УДК 547.539.1

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ПЕРФТОР- И 1-ХЛОРПЕРФТОРИНДАНИЛЬНЫХ И -БЕНЗОЦИКЛОБУТЕНИЛЬНЫХ КАТИОНОВ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В АЛИФАТИЧЕСКОМ КОЛЬЦЕ

© 2019 г. Т. В. Меженкова[a, *], В. М. Карпов[a], Я. В. Зонов[a, b], И. П. Чуйков[a]

[a] *ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова», СО РАН (НИОХ СО РАН), 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 9*
**e-mail: mtv@nioch.nsc.ru*

[b] *ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный университет», 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2*

Поступила в редакцию 16 мая 2018 г.
После доработки 11 июня 2018 г.
Принята к публикации 19 июля 2018 г.

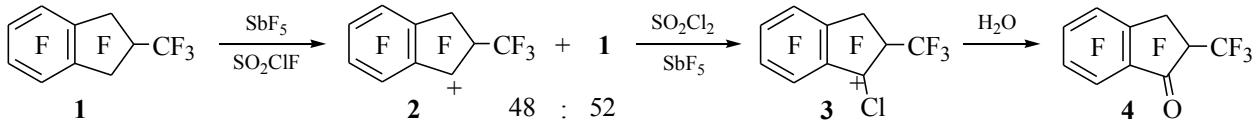
Из перфторированных производных индана и бензоциклобутена, содержащих перфторалкильные группы в алициклическом фрагменте, в среде SbF_5–SO_2ClF генерируются перфтор(алкилбензоциклоалкен-1-ильные) катионы, которые находятся в равновесии с предшественниками. При добавлении в систему SO_2Cl_2 образуются полифторалкилбензоциклоалкен-1-ильные катионы с атомом хлора у катионного центра. Строение катионов изучено методом спектроскопии ЯМР ^{19}F и ^{13}C и подтверждено структурой образующихся при их гидролизе перфторкетонов.

Ключевые слова: фторированный, хлор, индан, бензоциклобутен, перфторалкильная группа, катион.

DOI: 10.1134/S0514749219020113

Полифторированные бензоциклоалкены (бензоциклобутен, индан, тетралин) в присутствии пятифтористой сурьмы могут выступать в качестве электрофильных реагентов, например, при алкилировании пентафторбензола [1] и полифторолефинов [2, 3]. Конкуренция между электронными и стерическими факторами в соответствующих промежуточных карбокатионах бензильного типа может приводить, например, к различной ориентации в катализируемых SbF_5 реакциях перфторированных 1-алкилбензоциклоалкенов с фторолефинами [2, 3]. При этом из перфтор-1-алкилбензоциклобутенов и перфтор-1-алкилинданов были генерированы алкилбензоциклобутен-1-ильные и алкилиндан-1-ильные катионы с атомом фтора или перфторалкильной группой у катионного центра,которые находятся в равновесии с предшественниками. Равновесие сдвинуто в сторону предшественников, за исключением катионов, содержащих электроноакцепторную перфторизопропильную группу у катионного центра [4]. Этот факт оказался неожиданным, поскольку хорошо известно, что перфторалкильная группа, присоединенная к зарядовому центру, снижает относительную стабильность катиона по сравнению с атомом фтора [5, 6]. Из перфторированных бензоциклобутена и индана в SbF_5–SO_2ClF образуются перфторбензоциклоалкен-1-ильные катионы в смеси со своими предшественниками, а в системе SbF_5–SO_2Cl_2 – 1-хлорперфторбензоциклоалкен-1-ильные катионы в отсутствие исходных соединений [7]. Иными словами, названные хлорсодержащие катионы обладают большей относительной устойчивостью, чем их перфторированные аналоги, что не противоречит данным по относительной стабильности других полифторированных карбокатионов, содержащих атомы хлора или фтора в зарядовых положениях [6, 8, 9]. С целью расширения ряда полифторированных алкилбензоциклоалкен-1-ильных катионов и изучения их относительной устойчивости в настоящей работе из перфториро-

Схема 1.



ванных алкилбензоциклобутенов и -инданов с перфторалкильными группами в алифатическом кольце генерированы соответствующие перфтор- и 1-хлорперфторбензоциклоалкенильные катионы и исследовано их строение методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{13}C.

Показано, что при растворении перфтор-2-метилиндана **1** в большом избытке SbF_5 (~20 моль на 1 моль субстрата) с добавлением SO_2ClF образуется перфтор-2-метилиндан-1-ильный катион **2** в смеси с предшественником **1** примерно в равном соотношении (схема 1).

В случае перфториндан-1-ильного катиона в аналогичных условиях соотношение катион–предшественник, 11:89 [7], а в случае перфтор-3-метилиндан-1-ильного катиона это соотношение не превышает 5:95 [4]. Можно полагать, что бóльшая относительная стабильность катиона **2** по сравнению с названными ионами может быть связана со стерическими факторами. Действительно, при переходе от соединения **1** к катиону **2** снимаются соседние заслоненные взаимодействия CF_3–F и F–F в отличие от двух F–F взаимодействий в двух других случаях.

Добавление к раствору соединения **1** в SbF_5–SO_2ClF хлористого сульфурила, который под действием SbF_5 превращается в SO_2ClF и дает хлорид-ион, приводит к образованию 1-хлорперфтор-2-метилиндан-1-ильного катиона **3** в отсутствие соединения **1** и катиона **2**. При гидролизе раствора соли катиона **3** получается перфтор-2-метилиндан-1-он **4** (схема 1).

В перфтор-2,2-диметилиндане **5** и перфтор-1,2,2-триметилиндане **6** стерические факторы, по сравнению с метилинданом **1**, возрастают, что должно приводить к повышению относительной устойчивости соответствующих перфторалкилинданильных катионов. Действительно, из соединения **5** в SbF_5–SO_2ClF образуется перфтор-2,2-диметилиндан-1-ильный катион **7**, а из соединения **6** – перфтор-2,2,3-триметилиндан-1-ильный катион **8** и перфтор-1,2,2-триметилиндан-1-ильный катион **9** в отсутствие предшественников **5** и **6** соответственно (схема 2).

