

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Направление подготовки *Химия*

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ
РАБОТА**

*Реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами
под действием кислот*

Студент 4 курса

Александрова Майя Игоревна

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Заведующий кафедрой органической химии:

д.х.н., профессор Кузнецов М. А.

Научный руководитель:

д.х.н., профессор Васильев А.В.

Санкт-Петербург
2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Литературный обзор	5
1.1 Методы синтеза кросс-сопряженных енинонов	5
1.2 Особенности строения кросс-сопряженных енинонов	6
1.3 Реакции кросс-сопряженных енинонов	7
1.3.1 Каталитическое гидрирование	7
1.3.2 Бромирование и гидробромирование	8
1.3.2 Гидратация	9
1.3.4 Реакции циклизации под действием кислот Брэнстеда и Льюиса	9
1.4 Нуклеофильные реакции кросс-сопряженных енинонов	12
1.4.1 Реакции с N- и S-нуклеофилами	12
1.4.2 Реакции с СН-кислотами	13
1.4.3 Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце с участием енинонов	14
1.5 Реакции кросс-сопряженных енинонов, протекающие под действием суперкислот Бренстеда	16
2. Обсуждение результатов	18
2.1 Синтез исходных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов	19
2.2 Квантово-механические расчёты протонированных форм 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов	19
2.3 Синтез 1,1,5-триарилпент-1,4-диен-3-онов	21
2.3.1 Реакции с аренами в TfOH	21
2.3.2 Реакции с аренами в системе TfOH:пиридин	26
2.3.3 Реакции с аренами под действием цеолита HUSY	28
2.4 Синтез несимметрично замещенных 1,1,5,5-тетраарилпент-1-ен-3-онов	33
2.5 Основные результаты и выводы работы	35

3. Экспериментальная часть	37
3.1 Характеристики исходных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов	38
3.2 Синтез исходных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов	40
3.3 Реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов	41
4. Список литературы.....	54

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к реакциям сопряженных алкенинов (линейно сопряженных алк-2-ен-4-ин-1-онов и алк-4-ен-2-ин-1-онов, а также кросс-сопряженных алк-1-ен-4-ин-3-онов). Препаративная доступность и высокая реакционная активность по отношению к нуклеофильным реагентам и диполям определяет большой синтетический потенциал этих полифункциональных веществ. Наличие в енинонах трех реакционных центров, а именно, двойных и тройных кратных связей углерод-углерод и сопряженной с ними карбонильной группы, позволяет селективно получать множество различных карбо- или гетероциклических систем [1-3] и аналогов природных соединений [4-5]. Кроме того, ениноны могут применяться в качестве материалов для нелинейной оптики [6].

При протонировании енинонов под действием суперкислот Бренстеда возможно образование реакционно способных карбокатионов в качестве интермедиатов. Такие катионы способны в дальнейшем реагировать с нуклеофилами по нескольким электрофильным центрам. Однако во многих случаях наблюдается региоселективное присоединение нуклеофилов: оно часто происходит только по ацетиленовой связи [7].

Целью настоящей работы явилось исследование реакций кросс-сопряженных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами под действием трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и кислотного цеолита CBV-720.

Для достижения цели, были поставлены следующие задачи:

1. Осуществить синтез исходных кросс-сопряженных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов из соответствующих 1-арилбут-1-ин-3-онов и замещенных ароматических альдегидов.
2. Осуществить реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами под действием $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и кислотного цеолита CBV-720, выделить продукты реакций и установить их строение.
3. Исследовать регио- и стереоселективность реакций.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы синтеза кросс-сопряженных енинонов

Одним из наиболее распространенных способов получения кросс-сопряженных пент-1-ен-4-ин-3-онов **2** является реакция хлорангидридов ненасыщенных кислот **1** с алкинами (схема 1). В качестве реагентов в некоторых случаях применяют ацетилениды металлов [8], триметилсилилзамещенные ацетилены [9,10] или диацетилены [11].

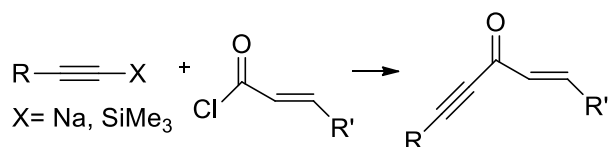


Схема 1

Однако несмотря на простоту и относительную дешевизну этой группы методов, сейчас она вытеснена кросс-сочетанием хлорангидридов **1** с терминальными ацетиленами, катализуемым соединениями меди или палладия (схема 1). В качестве каталитических систем применяют $Pd(PPh_3)_4$ с добавкой $ZnCl_2$ или $ZnBr_2$ [12], палладий на сульфате бария в тех же условиях [13], систему $KF/Al_2O_3-Pd(PPh_3)_2Cl_2-CuI$ в условиях микроволновой активации, наночастицы палладия, «встроенные» в полимерную матрицу поли-1,4-фениленсульфида [14], а также более сложные каталитические системы на основе палладия [15]. Очевидными преимуществами данной реакции являются относительно мягкие условия, высокие выходы [15-17], возможность проведения реакции без растворителя [17]. Для синтеза рассматриваемых нами 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов возможно использование иодида меди (I) в триэтилаmine, при этом выходы продуктов реакции уменьшаются по сравнению с выходами в процессах с использованием палладиевых катализаторов.

Также открыты реакции с металлоорганическими производными фенилацетилена, в которых вместо хлорангидридов карбоновых кислот можно применять 1-(1H-бензо[d][1,2,3]триазол-1-ил)-замещенные проп-2-ен-1-оны **3** (схема 2) [18].

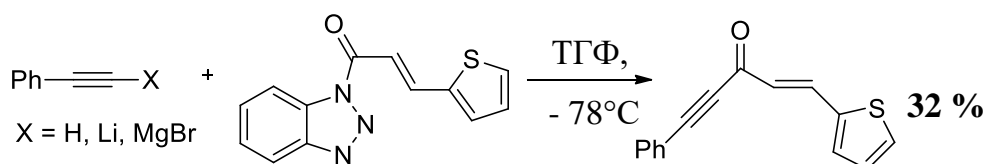
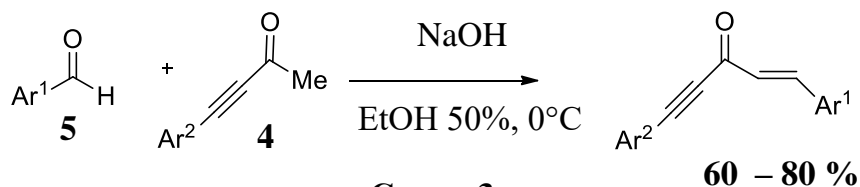
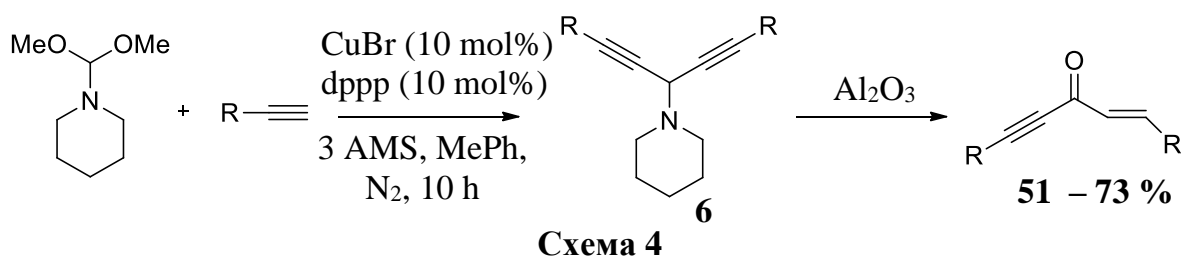


Схема 2

Другим достаточно успешно применяемым методом синтеза (Е)--изомеров кросс-сопряженных диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов является альдольно-кетоновая конденсация кетонов **4** с ароматическими альдегидами **5** при 0°C под действием щелочи в водно-этанольном растворе (схема 3)[19,20].

