

275 02

9 0 5 1 8

Адонин Николай Юрьевич



**Взаимодействие арилгалогенидов с восстановительными  
системами хлорид никеля – лиганд – цинк**

(02.00.03 – органическая химия)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в Новосибирском институте органической химии  
им Н.Н. Ворожцова СО РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Стариченко В.Ф.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, с.н.с.  
Шишкин Г.В.  
кандидат химических наук  
Краснов В.И.

Ведущая организация: Государственное предприятие  
ГНЦ РФ «НИОПИК», г. Москва

Защита состоится «23» июня 2000 года в 9<sup>45</sup> часов на заседании дис-  
сертационного совета Д002.42.01 при Новосибирском институте орга-  
нической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН – 630090, г. Новоси-  
бирск, проспект академика Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского  
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Автореферат разослан «23» мая 2000 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук

 Т.Д. Петрова

Г252.2-271.5\_0

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** В последнее время наблюдается интенсивное развитие области органической химии, связанной с применением комплексных соединений переходных металлов в качестве катализаторов и реагентов. Благодаря этому находят новые реакции и разрабатываются новые подходы к получению органических соединений. Особый интерес представляют комплексные соединения переходных металлов, используемые в качестве гомогенных катализаторов. Возрастающее значение гомогенных катализаторов обусловлено высокими скоростями, исключительной субстратной селективностью и мягкостью условий, достигаемых в системах с применением таких катализаторов. Несмотря на это, гомогенным катализаторам присущи некоторые недостатки: они относительно неустойчивы, а выделение продуктов и регенерация катализатора сложнее, чем в случае систем с использованием гетерогенных катализаторов. Поэтому, одной из актуальных задач современной органической химии является поиск новых каталитических систем на основе комплексных соединений переходных металлов, удобных для использования в органическом синтезе.

Разработка способов восстановительного сочетания галогенароматических соединений также является актуальной проблемой, обусловленной практической значимостью получаемых бифенилов и бинафтилов. Известные методы получения биариллов либо недостаточно селективны, либо сопряжены с необходимостью использования сравнительно жестких условий.

Активация C–F связей в полифторароматических соединениях комплексными соединениями переходных металлов представляет собой новый подход к синтезу частично фторированных аренов, являющихся менее доступными, чем предшественники, веществами, широко используемыми при получении средств защиты растений и лекарственных препаратов. Несмотря на постоянный интерес к этой области, в настоящее время известно лишь несколько примеров каталитической активации C–F связей, что обуславливает актуальность дальнейших исследований.

**Целью настоящей работы** является поиск восстановительных систем на основе комплексных соединений никеля для сочетания бром- и хлораренов, а также для гидродефторирования перфтораренов и их функциональных производных, и разработка на их основе подходов к синтезу замещенных бифенилов, бинафтилов и не полностью фторированных ароматических соединений.

**Научная новизна.** Найдена восстановительная система хлорид никеля–2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)–цинк, удобная для восстановительного сочетания бром- и хлораренов, а также для гидродефторирования полифтораренов и их функциональных производных, и на ее основе разработан общий подход к синтезу симметричных биариллов и не полностью фторированных аренов.

Показано, что для восстановительного сочетания замещенных бромбензолов могут использоваться восстановительные системы, содержащие в качестве катализатора соединения никеля с аценафтенхиноном, 1-аминоантрахиноном и 1-оксидантрахиноном, а также их смеси с 1,10-фенантролином.

**Практическая значимость.** Разработаны удобные способы синтеза замещенных бифенилов и бинафтилов с помощью реакции восстановительного сочетания соответствующих замещенных хлор- и бромбензолов, а также хлор- и бромнафталинов. На основе никельсодержащей восстановительной системы предложен способ получения красителей и пигментов, содержащих периленовый фрагмент. Разработан способ синтеза труднодоступных малофторированных бензойных кислот.