С другой стороны, при добавлении хлористого сульфурила к раствору соли катиона **7** последний не изменяется ни при выдерживании полученной смеси при ~20°C в течение 6 суток, ни при последующем нагревании при 45°C в течение 16 ч, что может быть объяснено возрастанием стерических факторов при взаимодействии аниона хлора с катионом **7**.

При гидролизе раствора соли катиона **7** получается перфтор-2,2-диметилиндан-1-он **10** наряду с предшественником **5**. Гидролиз катионов **8** и **9** приводит к образованию перфтор-2,2,3-триметилиндан-1-она **11** и перфтор-7,8,8-триметилбицикло[4.3.0]нона-1,4,6-триен-3-она **12** наряду с соединением **6** (схема 2). В случае иона **9** из-за стерических препятствий взаимодействие H_2O с катионным центром затруднено и H_2O реагирует по пространственно более доступному резонансному (*) положению катиона **9** (схема 2).

Схема 2.

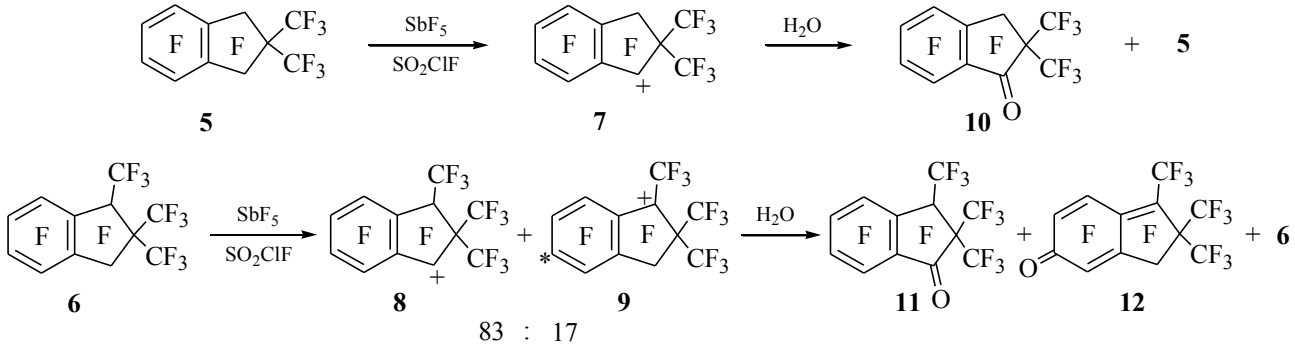
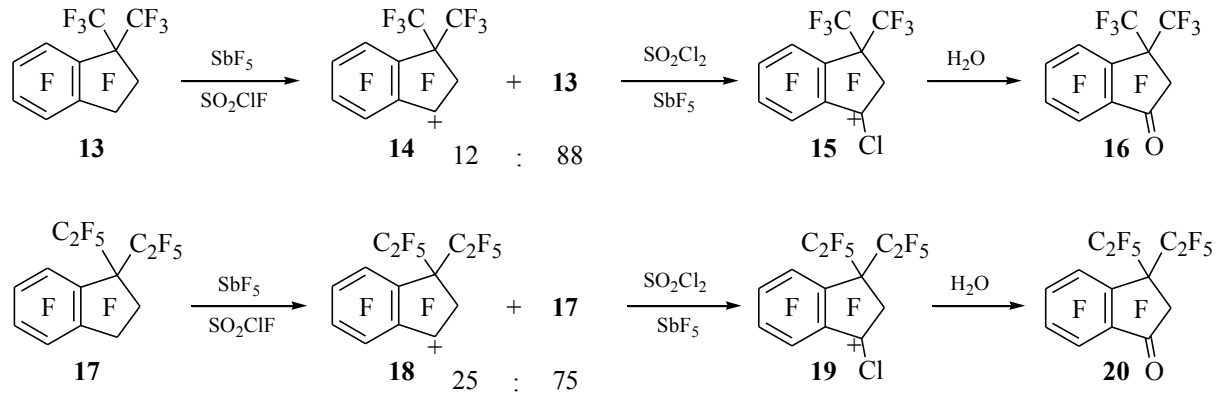


Схема 3.



Из перфтор-1,1-диметилиндана **13** в SbF_5–SO_2ClF в небольших количествах образуется перфтор-3,3-диметилиндан-1-ильный катион **14**, который при добавлении SO_2Cl_2 вместе с соединением **13** нацело превращается в 1-хлорперфтор-3,3-диметилиндан-1-ильный катион **15**. При гидролизе раствора соли катиона **15** получается перфтор-3,3-диметилиндан-1-он **16** (схема 3).

Подобная картина наблюдается в случае перфтор-1,1-диэтилиндана **17**, содержащего более объемные перфторалкильные группы, чем соединение **13**. Перфтор-3,3-диэтилиндан-1-ильный катион **18** образуется из диэтилиндана **17** в SbF_5–SO_2ClF в несколько бóльших количествах, чем катион **14** из диметилиндана **13** (схема 3). При добавлении SO_2Cl_2 образуется 1-хлорперфтор-3,3-диэтилиндан-1-ильный катион **19**, при гидролизе которого получается перфтор-3,3-диэтилиндан-1-он **20** (схема 3). Следует отметить, что электронные эффекты перфторированных алкильных групп CF_3, C_2F_5, $CF(CF_3)_2$ близки [10, 11], а их Ван-дер-Ваальсовы объемы значительно отличаются [12, 13]. Величины констант $\sigma_p(\sigma_I, \sigma_R)$ и σ_m групп CF_3, C_2F_5, $CF(CF_3)_2$, вычисленные из химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F замещенных фторбензолов, равны 0.49 (0.39, 0.10), 0.52 (0.41, 0.11), 0.52 (0.48, 0.04) и 0.44, 0.47, 0.50 [10, 11] соответственно.