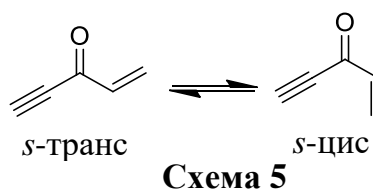


Разработаны способы синтеза симметрично дизамещенных пент-1-ен-4-ин-3-онов на основе производных диinov. При пропускании растворов 1-(1,5-диарил-(гетарил)-1,4-диин-3-ил)-пиперидинов **6** через слой нейтрального Al₂O₃ происходит перегруппировка и образование 1,5-диарил(гетарил)пент-1-ен-4-ин-3-онов с выходом 51–73% (схема 4) [21].



1.2 Особенности строения кросс-сопряженных енинов

За счёт системы кросс-сопряжения пент-1-ен-4-ин-3-оны имеют существенно смещенные в низкочастотную область полосы валентных колебаний карбонильной группы для в ИК спектрах. Реализуется равновесие между *s-цис*- и *s-транс*-конформациями (схема 5), что приводит к появлению двух полос поглощения для группы C=O в диапазоне 1660-1630 см⁻¹. Установлено, что более низкочастотная полоса относится к *s-транс*-конформеру. В кристаллическом состоянии наблюдается только одна полоса при 1630 см⁻¹, что означает, что они преимущественно существует в *s-транс*-конформации[19].

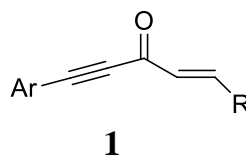


Конфигурация двойной связи углерод-углерод может быть однозначно определена по величине константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) между

винильными протонами в спектрах ЯМР ^1H . В литературе преимущественно описаны (*E*)-стереоизомеры, КССВ которых составляют 15-16 Гц [9, 22, 23]. Однако для линейно-сопряженных енинонов, а именно для 5-триметилсилил-5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она и 1-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она, известны (*Z*)-стереоизомеры, в которых соответствующая КССВ равна 11.7-12.0 Гц [24]. Сигналы винильных протонов имеют химические сдвиги в слабopольной области (6-8 м.д.).

Для (*E*)-изомеров кросс-сопряженных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов установлено плоское строение методом РСА. Однако для некоторых заместителей (таблица 1) характерны отклонения диэдрального угла между плоскостями фенильного кольца и остальной сопряженной системы от нулевого значения [25].

Табл. 1 Данные РСА веществ **1a – c**



	R'	Диэдральный угол между плоскостями фенильного кольца и остальной сопряженной системы, град.
a	Ph	0
b	3-FC ₆ H ₄	10
c	тиофен-2-ил	40

1.3 Реакции кросс-сопряженных енинонов

1.3.1 Каталитическое гидрирование

Исследование региоселективности гидрирования незамещенного пент-1-ен-4-ин-3-она впервые было проведено в 1967г. Реакцию проводили при комнатной температуре в метаноле с 1 и 3 эквивалентами водорода, количество палладия в обоих случаях составляло 1%. По данным ИК-спектроскопии и идентификации с помощью тонкослойной хроматографии с аутентичными образцами веществ было установлено, что наиболее реакционно способной по отношению к гидрированию является тройная связь [26]. Однако с накоплением дивинилкетона **7** в реакционной смеси (суммарный выход 88 %) были обнаружены продукты более глубокого гидрирования (схема б): винилэтилкетон **8** и диэтилкетон **9**.

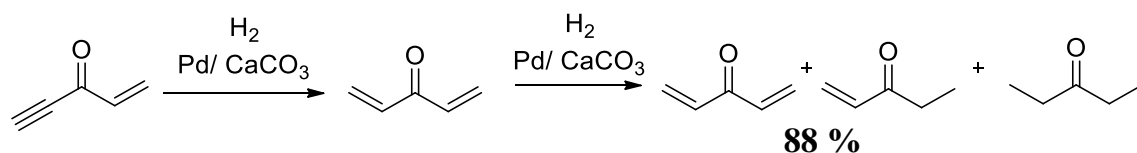


Схема 6

1.3.2 Бромирование и гидробромирование

Теми же авторами[27] были установлены закономерности региоселективности присоединения бромлирующих агентов для ряда алк-1-ен-4-ин-3-онов. Бромирование молекулярным бромом проводили в четыреххлористом углероде в присутствии гидрохинона при 0°C. Присоединение брома происходило исключительно по двойной связи (схема 7), что подтверждалось полным исчезновением полосы валентных колебаний C=C. Енион **10** в дальнейшем вступал в реакцию с бромом уже по тройной связи с образованием тетрабром-производного **11**.

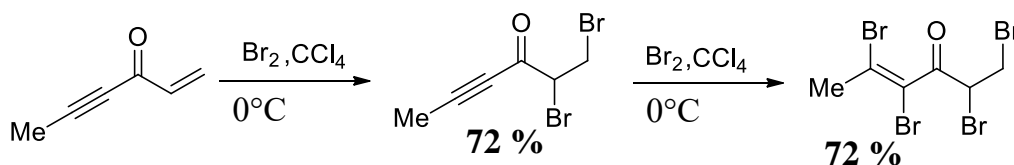
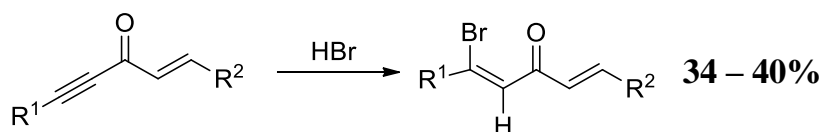


Схема 7

В отличие от бромирования, гидробромирование приводит к образованию продуктов присоединения по тройной связи практически со 100% региоселективностью. Реакции с насыщенным раствором бромоводородной кислоты проводили при комнатной температуре, что привело к соединениям **12** (схема 8).



С

Для енионона **10** было обнаружено, что по мере накопления продукта присоединения по тройной связи **12** происходит присоединение второй молекул бромоводорода с образованием дибром-производного **13** (схема 9).

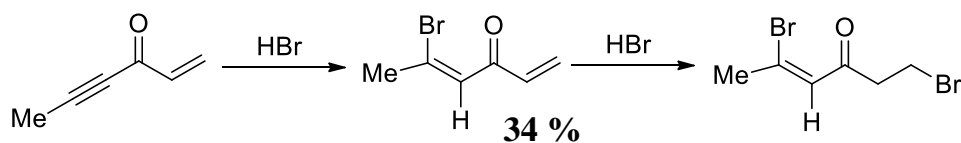


Схема 9

1.3.3 Гидратация

Для получения 1,2-дикарбонильных соединений из кросс-сопряженных енинонов может быть использована реакция Кучерова [28]: под действием сульфата ртути в 10%-ом водном растворе серной кислоты гекс-2-ен-5-ин-4-он **14** переходит в соответствующий енол **15** с последующей изомеризацией в гекс-4-ен-2,3-дион **16** (схема 10).

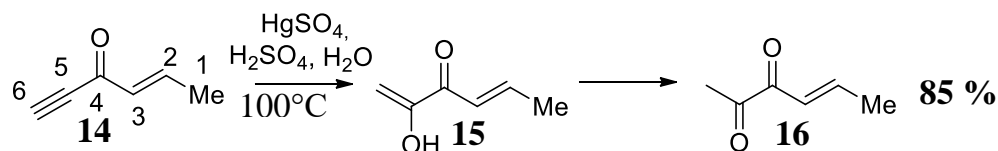


Схема 10

Соединение **16** было получено с выходом 85 %, при этом реализуется присоединение молекулы воды по правилу Морковникова, несмотря на наличие электронакцепторной группировки при атоме углерода C^5 .