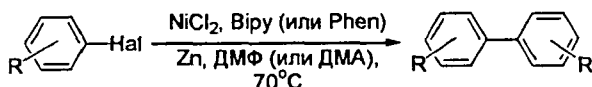
**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на 6-ом Российско–Украинско–Германском симпозиуме по химии фтора (Новосибирск, 1996), 2-ой Международной конференции “Catalysis on the eve of the XXI century. Science and engineering” (Новосибирск, 1997), 2-ой Международной конференции молодых ученых “Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era” (Санкт-Петербург, 1999), Школе-конференции для молодых ученых “Organometallic Chemistry on the Eve of the 21<sup>st</sup> Century” (Москва, 1999).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи, тезисы 7 докладов, 3 изобретения.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (168 наименований). Диссертация изложена на 157 страницах, включая 14 таблиц и 2 рисунка.

## Восстановительное сочетание арилгалогенидов, протекающее под действием систем $\text{NiCl}_2$ – лиганд – цинк.

Нами обнаружено, что замещенные хлор- и бромбензолы легко превращаются в соответствующие бифенилы под действием восстановительной системы, генерируемой *in situ* из цинка и каталитических количеств хлорида никеля и 2,2'-бипиридила (Bipy) (или 1,10-фенантролина (Phen)) в среде ДМФ (или ДМА) (см. схему 1).



$\text{R: CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{tert-C}_4\text{H}_9, \text{CHO}, \text{F}, \text{H}, \text{NH}_2;$

$\text{Hal: Cl, Br}$

*Схема 1*

Образование замещенных бифенилов из соответствующих галогенбензолов (см. табл. 1), за исключением 4-хлорацетофенона и 4-бромбензальдегида, протекает в ДМФ в мягких условиях с высокими выходами.

4-Хлорацетофенон проявляет низкую реакционную способность при проведении реакции в ДМФ. Так, степень конверсии исходного соединения не превышает 10 % в течение 4 часов. В случае 4-бромбензальдегида образуется смесь продуктов, что, по-видимому, связано с восстановлением альдегидной группы, протекающим в условиях, сходных с нашими<sup>\*</sup>. При переходе от ДМФ к ДМА наблюдается существенное изменение реакционной способности этих соединений. Восстановительное сочетание 4-хлорацетофенона и 4-бромбензальдегида протекает в течение 4 часов с образованием соответствующих димеров с выходами 75 и 80%.

Попытка замены цинка в восстановительной системе  $\text{NiCl}_2$ -Bipy (или Phen)-Zn на металлический магний приводит к снижению выходов целевых продуктов в среднем на 10–15 %, чем при использовании в качестве восстановителя цинка, вследствие осмоления реакционных масс.

В качестве лигандов использовались как 2,2'-бипиридил, так и 1,10-фенантролин. Существенного различия в каталитической активности ком-

<sup>\*</sup> Baruah R.N. An Efficient Reduction System –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Zn} / \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$  for Conversion of Aldehydes to Alcohols // *Tetrahedron Lett.* – 1992 – Vol. 33. – No. 37. P. 5417–5418.

Таблица 1. Препаративные выходы замещенных бифенилов, полученных при взаимодействии замещенных галогенбензолов с восстановительной системой  $NiCl_2$ -2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)-Zn.

Арилгалогенид	Выход Ar-Ar, %	
	Восстановитель Zn	Восстановитель Mg
4-Броманизол	65	51
4-Броманизол <sup>a</sup>	67	-
4-Бром-2,6-диметиланилин	30	-
4-Бромтолуол	80	66
4-Бромтолуол <sup>a</sup>	78	65
Хлорбензол	81	-
Хлорбензол <sup>a</sup>	79	-
Бромбензол	78	-
4-Бром-1-фторбензол	78	-
4-Бром-1-трет-бутилбензол	76	-
4-Хлорацетофенон <sup>b</sup>	75	-
4-Бромбензальдегид <sup>b</sup>	80	-
4-Бром-1,2-ксилол	75	60
4-Бром-1,3-ксилол	79	-
3-Бром-1,4-ксилол	76	-
Пентаметилбромбензол	65	-

Примечания: <sup>a</sup> В качестве лиганда использовался 1,10-фенантролин; <sup>b</sup> реакция проводилась в ДМА.