При растворении перфтор-1-этилиндана **21** в SbF_5–SO_2ClF образуются перфтор-3-этилиндан-1-ильный катион **22** и перфтор-1-этилиндан-1-ильный катион **23** в смеси с предшественником **21** в соотношении **22**–**23**–**21** 5:8:87 [4] (схема 4). В отличие от этого, из перфтор-1-изопропилиндана **24** в SbF_5–SO_2ClF генерируется перфтор-1-изопропилиндан-1-ильный катион **25** в отсутствие перфтор-3-изопропилиндан-1-ильного катиона и предшественника **24** [4] (схема 4).

При добавлении к реакционным смесям SO_2Cl_2 образуются 1-хлорперфтор-3-этилиндан-1-ильный катион **26** и 1-хлорперфтор-3-изопропилиндан-1-ильный катион **27**, при гидролизе которых получаются перфтор-3-этилиндан-1-он **28** и перфтор-3-изопропилиндан-1-он **29** соответственно (схема 4).

Аналогичным образом из перфторированных алкилбензоциклобутенов генерирован ряд хлор-

Схема 4.

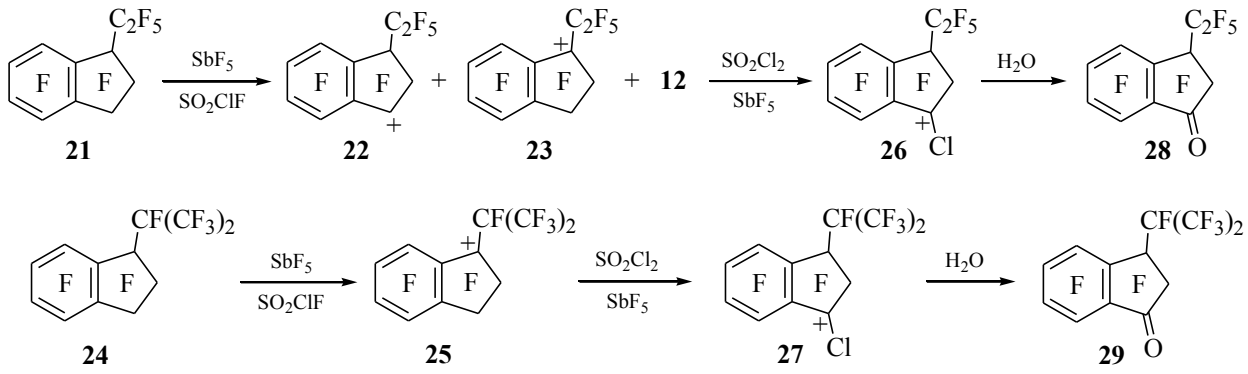
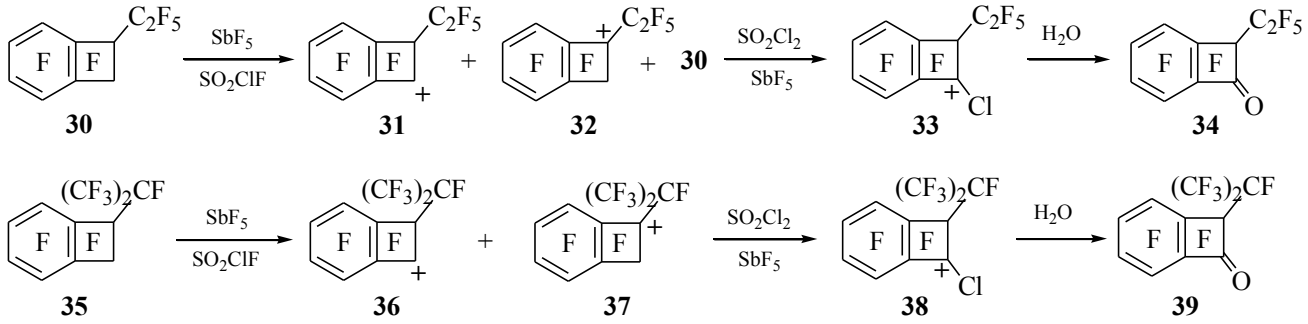


Схема 5.



содержащих полифторбензоциклобутенильных катионов. Так, из перфтор-1-этилбензоциклобутена **30** в SbF_5–SO_2ClF образуются перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион **31** и перфтор-1-этилбензоциклобутен-1-ильный катион **32** в смеси с предшественником **30** в соотношении **31**–**32**–**30** 48:4:48 [4] (схема 5), которые при добавлении SO_2Cl_2 превращаются в 1-хлорперфтор-2-этилбензоциклобутен-1-ильный катион **33**. При гидролизе раствора соли катиона **33** получается перфтор-2-этилбензоциклобутен-1-он **34** (схема 5).

При растворении перфтор-1-изопропилбензоциклобутена **35** в SbF_5–SO_2ClF образуются перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион **36** и перфтор-1-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион **37** (**36**–**37**, 9:91) в отсутствие предшественника **35** [4] (схема 5), которые при добавлении SO_2Cl_2 превращаются в 1-хлорперфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-ильный катион **38**. При гидролизе раствора соли катиона **38** получается перфтор-2-изопропилбензоциклобутен-1-он **39**.

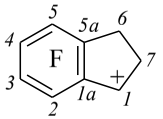
Состав и строение соединений установлены на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения и спектральных характеристик. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{19}F проводилось на основании значений химических сдвигов сигналов, их тонкой структуры и интегральной интенсивности. Закономерности, наблюдаемые в спектре триенона **12**, согласуются с таковыми для полифторированных бицикло[4.3.0]-нона-1,4,6-триен-3-онов [4, 14]. Соединения **4**, **16**, **20**, **28**, **34** [15], **29** [4], **39** [16] идентифицированы сравнением их спектров ЯМР ^{19}F со спектрами заведомых образцов.