1.3.4 Реакции циклизации под действием кислот Брэнстеда и Льюиса

Кросс-сопряженные ениноны имеют высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентами. При введении в структуру различных функциональных групп алк-1-ен-4-ин-3-оны приобретают большое значения для синтеза различных карбо- и гетероциклов, так как появляется возможность протекания внутримолекулярных реакций.

Так, входе исследований превращений различных ацетиленовых кетонов [29] была осуществлена циклизация енинона **17** под действием 4-х нормального водного раствора HBr при 85°C в 1,4-диоксане, которая привела к образованию 2-стирил-4Н-[1]-бензопиран-4-она **18** с выходом 82 % (схема 11).

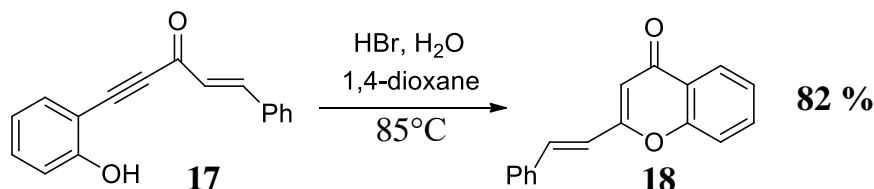


Схема 11

Аналогично описанному выше взаимодействию енинонов с бромоводородом [27], данная реакция начинается с присоединения бромоводорода к ацетиленовой связи (схема 12). Возможность нуклеофильной атаки атома кислорода фенольной группы на карбонильный атом углерода, вероятно, определяет стереоселективность присоединения бромид-иона с образованием

Z- диастереомера. Затем в оксониевом катионе **19** происходит перенос протона с последующим элиминированием воды и образованием бром-замещенного катиона **20**. Конечный бензопиранон **21**, вероятнее всего, получается в результате нуклеофильной атаки молекулы воды на промежуточный карбокатион **20** с дальнейшим отщеплением бромид-иона и формированием карбонильной группы.

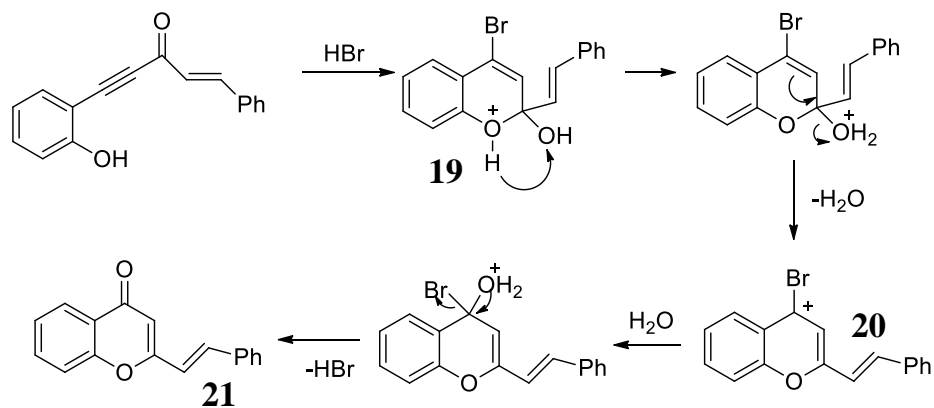


Схема 12

Для различных алкил-замещенных енинонов **22** была обнаружена [30] циклизация с образованием веществ **23** или **24** в ходе взаимодействия с кислотами Льюиса и тетра-н-бутиламмоний йодидом ((n-Bu)₄NI, TBAI) или тетра-н-бутиламмоний бромидом ((n-Bu)₄NBr, TBAB), взятых в качестве источников йодид- и бромид-ионов соответственно. Предположительно, вследствие электрофильной активации карбонильной группы кислотой Льюиса, сопряженной с кратными связями, образуется катион **25**. Затем происходит нуклеофильная атака йодид-иона с образованием аддукта **26** (схема 13).

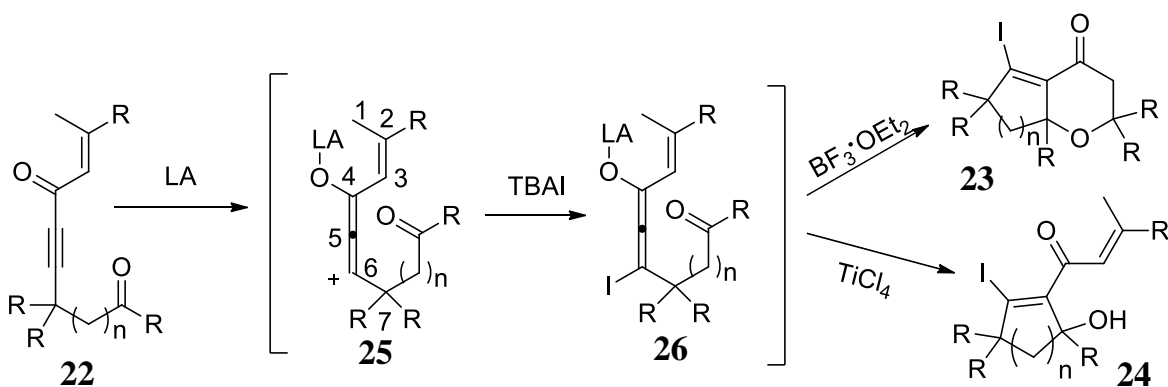


Схема 13

В обоих случаях условия реакции требуют низкой температуры: -78°C и от -40°C с последующим повышением до комнатной температуры для реакций с TiCl₄ и с BF₃·OEt₂ соответственно. Было установлено, что *гем*-замещение при атоме C⁷

увеличивает выход продуктов как моно-, так и бициклизации. Возможно, это связано с дополнительной стабилизацией электрофильного центра на атоме углерода C^б двумя электрондонорными алкильными заместителями.

Дальнейшие превращения комплекса **26** зависят от природы кислоты Льюиса (схема 14). Так, в присутствии TiCl₄ или эфира трехфтористого бора (BF₃·OEt₂) сначала происходит альдольная конденсация. Однако в присутствии TiCl₄ образуется хелатный комплекс титана **27**, который стабилизирует продукт реакции **24**, образующийся в результате протонирования при обработке реакции. В случае взаимодействия с BF₃·OEt₂ реакция не останавливается на стадии продукта альдольной конденсации, потому что у бора отсутствует способность образовывать хелатные комплексы, аналогичные комплексам титана **27**. Было доказано, что выделенное соединение **24** при взаимодействии с BF₃·OEt₂ вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с образованием оксадекалина **23**. Такое различие в координирующей способности также подтверждается тем, что для реакции с BF₃·OEt₂ достаточно использовать его в количестве 30 мольных процентов, тогда как четыреххлористый титан необходимо было добавлять в стехиометрических количествах [30].

