E.L., Donnelly D.J., Bonacorsi S.J., Ewing W.R., Doyle A.G. Nucleophilic (Radio)Fluorination of Redox-Active Esters via Radical-Polar Crossover Enabled by Photoredox Catalysis // *Journal of the American Chemical Society*. 2020. Vol. 142, № 20. P. 9493–9500.

88. Ni C., Hu M., Hu J. Good partnership between sulfur and fluorine: Sulfur-based fluorination and fluoroalkylation reagents for organic synthesis // *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, № 2. P. 765–825.
89. Yin J., Zarkowsky D.S., Thomas D.W., Zhao M.M., Huffman M.A. Direct and convenient conversion of alcohols to fluorides // *Organic Letters*. 2004. Vol. 6, № 9. P. 1465–1468.
90. Qin Y., Poulsen C., Narayanan D., Chan C.B., Chen X., Montes B.R., Tran K.T., Mukminova E., Lin C., Gajhede M., Bullock A.N., Olganier D., Bach A. Structure-Guided Conformational Restriction Leading to High-Affinity, Selective, and Cell-Active Tetrahydroisoquinoline-Based Noncovalent Keap1-Nrf2 Inhibitors // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2024. Vol. 67, № 21. P. 18828–18864.
91. Wang H., Taouil A., Awwa M., Clement T., Zhu C., Kim J., Rendina D., Jayanetti K., Maharaj A., Wang L., Bogdan D., Pepe A., Kaczocha M., Ojima I. SAR study on Novel truxillic acid monoester-Based inhibitors of fatty acid binding proteins as Next-Generation antinociceptive agents // *Bioorganic Chemistry*. 2022. Vol. 129. P. 106184.
92. York C., Prakash G.K.S., Olah G.A. Desulfurative fluorination using nitrosonium tetrafluoroborate and pyridinium poly(hydrogen fluoride) // *Tetrahedron*. 1996. Vol. 52, № 1. P. 9–14.
93. Olah G.A., Shih J.G., Prakash G.K.S. Fluorine-containing reagents in organic synthesis // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1986. Vol. 33, № 1–4. P. 377–396.
94. Kobin B., Grubert L., Mebs S., Braun B., Hecht S. Gradual fluorination of ladder-type quarterphenyl // *Israel Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 54, № 5–6. P. 789–795.
95. Ie Y., Nitani M., Aso Y. Synthesis, Properties, and Structures of Difluoromethylene-bridged Coplanar p -Terphenyl and Its Aryl-capped Derivatives for Electron-transporting Materials // *Chemistry Letters*. 2007. Vol. 36, № 11. P. 1326–1327.
96. Mizuta S., Shibata N., Hibino M., Nagano S., Nakamura S., Toru T. Ammonium bromides/KF catalyzed trifluoromethylation of carbonyl compounds with (trifluoromethyl)trimethylsilane and its application in the enantioselective trifluoromethylation reaction // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63, № 35. P. 8521–8528.
97. Zhao Y., Huang W., Zheng J., Hu J. Efficient and Direct Nucleophilic Difluoromethylation of Carbonyl Compounds and Imines with Me₃SiCF₂H at Ambient or Low Temperature // *Organic Letters*. 2011. Vol. 13, № 19. P. 5342–5345.

98. Cherkupally P., Beier P. Alkoxide-induced nucleophilic trifluoromethylation using diethyl trifluoromethylphosphonate // *Tetrahedron Letters*. 2010. Vol. 51, № 2. P. 252–255.
99. Hirano K., Gondo S., Punna N., Tokunaga E., Shibata N. Gas/Liquid-Phase Micro-Flow Trifluoromethylation using Fluoroform: Trifluoromethylation of Aldehydes, Ketones, Chalcones, and N-Sulfinylimines // *ChemistryOpen*. 2019. Vol. 8, № 4. P. 406–410.
100. Large S., Roques N., Langlois B.R. Nucleophilic Trifluoromethylation of Carbonyl Compounds and Disulfides with Trifluoromethane and Silicon-Containing Bases // *The Journal of Organic Chemistry*. 2000. Vol. 65, № 26. P. 8848–8856.
101. Fujihira Y., Hirano K., Ono M., Mimura H., Kagawa T., Sedgwick D.M., Fustero S., Shibata N. Pentafluoroethylation of Carbonyl Compounds by HFC-125 via the Encapsulation of the K Cation with Glymes // *Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 86, № 8. P. 5883–5893.
102. Pooput C., Dolbier W.R., Médebielle M. Nucleophilic Perfluoroalkylation of Aldehydes, Ketones, Imines, Disulfides, and Diselenides // *The Journal of Organic Chemistry*. 2006. Vol. 71, № 9. P. 3564–3568.
103. Aït-Mohand S., Takechi N., Médebielle M., Dolbier W.R. Nucleophilic Trifluoromethylation Using Trifluoromethyl Iodide. A New and Simple Alternative for the Trifluoromethylation of Aldehydes and Ketones // *Organic Letters*. 2001. Vol. 3, № 26. P. 4271–4273.
104. Riofski M. V, Hart A.D., Colby D.A. Amidinate Salt of Hexafluoroacetone Hydrate for the Preparation of Fluorinated Compounds by the Release of Trifluoroacetate // *Organic Letters*. 2013. Vol. 15, № 1. P. 208–211.
105. Xie Q., Zhu Z., Li L., Ni C., Hu J. A General Protocol for C–H Difluoromethylation of Carbon Acids with TMSCF₂Br // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2019. Vol. 58, № 19. P. 6405–6410.
106. Wang X., Zhang R., Cai J., Liu X., Song H., Liu L., Duan X.H., Hu M. Streamlined Electrochemical Dihalogenation (F, Cl, and Br) of gem-Difluoroalkenes Using Hydrogen Halides as Reagents // *European Journal of Organic Chemistry*. 2024. Vol. 27, № 29. P. 6–11.
107. Cai J., Song H., Liu X., Song H., Liu L., Duan X.-H., Hu M. gem-Difluoroalkenylation of aldehydes and ketones with bis(difluoromethyl)triphenylphosphorane under operationally simple conditions // *Tetrahedron*. 2025. Vol. 173, № 1. P. 134461.