Строение катионов установлено на основании спектров ЯМР ^{19}F и ^{13}C. Особенности в спектрах ЯМР ^{19}F катионов (табл. 1) согласуются с таковыми для полифторированных бензоциклобутен-1-ильных и индан-1-ильных катионов [1–4, 17] и полифторированных бензильных катионов [6], для которых значения $\Delta\delta_F$ и J_{FF} были интерпретированы с точки зрения участия атомов фтора в делокализации заряда и сопряжении. Так, сигналы атомов фтора катионов смещаются в слабое поле по сравнению с предшественниками. Причем наибольшее смещение относительно предшественника ($\Delta\delta_F$) претерпевают сигналы атомов $F^{1,2,4}$, расположенных в резонансных положениях. Значения величин констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) между этими атомами значительно больше, чем соответствующие значения для предшественников. Данные спектров ЯМР ^{13}C катионов представлены в таблице 2. Особенности в спектрах ЯМР ^{13}C катионов аналогичны таковым для полифторированных бензоциклобутен-1-ильных и индан-1-ильных катионов [7]. Наибольшие значения $\Delta\delta_C$ и $^1J_{C,F}$ наблюдаются для атомов $C^{1,2,4}$ катионов, причем КССВ $^1J_{C,F}$ изменяются в последовательности $^1J(C^4,F^4) \geq {}^1J(C^2,F^2) > {}^1J(C^3,F^3) \approx {}^1J(C^5,F^5)$.

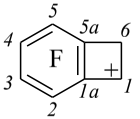
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аналитические и спектральные измерения были выполнены в Химическом исследовательском центре коллективного пользования СО РАН. Спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C катионов и их предшественников записывали на приборе Bruker AM 400 (376.5 и 100.6 MHz), спектры ЯМР ^{19}F соединений **10–12**, а также реакционных смесей – на приборе Bruker AV 300 (282.4 MHz).Сдвиги приведены в слабое поле от C_6F_6 (^{19}F) и ТМС (^{13}C). Для катионов внутренний стандарт – SO_2ClF (δ_F 262.8 м.д. от C_6F_6),внешний стандарт – $(CD_3)_2CO$ (δ_C 29.9 м.д. от ТМС), находящийся в капилляре, помещенном в ампулу с раствором соли катиона. Сдвиги сигналов остальных соединений измерены

Таблица 1. Спектры ЯМР ^{19}F катионов **2**, **3**, **7–9**, **14**, **15**, **18**, **19**, **26**, **27**, **33**, **38** (нумерация не соответствует номенклатурным правилам).



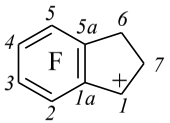
2, **3**, **7–9**, **14**, **15**, **18**, **19**, **26**, **27**



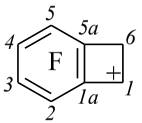
33, **38**

№ катиона	δ_F, м.д. ($\Delta\delta_F$, м.д. от предшественника)							J_{FF}, Гц
	F^1‖CF_3‖	F^2	F^3	F^4	F^5	F^6«CF_2» ‹|**CF**(CF_3)$_2$|›‖CF_3‖	F^7 ‖CF_3‖	
2	182.4 (121.2)	87.1 (62.6)	35.8 (15.4)	113.7 (93.3)	45.6 (21.1)	64.2 и 60.8, AB	–6.1 (12.3); ‖92.7 (3.8)‖	$J_{1,2}$ 68, $J_{1,4}$ 40, $J_{1,5}$ 20, $J_{1,7}$ 40, $J_{2,3}$ 16, $J_{2,4}$ 68, $J_{3,4}$ 20, $J_{4,5}$ 20, $J_{A,B}$ 282
3		77.1	33.6	103.5	41.5	64.7 и 60.8, AB	0.6; ‖91.2‖	$J_{2,3}$ 17, $J_{2,4}$ 62, $J_{3,4}$ 19, $J_{3,5}$ 11, $J_{4,5}$ 22, $J_{7,CF3}$ 12, $J_{B,5}$ 9, $J_{B,CF3}$ 18, $J_{A,B}$ 279
7	192.4 (120.4)	87.5 (63.8)	35.1 (14.9)	111.5 (91.3)	45.7 (22.0)	66.0(–6.0)	‖103.9 (3.4)‖	$J_{1,2}$ 69, $J_{1,4}$ 40, $J_{1,5}$ 22, $J_{2,3}$ 18, $J_{2,4}$ 69, $J_{3,4}$ 20, $J_{3,5}$ 12, $J_{4,5}$ 21, $J_{5,6}$ 9, $J_{6,7CF3}$ 11
8	189.7 (117.7)	87.0 (63.7)	34.7 (15.2)	110.1 (90.2)	47.1 (19.9)	–3.9 (2.4); ‖92.9 (6.0)‖	‖105.4, 104.9‖	$J_{1,2}$ 66, $J_{1,4}$ 40, $J_{1,5}$ 17, $J_{2,3}$ 18, $J_{2,4}$ 66, $J_{3,4}$ 20, $J_{3,5}$ 13, $J_{4,5}$ 22, $J_{5,6CF3}$ 16
9	‖105.1 (18.2)‖	108.8 (81.6)	36.8 (16.9)	140.7 (121.2)	48.5 (25.2)	64.1 (–7.9)	‖103.7 (1.8, 1.0)‖	$J_{2,3}$ 15, $J_{2,4}$ 95, $J_{3,4}$ 22, $J_{3,5}$ 10, $J_{4,5}$ 24, $J_{5,6}$ 10, $J_{1CF3,2}$ 28, $J_{1CF3,7CF3}$ 8
14	165.3 (109.1)	91.3 (66.7)	34.0 (15.6)	115.8 (95.8)	42.2 (12.3)	‖100.7 (4.0)‖	55.2 (11.9)	$J_{1,2}$ 68, $J_{1,4}$ 44, $J_{1,5}$ 22, $J_{1,7}$ 22, $J_{2,3}$ 18, $J_{2,4}$ 68, $J_{3,4}$ 18, $J_{3,5}$ 13, $J_{4,5}$ 20
15		82.1	31.7	105.7	47.9	‖100.3‖	61.3	$J_{2,3}$ 19, $J_{2,4}$ 64, $J_{3,4}$ 20, $J_{3,5}$ 11, $J_{4,5}$ 22, $J_{5,6CF3}$ 14, $J_{7,6CF3}$ 11
18	163.5 (105.6)	92.0 (67.9)	34.5 (15.6)	116.7 (96.8)	57.0 (22.5)	«62.7 и 62.1», AB; ‖87.4‖	59.8 (9.1)	$J_{1,2}$ 70, $J_{1,4}$ 42, $J_{1,5}$ 23, $J_{1,7}$ 21, $J_{2,3}$ 19, $J_{2,4}$ 70, $J_{3,4}$ 21, $J_{3,5}$ 13, $J_{4,5}$ 21, $J_{A,B}$ 295
19		82.9	32.2	106.3	53.4	«62.2»; ‖87.4‖	66.4	$J_{2,3}$ 19, $J_{2,4}$ 64, $J_{3,4}$ 21, $J_{3,5}$ 12, $J_{4,5}$ 21
26		80.1	33.6	104.6	47.8	–3.1; «50.0 и 47.2», A1B1; ‖85.1‖	62.2 и 60.1, A2B2	$J_{2,3}$ 18, $J_{2,4}$ 63, $J_{3,4}$ 20, $J_{3,5}$ 12, $J_{4,5}$ 21, J_{A1B1} 297, J_{A2B2} 294
27		80.8	33.6	106.1	49.9	6.9; ‹|–8.9|›; ‖94.4,93.0‖	63.9 и 63.1, AB	$J_{2,3}$ 19, $J_{2,4}$ 64, $J_{3,4}$ 20, $J_{3,5}$ 12, $J_{4,5}$ 22, $J_{5,6CF}$ 69, $J_{A,B}$ 298
33		70.8	40.8	102.4	42.6	30.2; «46.4 и 43.0», AB; ‖83.3‖		$J_{2,3}$ 16, $J_{2,4}$ 52, $J_{2,5}$ 16, $J_{3,4}$ 19, $J_{3,5}$ 14, $J_{4,5}$ 19, $J_{A,B}$ 293
38		69.5	41.0	101.4	43.5	38.6; ‹|–11.4|›; ‖92.8, 90.3‖		$J_{2,3}$ 16, $J_{2,4}$ 50, $J_{2,5}$ 16, $J_{3,4}$ 19, $J_{3,5}$ 12, $J_{4,5}$ 19