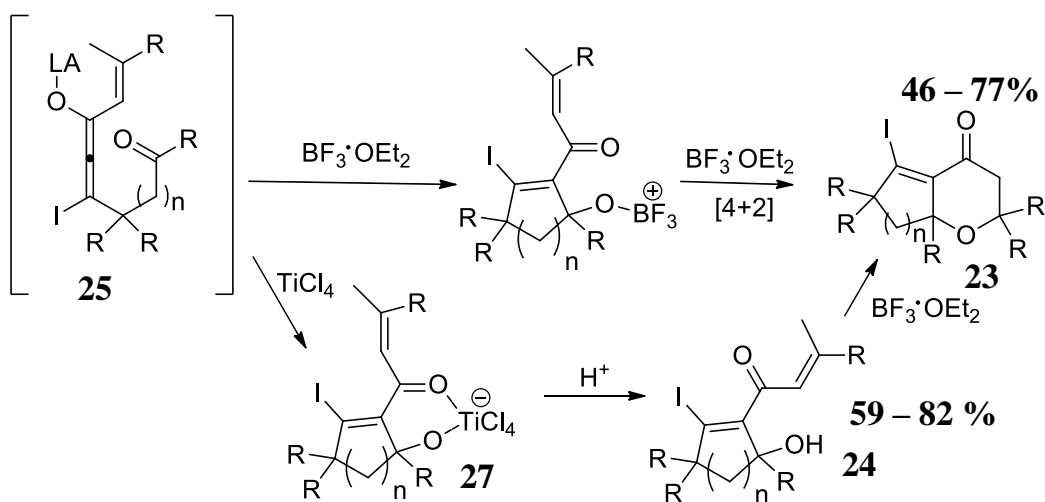


Схема 14

В большинстве случаев использование AuCl₃ в качестве более сильной кислоты Льюиса существенно [31] снижает время циклизации по сравнению с использованием BF₃·OEt₂. К тому же, для протекания реакции, катализируемой хлоридом золота, достаточно 10 мольных процентов AuCl₃ и охлаждения реакционной смеси только до 0°C.

1.4 Нуклеофильные реакции кросс-сопряженных енионов

1.4.1 Реакции с N- и S-нуклеофилами

Наличие сопряженного иинового фрагмента делает поведение алкенинов в нуклеофильной среде похожим на свойства α,β -ацетиленовых кетонов. Атака нуклеофилов в большинстве случаев происходит по β -углеродному атому тройной связи, так как по сравнению с двойной углерод-углеродной связью, ацетиленовая связь более подвержена нуклеофильной атаке.

Так, например, установлено [32], что N-метилимидазол **28** присоединяется к фенолзамещенному кетону **29** с образованием карбенового интермедиата **31** через перенос протона к карбанионному центру интермедиата **30**. Затем неподеленная электронная пара в частице **31** атакует центральный углеродный атом изоцианата **32**. Получившийся цвиттер-ион **33** вступает во внутримолекулярную реакцию сопряженного присоединения-отщепления с образованием конечного продукта реакции **34** (схема 15).

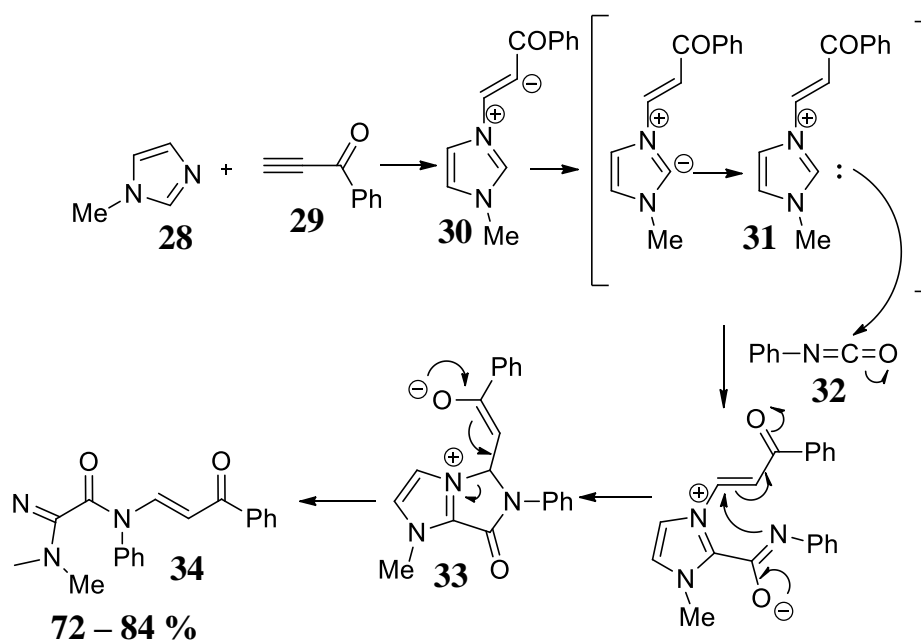


Схема 15

Реакция протекает очень легко: при комнатной температуре за 1 ч выход целевых соединений составил 72 %, а при увеличении времени до 24 ч – 84% .

Различные диарилзамещенные кросс-сопряженные енионы **35** были успешно использованы [33] в синтезе 2,3-дигидропиран-4-онов **36**. Наибольшие выходы были достигнуты в 2-метоксиэтаноле при нагревании до 40 – 55°C в течение 4 – 15ч для донорных арильных заместителей. Предположительно, механизм

реакции включает в себя стадию присоединения гидросульфида натрия к ацетиленовой связи ениона **35** с последующим замыканием шестичленного гетероцикла **36** (схема 16).

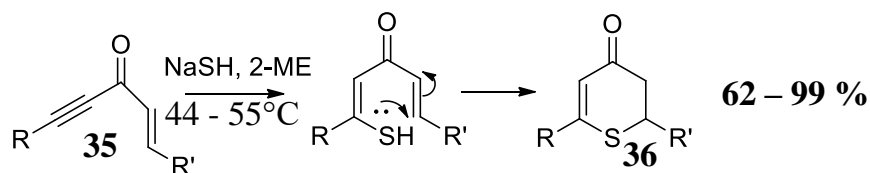


Схема 16

1.4.2 Реакции с СН-кислотами

Достаточно распространены реакции конденсации кросс-сопряженных енионов с СН-кислотами в присутствии основания, приводящие к получению сложных карбоциклических систем.

Так, конденсация по Михаэлю впервые была проведена [34] для нескольких енионов в 1964г. Взаимодействие 5-этоксиениона **37** с диэтилмалонатом в присутствии *трет.*-бутилата калия в *трет.*-бутиловом спирте приводит к образованию замещенного циклогексенона **38**. Скорее всего, реализуется двойное сопряженное присоединение по Михаэлю (схема 17), причем диэтилмалонат сначала присоединяется к тройной связи, так как она более подвержена нуклеофильной атаке.

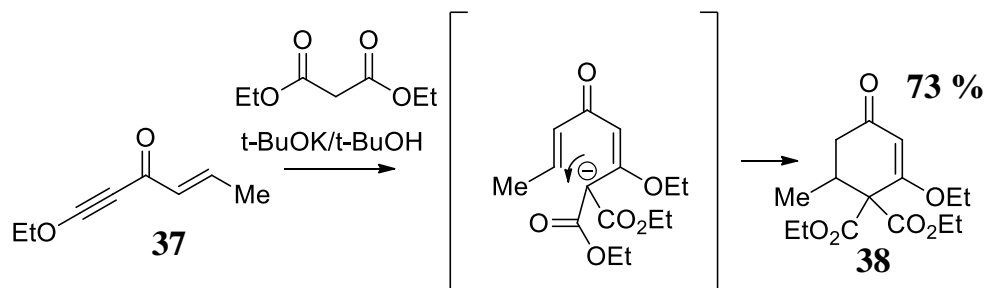


Схема 17

Реакция протекает при комнатной температуре в безводной среде в течение 2ч, выход продукта реакции составляет 73 %. Затем авторы этой работы [34] осуществили синтез антибиотика dl-гризеофульвина **42** через аналогичную реакцию двойного присоединения по Михаэлю 7-хлор-4,6-диметоксикумарона **39** к 6-метоксигекс-2-ен-5-ин-4-ону **40** (схема 18).