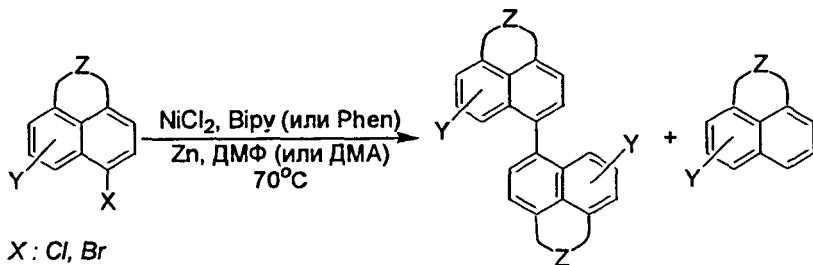
плексных соединений никеля с этими лигандами и выходах бифенилов нами не обнаружено.

Реакции замещенных хлор- и бромбензолов с восстановительной системой  $NiCl_2$ -Bipy (или Phen)-Zn легко масштабируется. Нами осуществлены реакции восстановительного сочетания арилгалогенидов с загрузками субстрата от 0,1 до 2,73 молей. При этом получены биарилы с высокими выходами.

Таким образом, восстановительная система  $NiCl_2$  - Bipy (или Phen) - Zn позволяет получать замещенные бифенилы с высокими выходами. Процесс легко масштабируется и позволяет получать биарилы в макроколичествах с высокими выходами.

Далее, представляло интерес изучение возможности использования восстановительной системы  $NiCl_2$ -Bipy (или Phen)-Zn для синтеза производных

1,1'-бинафтила и 5,5'-биаценафтена. Основными продуктами реакции замещенных бром- и хлорнафталинов с восстановительной системой являются соединения, отвечающие процессам димеризации и гидродегалогенирования, выходы и соотношение которых зависят от природы заместителей в нафталиновом ядре (см. схему 2).



X: Cl, Br

Y: H, COOH, COOCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>

Z: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; H, H

Схема 2

Сочетание 1-бром-, 1-хлорнафталинов и 5-бромаценафтена протекает в ДМФ за 3 – 4 часа с полной конверсией исходных соединений и препаративным выходом димерных продуктов от 70 до 85%. Продукты гидродегалогенирования составляют 5 – 10%. Наличие таких заместителей в ядре как ацетильная группа в положениях 6- или 3- или карбметоксигруппа в положении 6- нафталинового ядра снижает реакционную способность исходных соединений, что проявляется в малой степени их конверсии. Аминогруппа в 6-ом положении не влияет на степень конверсии исходного соединения, но в этом случае наблюдается существенное увеличение доли продукта гидродегалогенирования. Использование в качестве растворителя ДМА позволяет вовлечь в реакцию 6-карбметокси-5-бром-, 6-ацетил-5-бром- и 3-ацетил-5-бромаценафтен при 100%-ной конверсии исходных соединений за 3 – 4 часа и препаративном выходе димерных продуктов 70 – 75 %. В случае 5-бромаценафтен-6-карбоновой кислоты наблюдается только процесс гидродегалогенирования, а 5-бром-6-нитроаценафтен не претерпевает каких-либо изменений ни в ДМФ, ни в ДМА, по-видимому, за счет образования прочного комплекса никеля с нитро-группой субстрата (см. табл. 2).

Процесс легко масштабируется при загрузках 0,1 моля и 1 моль субстрата. Выход 5,5'-биаценафтена при этом достигает 78 %.

Таблица 2. Выходы продуктов димеризации и гидродегалогенирования, образующихся при взаимодействии замещенных 5-бромаценафтоенов с каталитической восстановительной системой  $NiCl_2$ -2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)-Zn в ДМФ и ДМА.

№ п.п.	Заместитель <sup>a</sup>			Растворитель	Время, ч.	Степень конверсии, %	Выход Ar-Ar, % <sup>b</sup>	Выход Ar-H, %
	X	Y	Z					
1	Br	H	H,H	ДМФ	3	100	90(70)	10
2	Cl	H	H,H	ДМФ	3	100	90(71)	10
3	Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	3	100	95(85)	5
4	Br	6-COОН	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	4	100	-	100
5	Br	6-COOMe	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	4	5	-	-
6	Br	6-COOMe	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМА	3	100	92(75)	8
7	Br	6-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	4	5	-	5
8	Br	6-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМА	3	100	90(70)	10
9	Br	3-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	4	5	-	5
10	Br	3-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМА	3	100	93(70)	7
11	Br	6-NH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	4	100	40(30)	60
1 <sub>2</sub>	Br	6-NH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМА	3	100	50(45)	50
13	Br	6-NO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	4	<1	-	-
14	Br	6-NO <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМА	4	<1	-	-
15 <sup>c</sup>	Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМФ	3	100	85(71)	15
16 <sup>c</sup>	Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	ДМА	3	100	90(80)	10

Примечания: <sup>a</sup> См. схему 2; <sup>b</sup> в скобках указан препаративный выход; <sup>c</sup> в качестве лиганда использовали 1,10-фенантролин.