Таблица 2. Спектры ЯМР ^{13}C катионов **2**, **3**, **7–9**, **15**, **19**, **26**, **27**, **33**, **38** (нумерация не соответствует номенклатурным правилам).



2, **3**, **7–9**, **15**, **19**, **26**, **27**



33, **38**

№ катиона	δ_C, м.д.($\Delta\delta_C$, м.д.от предшественника); J_{CF}, Гц								
	C^1 ‖CF_3‖	C^2	C^3	C^4	C^5	C^{1a}	C^{5a}	C^6«CF_2» ‹|**CF**(CF_3)$_2$|›‖CF_3‖	C^7‖CF_3‖
2	195.2 (78.0) д, ^1J 396	155.6 (11.4 или 10.6) д, ^1J 319	146.1 (1.9 или 1.1) д, ^1J 287	171.6 (26.6 или 27.4) д, ^1J 332	147.0 (2.8 или 2.0) д, ^1J 288	117.3 (–0.3) м	133.1 (15.5) м	111.1(–6.1) т.д, ^1J 273, ^2J 18	90.7(–1.0) д.м, ^1J 220; ‖117.0 (–2.5) к.д, ^1J 288, ^2J 28‖
3	205.1 д, ^2J 21	155.8 д.д.д, ^1J 316, J 10, 10	146.1 д.д.д, ^1J 284, ^2J 11, 11	168.5 д.д.д.д, ^1J 326, J 14, 11, 11	146.2 д.д, ^1J 284, ^2J 10	130.8 м	129.8 д.д.д.д, J 30, 26, 13, 9	112.7 т.д, ^1J 271, ^2J 19	95.1 д.к.д.д, ^1J 241, ^2J 36, 27, 23; ‖117.4 к.д, ^1J 289, ^2J 29‖
7	196.7 (77.1) д, ^1J 392	155.6 (12.2 или 10.5) д.д.д, ^1J 318, J 11, 11	146.0 (2.6 или 0.9) д.д.д, ^1J 285, ^2J 10, 10	171.0 (27.6 или 25.9) д, ^1J 329	147.1 (3.7 или 2.0) д.д, ^1J 286, ^2J 10	117.9 (–0.6) д, ^2J 11	134.2 (15.7) т, ^2J 27	113.5 (–6.1) т, ^1J 273	68.6 (2.5) т.септ, ^2J 30, 30; ‖117.7 (–2.9) к, ^1J 292‖
8	195.5 (73.2) д, ^1J 390	155.6 (12.3) д.д.д, ^1J 317 J 11, 11	145.6 (0.5) д.д.д, ^1J 286, ^2J 10, 10	170.5 (26.2) д, ^1J 327	147.9 (3.3) д.д, ^1J 286, ^2J 9	118.3 (0.2) д, ^2J 11	134.8 (18.1) м	94.5 (–2.7) д.к, ^1J 243, ^2J 40; ‖118.4 (–2.4) к.д, ^1J 290, ^2J 30‖	70.2 (3.1) д.к.к, ^2J 29, 29, 29; ‖117.5 к, ^1J 289‖; ‖118.4 к, ^1J 295‖
9	180.0 (82.8) к, ^2J ~45; ‖116.1(–4.7) к, ^1J 281‖	161.2 (16.7) д, ^1J 331	146.6 (2.3) д, ^1J 287	178.2 (33.1) д, ^1J 350	147.7 (4.4) д, ^1J 295	135.0 (18.3) м	133.7 (15.6) м	115.1 (–7.2) т, ^1J 273	73.0(5.9) м; ‖118.3 (–2.2 и –2.6) к, ^1J 290
15	205.1 д, ^2J 21	158.4 д.д.д, ^1J 317J 10, 10	145.1 д.д.д, ^1J 283, ^2J 10, 10	169.3 д.д.д.д, ^1J 326, J 16, 11, 11	147.9 д.д, ^1J 283, ^2J 10	129.8 м	128.2 м	63.3 септ.т, ^2J 32, 22 ‖118.9 к, ^1J 288‖	116.1 т, ^1J 276