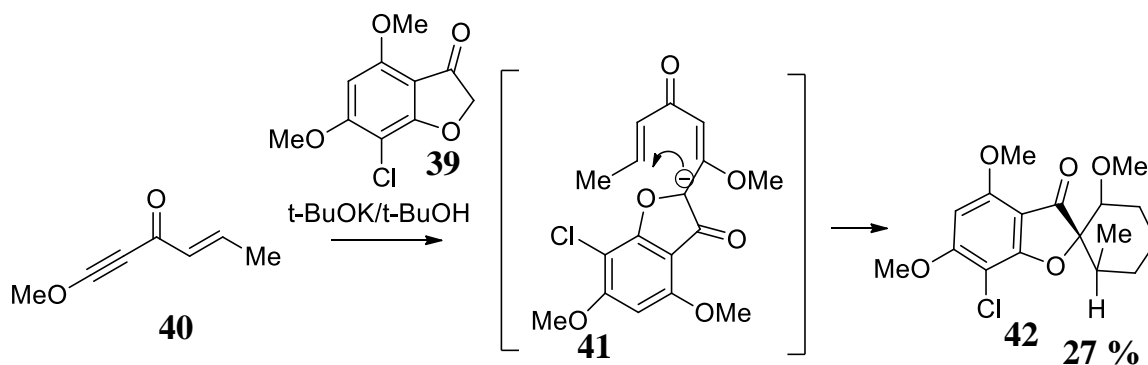


Схема18

Реакция также протекает при комнатной температуре и является стереоселективной: с образованием менее стабильного эпимера, в котором карбонильная группа находится в *s-цис*-положении по отношению к метильному заместителю циклогексаного кольца. Наиболее вероятное объяснение стереоспецифичности заключается в том, что наилучшее перекрывание НСМО электронодонорной системы енолят-иона с ВЗМО двойной связи достигается в переходном состоянии **41**: нуклеофильная атака осуществляется именно со стороны метильного заместителя.

1.4.3 Реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце с участием енинонов

Другими примерами реакций с нуклеофилами является группа реакций, катализируемых кислотами Льюиса. Особенно эффективным оказалось [35,36] использование соединений золота(III). Так, было обнаружено [35], что производные индола присоединяются к енинонам **43** по двойной связи с образованием аддуктов моноприсоединения **44**. При проведении реакции в ацетонитриле происходит замыкание 7-членного цикла **45** в результате нуклеофильной атаки на ацетиленовую связь (схема 19).

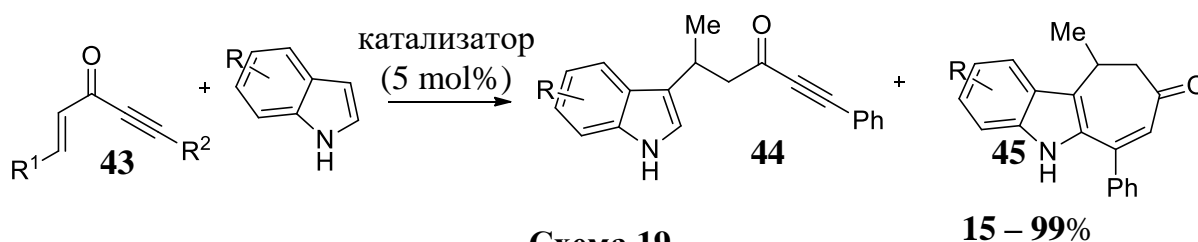
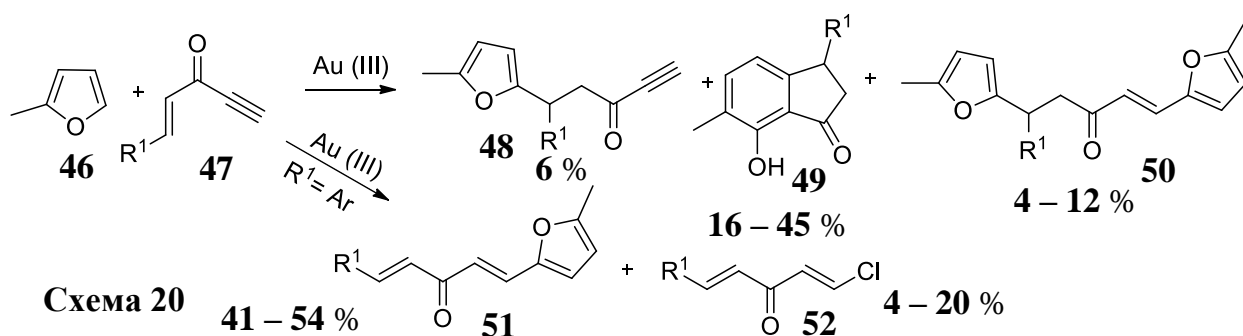


Схема 19

Стоит отметить, что в случае метилиндола на выход продукта реакции **45** не влияет положение метильного заместителя. Реакция протекает как с электроно-

донорными, так и с электронодефицитными производными индола. В случае моно- и диарилзамещенных енинонов выходы веществ **45** составляют 82 – 99 %, тогда как наличие алкильных заместителей R¹ и R² приводит к выходам от 15 до 49 %.

Было также установлено, что 2-метилфуран **46** аналогично реагирует с енинонами при использовании в качестве катализатора соединений золота (III) [36]: часто используют хлорид золота (III) AuCl₃ и тетрахлораурат натрия NaAuCl₄. После получения продукта моноприсоединения **48** возможно получение продукта циклизации **49**, либо нуклеофильная атака на тройную связь енинона **47** с образованием соединения **50** (схема 20). Это, предположительно, можно объяснить большей нуклеофильной активностью производных фурана по сравнению с производными индола.



Примечательно, что при наличии в молекуле енинона арильного заместителя при двойной связи, 2-метилфуран атакует исключительно тройную связь с образованием продукта моноприсоединения **51**. Также в реакционной смеси обнаруживается хлор-производное **52**, которое, вероятно, является побочным продуктом каталитического цикла. Реакция, однако, не дает высоких выходов целевых соединений ни при комнатной, ни при более высоких (50 °С) температурах, и увеличение мольного процента катализатора мало влияет на суммарный выход продуктов моно- и бис-присоединения.

1.5 Реакции кросс-сопряженных енинонов, протекающие под действием суперкислот Бренстеда

При протонировании молекул енинонов образуются чрезвычайно активные карбокатионы **A**, которые могут вступать в реакции даже со слабыми нуклеофилами. Строение таких катионов можно представить в виде резонансных структур **A'**, **A''** и **A'''** (схема 21).

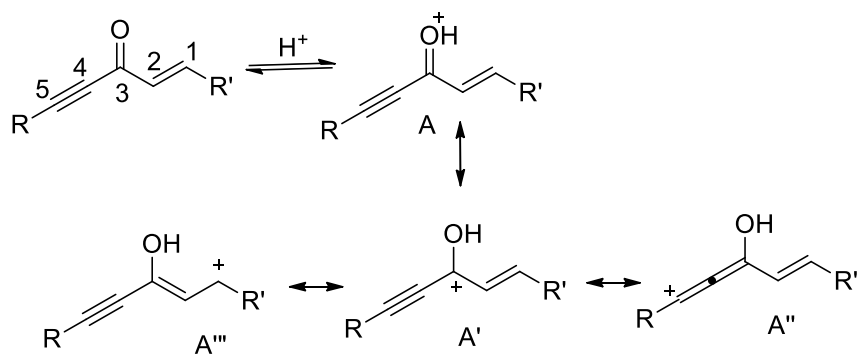


Схема 21

Так, был обнаружен [8] новый путь синтеза производных дигидропиран-4-онов **55** с высоким выходом. Было изучено взаимодействие 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов **53** с трифторметансульфоновой кислотой ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, TfOH) в различных условиях. Протонирование молекулы енинона приводит к образованию карбокатионов **A** (схема 22), которые имеют три электрофильных центра на атомах углерода C^1 , C^3 , C^5 . Трифлат-ион, являющийся слабым нуклеофилом, селективно атакует исключительно атом углерода C^5 с образованием соответствующих *E*-/*Z*-винилтрифлатов **54** с выходами 78 – 98 %.