Таким образом, полученные результаты показывают, что каталитическая восстановительная система  $NiCl_2$ -2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)-Zn может использоваться для получения производных 1,1'-бинафтилов и, в частности, труднодоступного 5,5'-биаценафтенила.

В результате взаимодействия 3-бромбензантрона и производных 4-бромнафталевой кислоты (1a-e) с восстановительной системой  $NiCl_2$ -2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)-Zn образуется смесь, состоящая из соединений, содержащих периленовый (2a-e), 1,1'-бинафтильный (3a-e) и нафталиновый (4a-e) фрагменты, соответственно (см. схему 3).



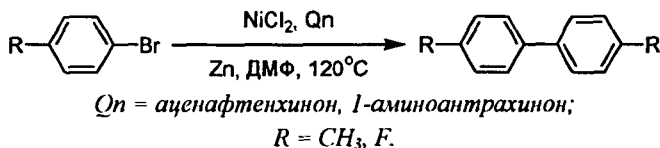


взаимодействия образуются соединения, содержащие периленовый фрагмент. В этих же условиях показана возможность превращения 3,3'-добензантронила и N,N'-дифенилдимида-1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты в соответствующие производные перилена.

### Поиск новых лигандов для никельсодержащих восстановительных систем NiCl<sub>2</sub>-Лиганд-Zn

Свойства никельсодержащего комплекса как катализатора во многом определяются природой лигандов, входящих в его состав. В связи с этим, представляло интерес рассмотрение в качестве таковых аценафтенхинона, 1-амино- и 1-оксиантрахинонов.

На примере восстановительного сочетания *n*-бромтолуола и *n*-бромфторбензола нами было обнаружено, что комплексы никеля с аценафтенхиноном и 1-аминоантрахиноном способны катализировать эти реакции (см. схему 4).



**Схема 4**

Однако, для их проведения потребовались более жесткие условия, чем использовавшиеся в реакциях, приведенных в предыдущем разделе (температура 120°C). При этом в течение 6 часов не удавалось достичь полной конверсии субстрата.

Мы предположили, что неполная конверсия субстрата и низкие выходы 4,4'-диметил- и 4,4'-дифторбифенилов при использовании в качестве катализатора комплексов никеля с хинонами, по-видимому, обусловлены разложением металлорганических интермедиатов при высокой температуре, о чем свидетельствует образование никелевого зеркала.

С целью понижения температуры реакции и повышения выходов продуктов сочетания представляла интерес попытка использования для катализа комплексных соединений никеля со смесью лигандов, состоящей из аценафтенхинона и 1,10-фенантролина. На примере восстановительного сочетания *n*-бромфторбензола нами было обнаружено, что эффективным катализатором яв-

ляется смесь (5 мол. % относительно субстрата), состоящая из хлорида никеля, аценафтенхинона и 2,2'-бипиридила (или 1,10-фенантролина), взятых в молярном соотношении 5:4:1, соответственно. Реакция проводилась при температуре 80°C, а выход целевого продукта составил 80 % при полной конверсии субстрата, достигаемой за 5–6 часов (см. схему 5).

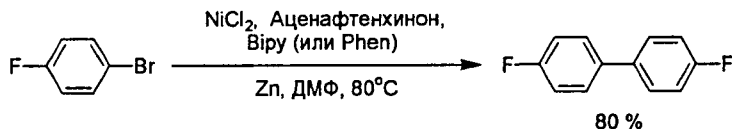


Схема 5

Исследование влияния мольной доли 1,10-фенантролина в смеси с хиновым лигандом на скорость накопления димерного продукта в реакции восстановительного сочетания позволило выявить оптимальный состав каталитического комплекса. Так, было установлено, что эффективными восстановительными системами являются системы  $\text{NiCl}_2\text{-Лиганд-Zn}$ , содержащие в качестве лиганда смесь 1,10-фенантролина с 1-амино- или 1-оксиантрахинонами, в которой мольная доля 1,10-фенантролина находится в интервале от 0,10 до 0,20. На основании полученных выше результатов был осуществлен синтез ряда замещенных бифенилов с использованием восстановительной системы  $\text{NiCl}_2\text{-(Хинон - 1,10-фенантролин)-Zn}$  (см. схему 6).