Таблица 2. (*Продолжение*)

№ катиона	δ_C, м.д.($\Delta\delta_C$, м.д.от предшественника); J_{CF}, Гц								
	C^1 ‖CF_3‖	C^2	C^3	C^4	C^5	C^{1a}	C^{5a}	C^6«CF_2» ‹|**CF**(CF_3)$_2$|›‖CF_3‖	C^7‖CF_3‖
19	201.4 т, ^2J 31	158.7 д.д.д, ^1J 317, J 10, 10	145.0 д.д.д, ^1J 284, ^2J 10, 10	169.3 д.д.д.д, ^1J 326, J 17, 11, 11	148.5 д.д, ^1J 285, ^2J 11	129.6 м	128.5 м	«111.7 т.к, ^1J 276, ^2J 42»; ‖116.8 к.т, ^1J 289, ^2J 34‖	116.5 т, ^1J 276
26	202.1 т, ^2J 31	157.3 д.д.д, ^1J 316, J 10, 10	145.9 д.д.д, ^1J 285, ^2J 11, 11	169.1 д.д.д.д, ^1J 326, J 16, 11, 11	148.3 д.д, ^1J 286, ^2J 10	129.8 м	129.1 м	92.5 д.т.т, ^1J 236, ^2J 29, 25; «109.8 т.к.д, ^1J 269, ^2J 41, 31»; ‖116.7 к.т, ^1J 288, ^2J 33‖	114.5 д.д.д, ^1J 280, 276, ^2J 19
27	201.0 т, ^2J 31	157.3 д.д.д, ^1J 317, J 10, 10	145.7 д.д.д, ^1J 285, ^2J 11, 11	169.4 д.д.д.д, ^1J 326, J 16, 11, 11	148.0 д.д, ^1J 286, ^2J 10	129.1 м	130.5 м	93.6 д.д.т, ^1J 235, ^2J 25, 23; ‹|92.2 д.септ.д, ^1J 226, ^2J 35, 25|›; ‖118.2 к.д, ^1J 289, ^2J 27‖, ‖117.9 к.д.д, ^1J 288, ^2J 26, J 6‖	114.7 т.д.д, ^1J 277, ^2J 20, J 6
33	201.7 д, ^2J 24	148.1 д.д.д, ^1J 309, J 8, 8	149.0д.д.д, ^1J 286, ^2J 11, 11	167.5 д.м, ^1J 323	142.1 д.д, ^1J 286, ^2J 10	139.5 м	134.6д.м, ^2J 25	98.9 д.т, ^1J 204, ^2J 34; «108.1 т.к.д, ^1J 265, ^2J 42, 34»; ‖116.3 к.т, ^1J 286, ^2J 33‖	
38	201.4 д, ^2J 24	148.0 д, ^1J 308	149.0д.д.д, ^1J 288, ^2J 11, 11	167.4 д.м, ^1J 323, ^2J 13, 13	142.1 д.д, ^1J 287, ^2J 10	139.7 м	134.8 д.д.д, ^2J 24, J 12, 8	100.5 д.д, ^1J 265, ^2J 32; ‹|87.6 дсепт.д, ^1J 216, ^2J 34, 34|›; ‖118.0 к.д,д, ^1J 288, ^2J 26, ^3J 9‖	

для растворов образцов в $CDCl_3$ с внутренним стандартом C_6F_6 и $CDCl_3$ (δ_C 77.2 м.д. от ТМС). Спектры катионов приведены в табл. 1, 2. Элементный состав соединений **10–12** определяли с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе Thermo Electron Corporation DFS (EI 70 eV). Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-72 (50–270°C, 4000×4 мм, СКТФТ-50 на Chromosorb W, 15:100, He, 60 мл/мин). Содержание (выход) соединений в смесях определяли по данным ГЖХ и спектроскопии ЯМР ^{19}F.

Исходные соединения были получены согласно работам: **1** [18]; **5**, **6**, **24** [19]; **13** [20]; **17**, **21**, **30**[2], **35** [3].

Приготовление растворов солей перфтор (алкилиндан-1-ильных) и 1-хлорперфтор (алкилиндан-1-ильных) катионов (2, 3, 7–9, 14, 15, 18, 19, 26, 27). *а*. К раствору 0.1 г (0.29 ммоль) соединения **1** в 1.2 г (5.54 ммоль) SbF_5, помещенному в ампулу ЯМР, прибавляли 0.18 г SO_2ClF при –10°C, перемешивали и регистрировали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C при ~20°C. Наблюдали сигналы **перфтор-2-метилиндан-1-ильного катиона (2)** и его предшественника **1** в соотношении 48:52 (ЯМР ^{19}F).

К полученному раствору прибавляли 0.073 г (0.54 ммоль) SO_2Cl_2 при 0°C, выдерживали при 20°C 2 сут и записывали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C. В спектре ЯМР ^{19}F наблюдали сигналы **1-хлорперфтор-2-метилиндан-1-ильного катиона (3)**, сигналы катиона **2** и метилиндана **1** отсутствовали. Раствор выливали в ледяную воду, органические вещества экстрагировали CH_2Cl_2, экстракт сушили $MgSO_4$, отгоняли CH_2Cl_2. Получили 0.09 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 92% кетона **4**.

б. Аналогично предыдущему, из 0.11 г (0.28 ммоль) соединения **5**, 1.04 г (4.8 ммоль) SbF_5 и 0.21 г SO_2ClF получили раствор соли **перфтор-2,2-диметилиндан-1-ильного катиона (7)**, не содержащий предшественника **5** (по данным ЯМР ^{19}F).