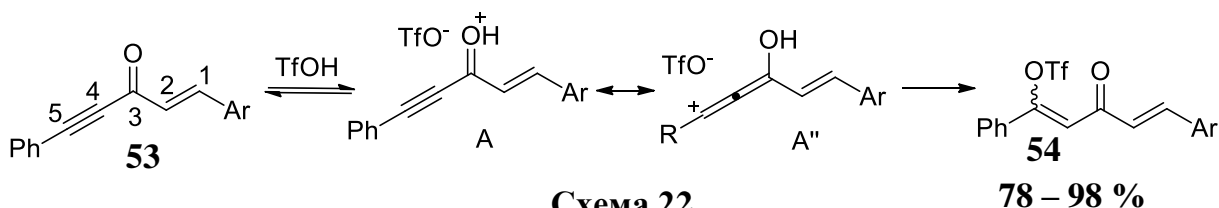


Схема 22

78 – 98 %

В различных кислотах винилтрифлаты **54** и превращаются в диарилзамещенные дигидропиран-4-оны **55** (схема 23). Механизм образования веществ **55** может быть объяснен либо как нуклеофильное присоединение к двойной связи енинона, либо как согласованная перициклическая реакция через бл-электронное переходное состояние **56**.

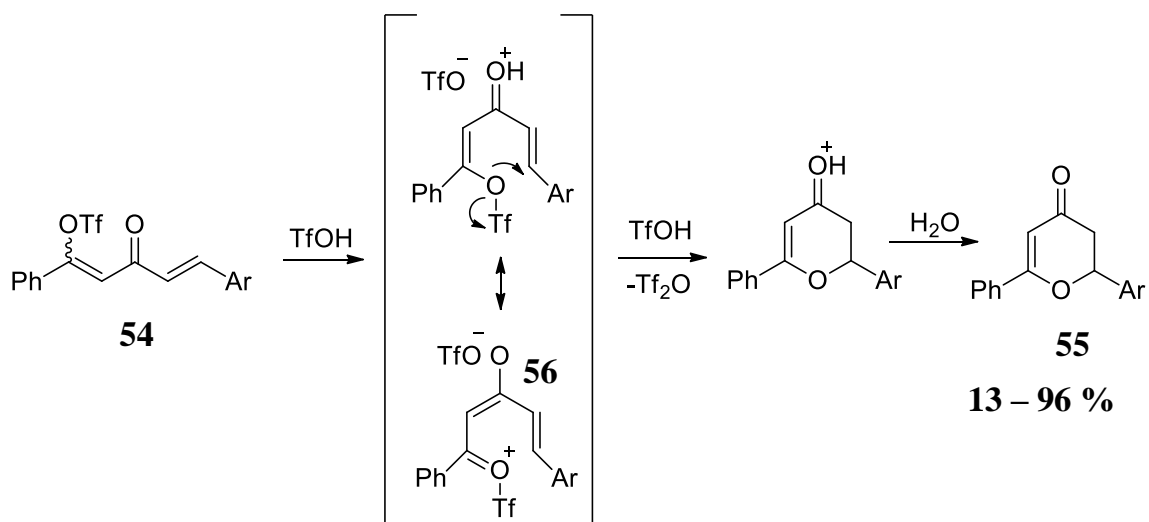


Схема 23

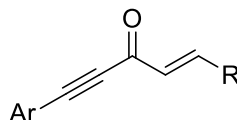
Таким образом, кросс-сопряженные енионы активно используются в органическом синтезе, особенно в реакциях с нуклеофильными реагентами. В суперкислотах эти соединения протонируются и способны вступать в реакции со слабыми нуклеофилами. Однако до настоящего времени исследований, посвященных реакциям аренов с протонированными молекулами енионов, проведено не было.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Синтез исходных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов.

Большинство исходных *E*-1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов **1a-m** были синтезированы в нашей лаборатории ранее и описаны в литературе [19, 37 – 39] (таблица 2).

Табл. 2. 1,5-Диарилпент-1-ен-4-ин-3-оны,
используемые в данной работе



Енинон	Заместители	
	Ar	R
1a	Ph	Ph
1b	4-MeC ₆ H ₄	Ph
1c	4-MeOC ₆ H ₄	Ph
1d	Ph	4-MeC ₆ H ₄
1e	Ph	4-NO ₂ C ₆ H ₄
1f	Ph	4-ClC ₆ H ₄
1g	Ph	4-FC ₆ H ₄
1h	Ph	3-FC ₆ H ₄
1i	Ph	2-FC ₆ H ₄
1j	Ph	2,4-F ₂ C ₆ H ₄
1k	Ph	4-бромофуран-2-ил
1l	Ph	тиофен-2-ил
1m	Ph	4-MeOC ₆ H ₄

Дополнительно был получен 1-(4-метоксифенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он **1m** с помощью конденсации Кляйзена-Шмидта 1-фенил-бут-1-ин-3-она с 4-метоксибензальдегидом по литературной методике [19] (схема 24).

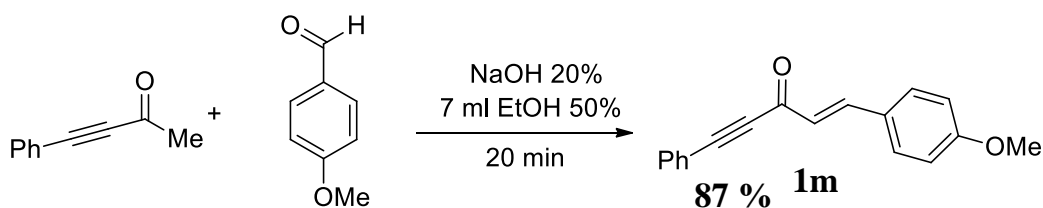


Схема 24

1-Фенилбут-1-ин-3-он синтезирован путём взаимодействия фенилацетилена с этилацетатом в безводном ТГФ под действием *трет.*-бутилата калия по методу[39] (схема 25).

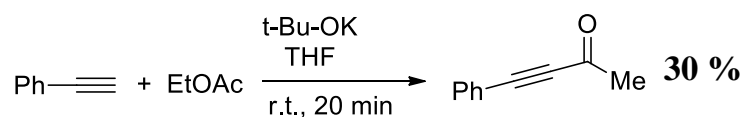


Схема 25

2.2 Квантово-механические расчёты протонированных форм 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов методом DFT.

Предпосылкой к данной работе стало изученные в нашей научной группе [7] превращения 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов под действием трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH), описанное в литературном обзоре (схема 22). В TfOH такие енионы превращаются в соответствующие винилтрифлаты, реакция идет только по ацетиленовой связи (схема 22).

Предполагаемый механизм данной реакции включает в себя стадию протонирования молекулы ениона. На примере незамещенного ениона **1a** был рассмотрен процесс моно-, ди- и три-протонирования с образованием частиц **A1**, **B1**, **C1**, **D1** (схема 26). Сначала происходит протонирование атома кислорода карбонильной группы и образуется катион **A1**. Дальнейшее протонирование может идти как по атому углерода C^5 , так и по атому C^1 с генерированием дикатионов **B1** и **C1** соответственно. В свою очередь в результате протонирования этих дикатионов образуется интермедиат **D1**, имеющий три электрофильных центра на атомах углерода C^1 , C^3 и C^5 .