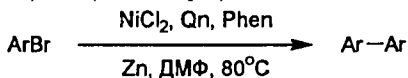


Схема 6

При общем количестве катализатора  $\text{NiCl}_2\text{-смешанный лиганд}$  (молярного состава 1:1) 5 мол. % относительно субстрата, мольная доля 1,10-фенантролина в случае аценафтенхинона составляла 0,20, а для 1-амино- и 1-оксиантрахинонов – 0,10. Реакция проводилась 6 часов. Выходы замещенных бифенилов (см. табл. 3) при использовании смеси лигандов в восстановительных системах  $\text{NiCl}_2\text{-(Хинон-Phen)-Zn}$  изменяются в пределах 65–80 %, что сопоставимо с таковыми для системы  $\text{NiCl}_2\text{-Bipy (или Phen)-Zn}$  (см. табл. 1). Такой же результат наблюдается и в случае 5,5'-биаценафтенила.

На примере восстановительного сочетания *n*-бромфторбензола, 4-бром-1,2-ксилола и 5-бромаценафтена нами изучена возможность масштабирования реакций с использованием смеси лигандов. Для *n*-бромфторбензола реакции

Таблица 3. Выходы замещенных бифенилов и конверсия субстратов в зависимости от использовавшейся смеси лигандов<sup>а</sup>

Субстрат	Хинон			Продукт сочетания
	аценафтен-хинон	1-амино-антрахинон	1-окси-антрахинон	
<i>n</i> -Бромтолуол	80 <sup>б</sup> (100) <sup>с</sup>	70(100)	71(100)	4,4'-Диметилбифенил
2-Бром-1,4-ксилол	80(100)	80(100)	73(90)	2,2',5,5'-Тетраметилбифенил
4-Бром-1,2-ксилол	86(100)	75(90)	77(95)	3,3',4,4'-Тетраметилбифенил
4-Бром-1,3-ксилол	75(100)	78(100)	75(100)	2,2',4,4'-Тетраметилбифенил
Пентаметилбромбензол	65(100)	—	—	Декаметилбифенил
<i>n</i> -Бромфторбензол	80(100)	79(100)	80(100)	4,4'-Дифторбифенил
2-Бром-1,4-дифторбензол	73(95)	75(95)	70(90)	2,2',5,5'-Тетрафторбифенил
4-Бром-1,2-дифторбензол	77(100)	71(95)	68(90)	3,3',4,4'-Тетрафторбифенил
4-Бром-1,3-дифторбензол	74(100)	70(90)	73(95)	2,2',4,4'-Тетрафторбифенил
Пентафторбромбензол	50(90)	—	—	Декафторбифенил
5-Бромаценафтен	70(100)	—	—	5,5'-Биаценафтен

**Примечания:** <sup>а</sup> Использовались смеси следующих лигандов: аценафтенхинон – 1,10-фенантролин (80 и 20 мол. %, соответственно); 1-аминоантрахинон – 1,10-фенантролин – 90 и 10 мол. %; 1-окисантрахинон – 1,10-фенантролин – 90 – 10 мол. %; <sup>б</sup> препаративный выход продукта сочетания; <sup>с</sup> конверсия субстрата.

проводились с загрузками от 0,1 до 2,73 молей субстрата. Выход 4,4'-дифторбифенила составил 77–85 %. В случае 4-бром-1,2-ксилола возможность масштабирования исследовалась при загрузках 0,1 моля. При этом выход 3,3',4,4'-тетраметилбифенила составил 70–75 %. Для 5-бромаценафтена были проведены реакции восстановительного сочетания с загрузкой исходного соединения 1 моль. Выход целевого продукта составил около 70 %.