К этому раствору прибавляли 0.06 г (0.44 ммоль) SO_2Cl_2 при 0°C, выдерживали при 20°C 6 сут, затем при 45°C 16 ч и записывали спектр ЯМР ^{19}F, изменений в спектре не наблюдалось. При выливании полученного раствора в ледяную воду получили 0.09 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 67% кетона **10** и 26% соединения **5**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.05 г **перфтор-2,2-диметилиндан-1-она (10)**. Жидкость. Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: 19.7 д.д.д (1F, F^6, *J* 20, 18, 8 Гц), 25.4 д.д.д.т (1F, F^4, *J* 20, 18, 8, 7 Гц), 27.2 д.д.д (1F, F^5, *J* 20, 18, 13 Гц), 29.6 д.д.д (1F, F^7, *J* 20, 18, 13 Гц), 65.4 септ.д (2F, F^3, *J* 11, 7 Гц), 98.3 т (6F, $2CF_3$, *J* 11 Гц). Найдено: *m/z* 375.9749 $[M]^+$. $C_{11}F_{12}O$. $M_{выч.}$ 375.9752.

в. Из 0.1 г (0.22 ммоль) соединения **6**, 0.94 г (4.33 ммоль) SbF_5 и 0.3 г SO_2ClF получили раствор смеси солей **перфтор-2,2,3-триметилиндан-1-ильного (8) и перфтор-1,2,2-триметилиндан-1-ильного (9) катионов** (**8**:**9** = 83:17), не содержащий предшественника **6** (по данным ЯМР ^{19}F). Раствор обрабатывали водой как в предыдущем эксперименте. Получили 0.085 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 62% кетона **11**, 13% кетона **12** и 17% соединения **6**. Из этой смеси с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – CCl_4) выделили 0.025 г кетона **11** и 0.023 г смеси кетонов **11** и **12** в соотношении 64:36 (ЯМР ^{19}F).

Перфтор-2,2,3-триметилиндан-1-он (11). Жидкость. Спектр ЯМР ^{19}F, δ, м.д.: –14.2 к.к.д (1F, F^3, *J* 17, 9, 8 Гц), 19.0 д.д.д (1F, F^6, *J* 20, 18, 9 Гц), 27.0 д.д.д (1F, F^5, *J* 20, 18, 13 Гц), 27.8 д.д.к.д.д (1F, F^4, *J* 20, 18, 16, 9, 8 Гц), 29.8 д.д.д (1F, F^7, *J* 20, 18, 13 Гц), 87.7 к.д.д (3F, CF_3^3, *J* 16, 16, 9 Гц), 99.5 к.к (3F, CF_3^2, *J* 16, 12 Гц), 101.1 д.к (3F, CF_3^2, *J* 17, 12 Гц). Найдено: *m/z* 425.9722 $[M]^+$. $C_{12}F_{14}O$. $M_{выч.}$425.9720.

Перфтор-7,8,8-триметилбицикло[4.3.0]нона-1,4,6-триен-3-он (12). Спектр ЯМР ^{19}F (из спектра смеси соединений **11** и **12**), δ, м.д.: 27.2 д.д (1F, F^4, *J* 7, 5 Гц), 32.3 к.д.д (1F, F^5, *J* 29, 7, 4 Гц), 41.4 т.д.д (1F, F^2, *J* 12, 5, 4 Гц), 59.1 м (2F, F^9), 97.5 м (6F, CF_3^8), 105.8 д.септ (3F, CF_3^7, *J* 29, 8 Гц). Найдено (для смеси **11**+**12**): *m/z* 425.9719 $[M]^+$. $C_{12}F_{14}O$. $M_{выч.}$ 425.9720.

г. 0.11 г (0.28 ммоль) соединения **13** растворяли в 1.16 г (5.35 ммоль) SbF_5 и 0.22 г SO_2ClF и регистрировали спектр ЯМР ^{19}F. Наблюдали сигналы **перфтор-3,3-диметилиндан-1-ильного катиона (14)** и его предшественника **13** в соотношении 12:88.

К полученной смеси добавляли еще 0.11 г (0.28 ммоль) соединения **13** и 0.12 г (0.89 ммоль) SO_2Cl_2 при 0°C, выдерживали при ~20°C 2 сут и записывали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C. Наблюдали

сигналы **1-хлорперфтор-3,3-диметилиндан-1-ильного катиона (15)**, сигналы катиона **14** и соединения **13** отсутствовали. Раствор выливали в ледяную воду, органические вещества экстрагировали CH_2Cl_2, экстракт сушили $MgSO_4$. После отгонки растворителя получили 0.19 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 82% кетона **16**.

д. Аналогично предыдущему, из 0.11 г (0.2 ммоль) соединения **17**, 0.87 г (4.01 ммоль) SbF_5 и 0.21 г SO_2ClF получили раствор соли **перфтор-3,3-диэтилиндан-1-ильного катиона (18)** и его предшественника **17** в соотношении 25:75 (по данным ЯМР ^{19}F).

К этому раствору прибавляли еще 0.11 г (0.2 ммоль) соединения **17** и 0.06 г (0.89 ммоль) SO_2Cl_2 при 0°C, выдерживали при ~20°C 7 сут и записывали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C. Наблюдали сигналы **1-хлорперфтор-3,3-диэтилиндан-1-ильного катиона (19)**, а сигналы катиона **18** и соединения **17** отсутствовали. Раствор обрабатывали водой как в предыдущем эксперименте. Получили 0.2 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 82% кетона **20**.

е. К раствору 0.18 г (0.45 ммоль) соединения **21** в 1.03 г (4.75 ммоль) SbF_5 прибавляли при –10°C 0.27 г SO_2ClF и 0.07 г (0.52 ммоль) SO_2Cl_2. Выдерживали при ~20°C 9 сут и регистрировали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C. Наблюдали сигналы **1-хлорперфтор-3-этилиндан-1-ильного катиона (26)** в отсутствие примесей. При выливании полученного раствора в ледяную воду получили 0.16 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 90% кетона **28**.

ж. Смесь 0.11 г (0.25 ммоль) соединения **24**, 1.08 г (4.98 ммоль) SbF_5, 0.31 г SO_2ClF и 0.05 г (0.37 ммоль) SO_2Cl_2 выдерживали при ~20°C 7 сут и записывали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C. Наблюдали сигналы катиона **25** и **1-хлорперфтор-3-изопропилиндан-1-ильного катиона (27)** в соотношении **25**:**27** = 22:78. Раствор обрабатывали как в предыдущем эксперименте. Получили 0.10 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 82% кетона **29**.