108. Zhao Y., Huang W., Zhu L., Hu J. Difluoromethyl 2-Pyridyl Sulfone: A New gem-Difluoro-olefination Reagent for Aldehydes and Ketones // *Organic Letters*. 2010. Vol. 12, № 7. P. 1444–1447.
109. Hu M., He Z., Gao B., Li L., Ni C., Hu J. Copper-Catalyzed gem-Difluoroolefination of Diazo Compounds with TMSCF₃ via C–F Bond Cleavage // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135, № 46. P. 17302–17305.
110. Bordwell F.G., Branca J.C., Bares J.E., Filler R. Enhancement of the equilibrium acidities of carbon acids by polyfluoroaryl substituents // *The Journal of Organic Chemistry*. 1988. Vol. 53, № 4. P. 780–782.
111. Stratakis M., Wang P.G., Streitwieser A. Equilibrium ion pair acidities of polyhalogenated benzenes in THF. Extrapolation to benzene // *Journal of Organic Chemistry*. 1996. Vol. 61, № 9. P. 3145–3150.
112. Ji X., Huang T., Wu W., Liang F., Cao S. LDA-Mediated Synthesis of Triarylmethanes by Arylation of Diarylmethanes with Fluoroarenes at Room Temperature // *Organic Letters*. 2015. Vol. 17, № 20. P. 5096–5099.
113. Shen X., Gu N., Liu P., Ma X., Xie J., Liu Y., He L., Dai B. A simple and efficient synthesis of 9-arylfluorenes via metal-free reductive coupling of arylboronic acids and N-tosylhydrazones in situ // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, № 78. P. 63726–63731.
114. Marchetti F., Masi F., Pampaloni G., Passarelli V., Sommazzi A., Spera S. Synthesis, variable temperature NMR investigations and solid state characterization of novel octafluorofluorene compounds // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2009. Vol. 130, № 3. P. 341–347.
115. Yakobson G.G., Vlasov V.M. Recent Synthetic Methods for Polyfluoroaromatic Compounds // *Synthesis*. 1976. № 10. P. 652–672.
116. Pearce D.I. Halogenated derivatives of some polycyclic aromatic compounds II. Some polyfluorocycloalkene dimers: PhD thesis. Durham, 1976. 219 p.
117. Harrison D., Stacey M., Stephens R., Tatlow J.C. Polycyclic fluoroaromatic compounds—III: Octafluoroacenaphthylene, and decafluoro-indane, -acenaphthene, -anthracene, and -pyrene // *Tetrahedron*. 1963. Vol. 19, № 12. P. 1893–1901.
118. Roe D.M., Massey A.G. Perfluorophenyl derivatives of the elements XXV. The reaction of tetrafluorobenzene with some transition metal complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1970. Vol. 23, № 2. P. 547–550.

119. Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Gatilov Y.V. Skeletal transformations of perfluoro-1-ethyl-1-phenylbenzocyclobutene in the reaction with antimony pentafluoride // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2009. Vol. 130. P. 951–958.
120. Mezhenkova T.V., **Komarov V.V.**, Karpov V.M., Beregovaya I.V., Zonov Y.V. 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. Vol. 237. P. 109615.
121. Friedel C., Crafts J.M. Ueber eine neue und allgemeine Methode der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Acetonen etc. // *Journal für Praktische Chemie*. 1877. Vol. 16, № 1. P. 233–237.
122. Pozdnyakov Y.V., Shteingarts V.D. Fluorine-containing carbocations. II. Polyfluorinated benzyl cations // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1974. Vol. 4, № 3. P. 283–296.
123. Штарк А.А., Штейнгарц В.Д. Фторсодержащие карбокатионы. XIII. Получение 2-замещенных 5-метил- и 5-Н-1,1,3,4,6-пентафторбензолониевых катионов. Влияние *орто*- и *мета*-заместителей на относительную стабильность полифторированных бензолониевых катионов // *Журнал органической химии*. 1977. Т. 13. С. 1662–1671.
124. Shteingarts V.D. Polyfluorinated Arenonium Ions // *Russian Chemical Reviews*. 1981. Vol. 50, № 8. P. 735–748.
125. **Komarov V.V.**, Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Zonov Y.V., Krasnov V.I. Formation of polyfluoro-1-ethylfluorenes in the reaction of perfluoropropylbenzene with tetrafluorobenzenes in an SbF₅ medium // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2023. Vol. 271. P. 110186.
126. **Komarov V.V.**, Krasnov V.I., Karpov V.M., Zonov Y.V., Parkhomenko D.A., Mezhenkova T.V. 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.
127. O'Hagan D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond // *Chemical Society Reviews*. 2008. Vol. 37, № 2. P. 308–319.
128. Mezhenkova T.V., **Komarov V.V.**, Karpov V.M., Zonov Y.V., Gatilov Y.V. 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. Vol. 250. P. 109882.

129. **Komarov V.V.**, Krasnov V.I., Karpov V.M., Parkhomenko D.A., Mezhenkova T.V. Perfluoro-3-ethyl-1,2,3,10b-tetrahydrofluoranthene // *Molbank*. 2024. Vol. 2024, № 3. P. M1842.
130. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // *The Journal of Physical Chemistry*. 1964. Vol. 68, № 3. P. 441–451.
131. Pozdnyakov Y.V., Shteingarts V.D. Fluorine-containing carbocations. III. Alkylation of polyfluorobenzenes with polyfluorinated α,α -difluorobenzyl cations and generation of polyfluorinated α -fluorodiphenylmethyl cations // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1974. Vol. 4, № 3. P. 297–316.
132. Pozdnyakov Y.V., Shteingarts V.D. Fluorine-containing carbocations. IV. The use of salt solutions of stable polyfluorinated α,α -difluorobenzyl and α -fluorodiphenylmethyl cations in antimony pentafluoride in the synthesis of polyfluorinated benzoic acids, benzophenones and diphenyldifluoromethanes // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1974. Vol. 4, № 3. P. 317–326.
133. Jenkins C.M., Pedler A.E., Tatlow J.C. The electrochemical oxidation of polyfluoroaromatic amines—III // *Tetrahedron*. 1971. Vol. 27, № 12. P. 2557–2560.
134. Hierso J.-C. Indirect Nonbonded Nuclear Spin–Spin Coupling: A Guide for the Recognition and Understanding of “Through-Space” NMR J Constants in Small Organic, Organometallic, and Coordination Compounds // *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114, № 9. P. 4838–4867.
135. Emsley J.W., Phillips L., Wray V. Fluorine Coupling Constants // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 1976. Vol. 10. P. 83–756.
136. Emsley J.W., Feeney J., Sutcliffe L.H. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 2. Oxford: Pergamon Press, 1966.
137. Tikhova V.D., Fadeeva V.P., Nikulicheva O.N., Dobinskaya T.A., Deryabina Y.M. Determination of Fluorine in Organic Functional Materials // *Chemistry for Sustainable Development*. 2022. Vol. 30, № 6. P. 660–673.
138. Карпов В.М., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Термолитические превращения полифторорганических соединений // *Известия СО АН СССР*. 1977. Т. 4, № 2. С. 129–133.
139. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. Скелетные превращения и фторирование перфторалкилбензолов в реакциях с пятифтористой сурьмой // *Журнал органической химии*. 1999. Т. 35, № 8. С. 1204–1208.
140. Krasnov V.I., Platonov V.E. Reductive Transformations of Organofluorine Compounds: III. Hydrodefluorination of Perfluoroalkylbenzenes Effected by Zn(Cu). The Unusual Behavior of

Compounds Containing Perfluorinated tert-Butyl Group // Russian Journal of Organic Chemistry. 2001. Vol. 37, № 4. P. 517–522.

141. Краснов В.И., Платонов В.Е. Гидрогенолиз $C_{аром.}-F$ связей в полифторароматических соединениях по действию $Zn(Cu)$ // Журнал органической химии. 1993. Т. 29, № 5. С. 1078–1079.
142. Позднякович Ю.В., Штейнгарц В.Д. Взаимодействие полифторароматических соединений с пятифтористой сурьмой // Журнал органической химии. 1978. Т. 14, № 10. С. 2237–2238.
143. Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Yakobson G.G. Interaction of perfluoro-benzocycloalkenes with tetrafluoroethylene in the presence of SbF_5 // Journal of Fluorine Chemistry. 1985. Vol. 28, № 1. P. 121–137.
144. Coe P.L., Oldfield D., Tatlow J.C. Aromatic polyfluoro-compounds. Part LVIII. The reaction of n-butyllithium with metnyl-, fluoromethyl-, and difluorometnyl-pentafluorobenzene. // Journal of Fluorine Chemistry. 1985. Vol. 29, № 3. P. 341–347.