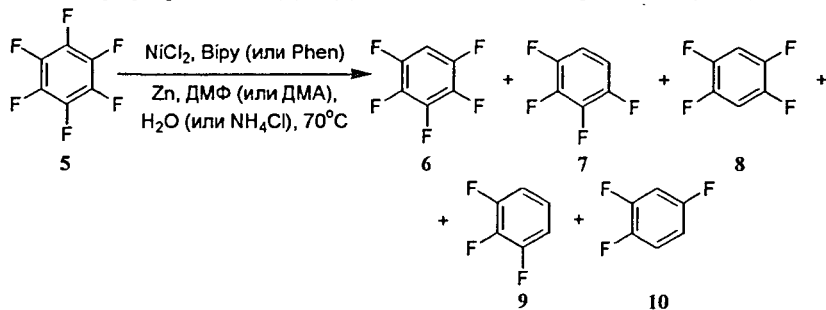
В целом, эксперименты с замещенными бромбензолами показали эффективность использования восстановительных систем  $NiCl_2$ -(Хинон-Phen)-Zn для синтеза симметрично замещенных бифенилов.

## Реакции гидродефторирования полифторароматических соединений восстановительной системой

### $NiCl_2$ –*Вipy* (или *Phen*) – *Zn*

Нами обнаружен легкий гидрогенолиз ароматических С–F связей в полифторароматических соединениях, протекающий под действием восстановительной системы  $NiCl_2$ –*Вipy* (или *Phen*)–*Zn* в среде ДМФ или ДМА. Для проведения реакции потребовалось присутствие  $H_2O$  или  $NH_4Cl$ , играющих, по-видимому, роль источника протонов. В отсутствии  $H_2O$  или  $NH_4Cl$  не наблюдается видимых признаков реакции. То же происходит и в отсутствии каталитического комплекса  $NiCl_2$ –*Вipy* (или *Phen*).

Восстановление гексафторбензола (5) дает пентафторбензол (6); 1,2,3,4-, 1,2,4,5- тетрафторбензолы (7) и (8); 1,2,3-, 1,2,4-трифторбензолы (9) и (10).

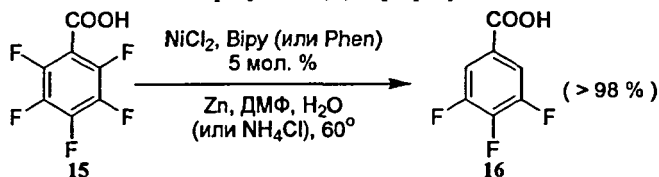


Степень конверсии субстрата (5) и глубина гидродефторирования зависит от таких факторов, как соотношение восстановитель–субстрат, состав катализатора, природа источника протонов и его количество.

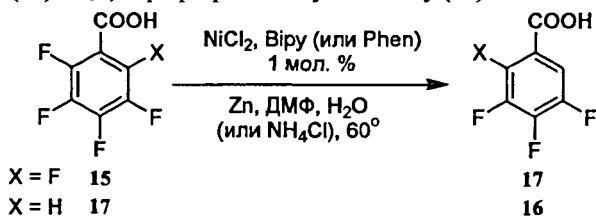
Взаимодействие пентафторбензола с восстановительной системой  $NiCl_2$ –*Вipy*–*Zn* в водном ДМФ при 100 % конверсии (4 ч.) дает смесь фторированных бензолов (7) – (10) с выходами 45, 11, 18 и 15 %, соответственно, кроме того, образуются 1,2- и 1,4-дифторбензолы (около 1 %).



В результате взаимодействия пентафторбензойной кислоты (15) с восстановительной системой  $NiCl_2$ -*Bipy* (или *Phen*)-*Zn*, содержащей 5 мол. % каталитического комплекса и 10-ти кратный избыток цинка за 6 часов с практически количественным выходом образуется 3,4,5-трифторбензойная кислота (16).