Генерирование 1-хлорперфтор-2-(алкилбензоциклобутен-1-ильных) катионов (33, 38). *а*. К раствору 0.11 г (0.32 ммоль) соединения **30** в 1.32 г (6.09 ммоль) SbF_5 прибавляли при –10°C 0.19 г SO_2ClF и 0.06 г (0.44 ммоль) SO_2Cl_2. Выдерживали при ~20°C 3 сут и регистрировали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C. Наблюдали сигналы **1-хлорперфтор-2-этилбензоциклобутен-1-ильного катиона (33)** в отсутствие примесей. Раствор обрабатывали как в эксперименте *е*. Получили 0.09 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 92% кетона **34**.

б. Смесь 0.12 г (0.3 ммоль) соединения **35**, 1.1 г (5.07 ммоль) SbF_5, 0.24 г SO_2ClF и 0.06 г (0.44 ммоль) SO_2Cl_2 выдерживали при ~20°C 8 сут и записывали спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C. Наблюдали сигналы **1-хлорперфтор-2-изопропилбензоцикло-бутен-1-ильного катиона (38)** и катиона **37** (**38**:**37** = 86:14, ЯМР ^{19}F). Раствор обрабатывали как в эксперименте *е*. Получили 0.09 г смеси, содержащей, по данным ГЖХ и ЯМР ^{19}F, 90% кетона **39**.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00348).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Синяков В.Р., Щеголева Л.Н. *ЖорХ*. **2002**, *38*, 1210. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Sinyakov V.R., Shchegoleva L.N. *Russ. J. Org. Chem*. **2002**, *38*, 1158.] doi 10.1023/A:1020901526459
2. Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Yakobson G.G. *J. Fluorine Chem*. **1985**, *28*, 121. doi 10.1016/S0022-1139(00)85198-2
3. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. *Изв. АН СССР. Сер. хим*. **1985**, 2315. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Yakobson G.G. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci*. **1985**, *34*, 2143.] doi 10.1007/BF00963251
4. Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Beregovaya I.V., Zonov Ya.V., Chuikov I.P., Platonov V.E. *J. Fluorine Chem*. **2016**, *192*, 31. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.10.009
5. Olah G.A., Pittman C.U. *J. Am. Chem. Soc*. **1966**, *88*, 3310. doi 10.1021/ja00966a024
6. Pozdnyakovich Yu.V., Shteingarts V.D. *J. Fluorine Chem*. **1974**, *4*, 283, 297. doi 10.1016/S0022-1139(00)80865-9, doi 10.1016/S0022-1139(00)80866-0
7. Береговая И.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е., Чуйков И.П. *ЖОрХ*. **2012**, *48*, 525. [Beregovaya I.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Chuikov I.P. *Russ. J. Org. Chem*. **2012**, *48*, 523.] doi 10.1134/S1070428012040100

8. Штарк А.А., Позднякович Ю.В., Штейнгарц В.Д. *ЖОрХ.* **1977**, *13*, 1671.
9. Галахов М.В., Беленький Г.Г., Петров В.А., Федин Е.И., Бахмутов В.И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1986**, 1054. [Galakhov M.V., Belen'kii G.G., Petrov V.A., Fedin E.I., Bakhmutov V.I. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1986**, *35*, 956.] doi 10.1007/BF00955357
10. Sheppard W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2410. doi 10.1021/ja01089a020.
11. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Кондратенко Н.В. *Успехи хим.* **1974**, *43*, 64. [Yagupol'skii L.M., Il'chenko A.Ya., Kondratenko N.V. *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *43*, 32.] doi 10.1070/RC1974v043n01ABEH001787
12. Chambers R.D. Fluorine in Organic Chemistry, Oxford: Blackwell Publishing, 2004. doi 10.1002/9781444305371
13. Bondi A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441. doi 10.1021/j100785a001
14. Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Gatilov Yu.V. *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 951. doi 10.1016/j.jfluchem.2009.07.013
15. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V. *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1058. doi 10.1016/j.jfluchem.2007.05.020
16. Zonov Ya.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Rybalova T.V. *J. Fluorine Chem.* **2013**, *145*, 41. doi 10.1016/j.jfluchem.2012.11.004
17. Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Sinyakov V.R. *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 73. doi 10.1016/S0022-1139(02)00196-3
18. Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E., Yakobson G.G. *J. Fluorine Chem.* **1985**, *28*, 115. doi 10.1016/S0022-1139(00)85197-0
19. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1992**, 1419. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E. *Russ. Chem. Bull.* **1992**, *41*, 1110.] doi 10.1007/BF00866598
20. Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1990**, 645. [Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Platonov V.E. *Russ. Chem. Bull.* **1990**, *39*, 566.] doi 10.1007/BF00959585

Generation of Perfluoro- and 1-Chloroperfluoroindanyl and -Benzocyclobutenyl Cations with Perfluoroalkyl Groups in the Aliphatic Ring

T. V. Mezhenkova[a, *], V. M. Karpov[a], Ya. V. Zonov[a, b], and I. P. Chuikov[a]

[a] *N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, SB RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrent'eva 9*

[b] *Novosibirsk State University, 630090, Russia, Novosibirsk, ul. Pirogova 1*

Received May 16, 2018
Revised June 11, 2018
Accepted July 19, 2018

When perfluorinated indan and benzocyclobutene derivatives containing perfluoroalkyl groups in the alicyclic fragment were dissolved in SbF_5–SO_2ClF medium, perfluoro(alkylbenzocycloalken-1-yl) cations were generated, which were in equilibrium with the precursors. When SO_2Cl_2 was added to the system, polyfluoroalkylbenzocycloalken-1-yl cations with a chlorine atom at the cationic center were formed. The structures of the cations were identified by ^{19}F and ^{13}C NMR spectroscopy and were confirmed by the structures of perfluoroketones formed during their hydrolysis.

Keywords: fluorinated, chlorine, benzocyclobutene, indan, perfluoroalkyl group, cation