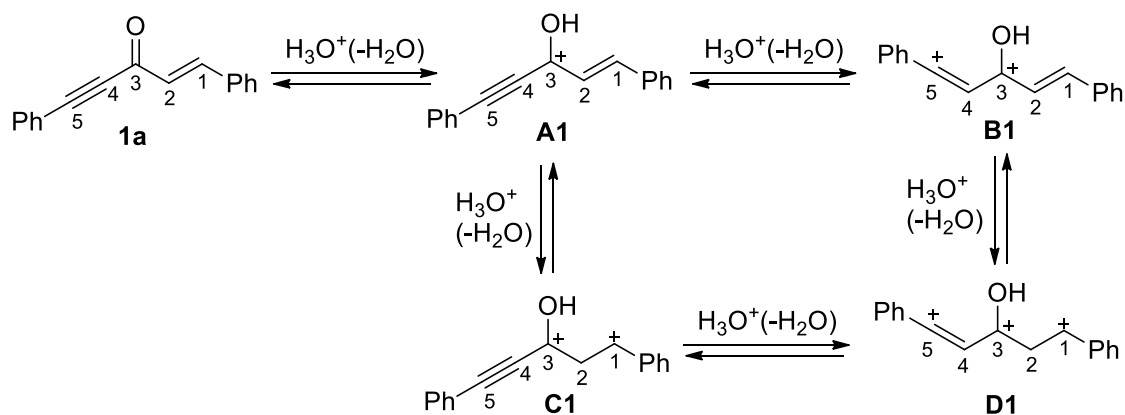


Схема 26

Для протонированных форм **A1** – **D1** были произведены квантово-механические расчёты изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) для реакций протонирования (таблица 3). Исходя из полученных данных, термодинамически выгодными являются реакции образования интермедиатов **A1**, **B1** и **C1**.

Изменение свободной энергии Гиббса протонирования частицы **A1** с образованием частицы **B1** составляет $-94.3+22.8 = -71.5$ кДж/моль, что на 25.6 кДж/моль меньше значения ΔG протонирования с образованием частицы **C1**, которая составляет $-94.3+48.4 = -45.9$ кДж/моль. Таким образом, образование частицы **B1** является более выгодным по сравнению с интермедиатом **C1**.

Реакции протонирования частиц **B1** и **C1** с образованием трикатиона **D1** имеют положительное значение изменения свободной энергии Гиббса. В случае **B1** оно составляет $-71.5+97.0 = 25.5$ кДж/моль, в случае **C1** $-45.9+71.3 = 25.4$ кДж/моль. Вследствие эндотермичности, образование частицы **D1** одинаково термодинамически невыгодно в результате протонирования как частицы **B1**, так и **C1**.

Табл. 3. Рассчитанные значения ΔG реакций протонирования **1a**, **A1**, **B1**, **C1** (см. схему 26)

Реакция	ΔG , кДж/моль
1a + H ₃ O ⁺ → A1 + H ₂ O	-94.3
A1 + H ₃ O ⁺ → B1 + H ₂ O	22.8
A1 + H ₃ O ⁺ → C1 + H ₂ O	48.4
B1 + H ₃ O ⁺ → D1 + H ₂ O	97.0
C1 + H ₃ O ⁺ → D1 + H ₂ O	71.3

Таким образом, на основе значений ΔG реакций протонирования наиболее термодинамически выгодным является образование катионов **A1** или **B1**. Для всех катионов: **A1**, **B1**, **C1** и **D1** и для исходного енина **1a** были также рассчитаны методом DFT: индекс электрофильности [40], заряды на атомах углерода C¹, C³ и C⁵ (таблица 4) и орбитальные коэффициенты (вклады атомных орбиталей в HСМО) атомов C¹, C³ и C⁵(таблица 5).

Табл. 4. Рассчитанные индексы электрофильности(ω) и заряды(q) для структур **1a, **A1**, **B1**, **C1** и **D1** (см. схему 26).**

Катион	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	ω , эВ	$q(C^1)$, е	$q(C^3)$, е	$q(C^5)$, е
1a	-7.02	-2.75	2.8	-0.06	0.49	0.08
A1	-7.41	-4.04	4.9	0.04	0.23	-0.33
B1	-8.05	-4.93	6.8	0.09	0.54	0.43
C1	-8.25	-4.78	6.1	0.20	0.34	-0.24
D1	-9.04	-5.92	6.7	0.18	0.74	0.54

$$\omega = (E_{НОМО} + E_{LUMO})^2 / 8(E_{LUMO} - E_{НОМО}).$$

Табл. 5. Рассчитанные орбитальные коэффициенты для структур **1a, **A1**, **B1**, **C1** и **D1** (см. схему 26).**

Катион	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НСМО}$, эВ	$k(C^1)_{LUMO}$, %	$k(C^3)_{LUMO}$, %	$k(C^5)_{LUMO}$, %
1a	-7.02	-2.75	18.3	14.6	14.5
A1	-7.41	-4.04	21.7	24.0	15.3
B1	-8.05	-4.93	0.5	5.8	18.4
C1	-8.25	-4.78	25.2	5.5	3.2
D1	-9.04	-5.92	0.5	11.2	19.8

Катион **A1** имеет отрицательный заряд на атоме углерода C^5 ($q(C^5)$ **A1** = -0.33 е, таблица 4) и большой вклад этого атома в НСМО – 15.3%, ($k(C^5)$ **A1** таблица 5), в связи с чем можно предположить, что присоединение нуклеофилов к такой частице проходит под орбитальным контролем.

Образование дикатиона **B1** менее вероятно с точки зрения термодинамики (таблица 3). Атом C^3 в частице **B1** имеет положительный заряд 0.54 е (таблица 4) и небольшую величину вклада в НСМО 5.8 % (таблица 5). Заряд атома C^5 также положителен 0.43 е (таблица 4), а орбитальный коэффициент атома C^5 существенно превосходит коэффициент на атоме C^3 и составляет 18.4 % (таблица 5). Данные значения позволяют утверждать, что в частице **B1** атом C^5 может являться электрофильным центром, реакционная способность которого объясняется как зарядовым, так и орбитальным контролем.

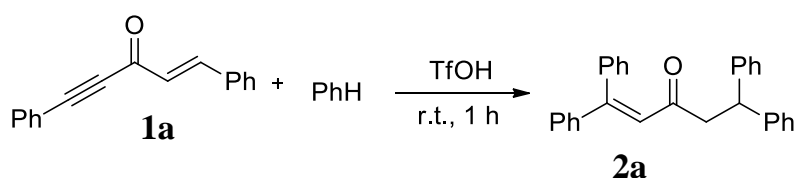
Однако, на основании расчетных данных однозначно сказать, какой из интермедиатов **A1** или **B1** вступает в реакции невозможно.

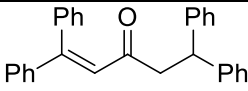
2.3 Реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами

2.3.1 Реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами в TfOH

В первую очередь было изучено взаимодействие 1,5-дифенилпент-1-ен-4-ин-3-она **1a** с бензолом в TfOH. Было получены соединение **2a** – продукт присоединения бензола к обеим кратным связям углерод-углерод (таблица 6). Реакции с *n*- и *o*-ксилолами приводили к смесям регио- и стереоизомерных продуктов присоединения этих аренов по кратным связям енинона **1a**.

Табл. 6. Взаимодействие енинона 1a с бензолом и 1,2-дихлобензолом в TfOH (20°C, 1ч)

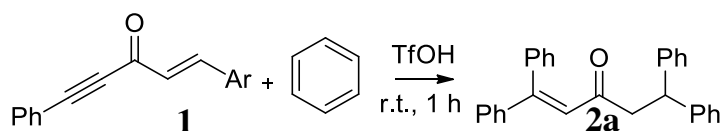


Арен Ar ¹ H	Продукт, Выход %
PhH	 2a (98)

Затем были исследованы реакции с бензолом для других замещенных енинонов (таблица 7) в тех же условиях (TfOH, 20 °C, 1ч). При этом для большинства замещенных енинонов (**1e**, **1d**, **1g**, **1h**) наблюдалось образование соединения **2a** в результате обмена арильных заместителей, что характерно для подобных реакций в суперкислых средах[41].

Бензол присоединяется региоселективно только к ацетиленовой связи только в случае 1-(4-нитрофенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она **1f** вследствие дезактивирования двойной связи электроноакцепторной нитрогруппой в ароматическом кольце (схема 27).