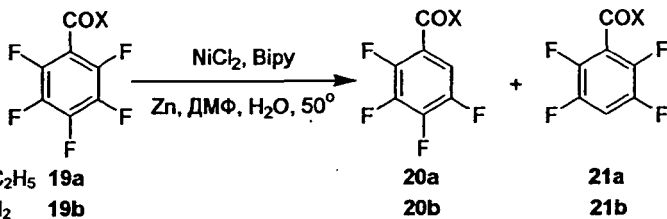


Уменьшение количества катализатора до 1 мол. % и продолжительности реакции до 1 ч. позволяет остановить реакцию на стадии образования 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты (17). Выход 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты при этом достигает 83 %. В этих же условиях показана возможность превращения кислоты (17) в 3,4,5-трифторбензойную кислоту (16).



Наличие никелевого комплекса, его количество и молярный состав являются решающими факторами, определяющими региоселективность гидродефторирования и реакционную способность пентафторбензойной кислоты. Так, нагревание пентафторбензойной кислоты с цинком в отсутствие катализатора при  $70^\circ C$  в течение 24 часов ведет к образованию следовых количеств 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты (18). В присутствии цинка и 5 мол. % хлорида никеля без лиганда гидродефторирование (15) также не наблюдается.

В отличие от кислоты (15), взаимодействие этилового эфира (19а) и амида (19б) пентафторбензойной кислоты с восстановительной системой  $NiCl_2$ -*Bipy*-*Zn*, содержащей 5 мол. % катализатора, приводит к образованию двух продуктов – соответствующих производных 2,3,4,5- и 2,3,5,6-тетрафторбензойных кислот (20а, б и 21а, б).



Таким образом, показано, что в результате взаимодействия полифторароматических соединений с восстановительной системой  $\text{NiCl}_2\text{-Bipy}$  (или  $\text{Phen}$ )– $\text{Zn}$  наблюдается реакция гидрогенолиза  $\text{C}_{\text{аром.}}\text{-F}$  связей с образованием продуктов гидродефторирования. В случае пентафторбензойной кислоты происходит высоко региоселективная реакция обмена атомов фтора на водород в *орто*-положениях относительно карбоксильной группы. В случае этилового эфира и амида пентафторбензойной кислоты помимо продуктов *орто*-гидродефторирования наблюдается образование производных 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты.

### Выводы

1. Найдена восстановительная система хлорид никеля–2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)– $\text{Zn}$  для сочетания бром- и хлораренов, а также для гидродефторирования перфтораренов и их функциональных производных, и на ее основе разработан общий подход к синтезу симметричных биариллов и не полностью фторированных аренов.
2. Показано, что взаимодействие замещенных галогенбензолов и 5-бромацenaфтенов (где галоген – хлор или бром) с системой хлорид никеля–2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)–цинк в ДМФ (или ДМА) протекает в мягких условиях и приводит к образованию симметричных биариллов с высокими выходами. Предложены препаративные методики получения ряда симметричных бифенилов и 5,5'-биацenaфтенила.
3. Обнаружено, что в результате взаимодействия 3-бромбензантрона и производных 4-бромнафталин-1,8-дикарбоновой кислоты с восстановительной системой  $\text{NiCl}_2\text{-2,2'}$ -бипиридил (или 1,10-фенантролин)–цинк наблюдается образование, наряду с соответствующими 1,1'-бинафтилдами, производных перилена. Возможность превращения 3,3'-добензантронила и производных 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты в замещенные перилены показана на примере взаимодействия 3,3'-добензантронила и  $\text{N,N'}$ -дифенилдимидида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты с восстанови-



тельной системой.

4. Найдено, что для восстановительного сочетания замещенных бромбензолов могут использоваться системы хлорид никеля–лиганд–цинк, содержащие в качестве лиганда аценафтенхинон, 1-амино- и 1-оксиантрахиноны, а также их смеси с 1,10-фенантролином. С помощью восстановительных систем хлорид никеля–(хинон – 1,10-фенантролин)–цинк (где в качестве хинона выступают аценафтенхинон, 1-амино- и 1-оксиантрахиноны, а мольная доля 1,10-фенантролина составляет 0,10–0,20) с достаточно высокими выходами синтезирован ряд полиметил- и полифторзамещенных бифенилов.
5. Обнаружено, что перфторарены и их функциональные производные подвергаются гидродефторированию под действием восстановительной системы хлорид никеля–2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)–цинк в присутствии воды (или хлорида аммония) в среде ДМФ (или ДМА).
6. Установлено, что гидродефторирование пентафторбензойной кислоты при взаимодействии с восстановительной системой хлорид никеля–2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)–цинк в ДМФ (в присутствии воды или хлорида аммония) протекает с высокой региоселективностью. Найдены условия гидродефторирования пентафторбензойной кислоты с преимущественным образованием либо 2,3,4,5-тетрафторбензойной, либо 3,4,5-трифторбензойной кислоты.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Адонин Н.Ю., Рябинин В.А., Стариченко В.Ф. Способ получения 5,5'-биаценафтена // Патент РФ № 2061667, 01.07.1993.
2. Адонин Н.Ю., Рябинин В.А., Стариченко В.Ф. Удобная восстановительная сочетающая арилгалогениды система NiCl<sub>2</sub>–2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин)–Zn–ДМФ (или ДМА) // Журн. орган. химии.–1998.–Т. 34.–Вып. 2.–С. 312–313.
3. Adonin N.Yu., Trukhin D.V., Starichenko V.F. Reducing coupling of fluorinated bromobenzenes catalyzed by nickel-complexes // The 6<sup>th</sup> Russian-Ukrainian-German Symposium of Fluorine Chemistry. Novosibirsk 1996. P. 63
4. Adonin N.Yu., Trukhin D.V., Ryabinin V.A., Starichenko V.F. Using of Nickel Complexes with Non-Phosphine Ligands as Catalysts of Aryl Halides Reducing Coupling // Тезисы докладов 2-й Международной конференции "Catalysis on the eve of the XXI century. Science and engineering. Novosibirsk 1997. P. 263–264.
5. Адонин Н.Ю., Стариченко В.Ф., Рябинин В.А. Способ получения кубовых

- красителей и пигментов, содержащих периленовый фрагмент // Патент РФ № 2128200, 27.01.1997.
6. Адонин Н.Ю., Рябинин В.А., Стариченко В.Ф. Взаимодействие замещенных 5-бромаценафтонов с каталитической восстановительной системой  $\text{NiCl}_2$ -2,2'-бипиридил (или 1,10-фенантролин) – Zn // Журн. орган. химии.–1999.– Том 35.– Вып. 6.– С. 938 – 940.
  7. Адонин Н.Ю., Стариченко В.Ф. Способ получения частично фторированных бензойных кислот // Заявка на патент РФ № 99105942/04, 24.03.1999. Решение о выдаче патента от 11.02.2000.
  8. Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Hydrogenolysis of C-F bonds in aromatic fluorocarbons catalyzed by low-valent nickel-complexes // Second International Conference of Young Scholars “Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era”, June 28-30, 1999, P. 39.
  9. Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Formation of perylene derivatives in the reaction of 3-bromobenzanthrone and 4-bromonaphthalic acid derivatives with a reducing system  $\text{NiCl}_2$ -2,2'-bipyridine (or 1,10-phenanthroline)-Zn // Second International Conference of Young Scholars “Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era”, June 28-30, 1999, P. 127.
  10. Adonin N.Yu., Trukhin D.V., Starichenko V.F. Reducing coupling of aryl halides catalyzed by nickel-complexes // Second International Conference of Young Scholars “Modern Trends in Organic Synthesis on the Eve of new Era”, June 28-30, 1999, P. 128.
  11. Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Interaction of polyfluoroaromatic compounds with reductive system  $\text{NiCl}_2$  – Bipy (or Phen) – Zn // School-Conference for young Scientists “Organometallic Chemistry on the Eve of the 21<sup>st</sup> Century”. Abstracts. Moscow, 1999. P. 94.
  12. Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Regioselective removal of ortho-fluorine in pentafluorobenzoic acid by low-valent nickel complexes // School-Conference for young Scientists “Organometallic Chemistry on the Eve of the 21<sup>st</sup> Century”. Abstracts. Moscow, 1999. P. 93.
  13. Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Hydrogenolysis of C-F bonds in aromatic fluorocarbons catalyzed by low-valent nickel-complexes // Mendeleev Commun.– 2000. – Vol. 10.–No. 2.– P 60–61.
  14. Adonin N.Yu., Starichenko V.F. Regioselective ortho-hydrodefluorination of pentafluorobenzoic acid by low-valent nickel complexes // J. Fluorine Chem.– 2000.– Vol. 101.– No. 1.– P. 63-65.