Табл. 7. Реакции енинонов с бензолом в TfOH (20°C, 1ч)



Исходный енинон	Продукты реакции, Выходы %
1a , Ar = Ph	2a (98)
1d , Ar = 4-MeC ₆ H ₄	2a (98)
1f , Ar = 4-ClC ₆ H ₄	2a (98)
1m , Ar = 4-MeOC ₆ H ₄	2a , (98)

В аналогичных условиях в реакции с бензолом 5-(4-метилфенил)-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он **1b** также давал продукт присоединения по обоим кратным связям **2b** (схема 27).

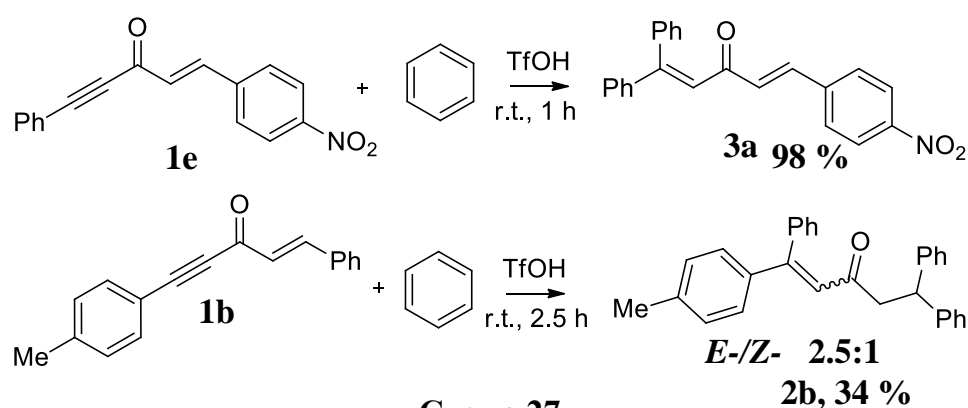


Схема 27

Было также обнаружено, что за 2 ч при 20 °С 5-(4-фторфенил)-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он **1g** в реакции с бензолом превращается в продукт присоединения по обоим кратным связям **2c** (схема 28) и дает продукт обмена арильных заместителей **2a**.

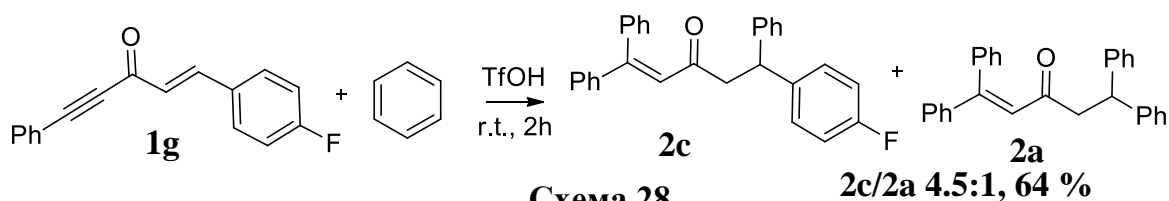


Схема 28

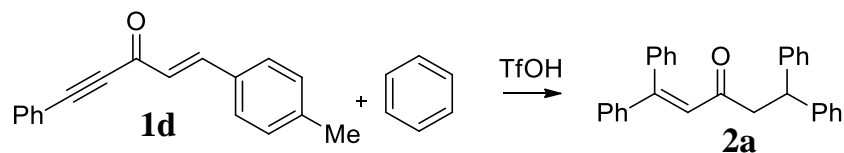
Для енинонов **1d**, **1f**, и **1m** была проведена оптимизация условий реакции с бензолом в TfOH.

Так, для того, чтобы подавить процессы обмена арильных заместителей, реакцию проводили при пониженной температуре: при -40°C и при 0°C.

В реакциях енинонов **1d** и **1m**, которые имеют донорные 4-метоксильный и 4-метильный заместители в ароматическом кольце, сопряженном с двойной связью, не удалось ни добиться региоселективности присоединения бензола, ни

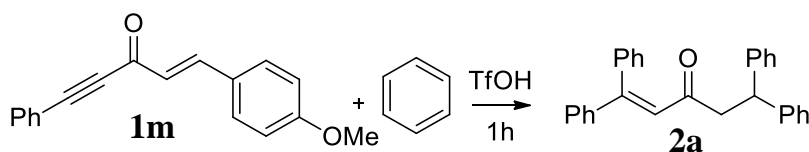
подавить обмен арильных заместителей. В обоих случаях происходило образование исключительно соединения **2a** (таблицы 8, 9).

**Табл. 8. Взаимодействие енинона 1d с бензолом в TfOH
в различных условиях**



№ опыта	Т, °С	Время реакции	Продукты реакции, выход (%)	Непрореагировавший исходный енинон 1d , выход (%)
			2a	
1	-40 °С	30 мин	6	50
2	20 °С	1 ч	98	-
3	0 °С	2.5 ч	98	-

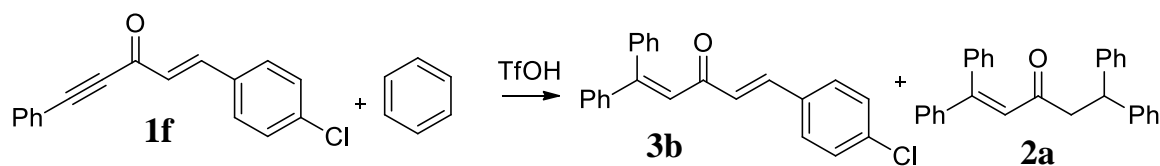
**Табл. 9. Взаимодействие 1m с бензолом под действием TfOH
в различных условиях**



№ опыта	Т, °С	Время реакции	Продукты реакции 2a , выход (%)	Непрореагировавший исходный енинон 1m , выход (%)
1	0 °С	1 ч	98	-
2	20 °С	1 ч	98	-

В реакции с бензолом в TfOH при 20 °С хлор-замещенный енинон **1f** превращался в продукт обмена арильных заместителей **2a** (таблица 10). Однако при понижении температуры до 0 °С и до -40 °С (опыты № 1, 2 соответственно, таблица 10) удалось добиться региоселективности реакции присоединения бензола по тройной связи и выделить продукт присоединения **3b** при неполной конверсии исходного соединения **1f**.

Табл. 10. Взаимодействие енинона **1f с бензолом под действием TfOH в различных условиях**

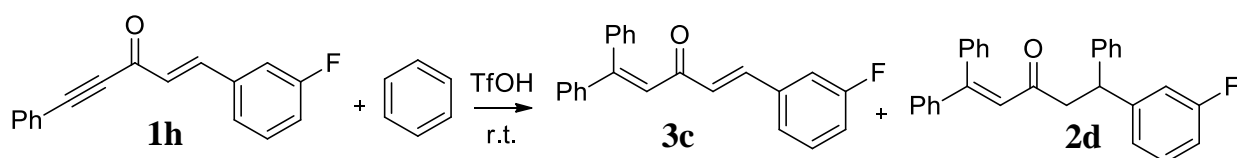


№ опыта	Т, °С	Время реакции	Продукты реакции, выход %		Непрореагировавший исходный енинон 1f , выход (%)
			3b	2a	
1	-40 °С	30 мин	3	-	83
2	0 °С	2.5 ч	37	-	51
3	20 °С	1 ч	-	98	-

В отличие от других замещенных енинонов (**1d**, **1f**, **1m**) ениноны **1h** и **1i** не содержат в качестве заместителей при атоме С⁵ хорошие уходящие группы: они имеют *мета*- и *орто*-фтор ароматические кольца соответственно. Поэтому данные ениноны не вовлекались в процессы обмена арильных заместителей даже при 20 °С за 1 ч. Ениноны **1h** и **1i** давали продукты присоединения бензола как к ацетиленовой **3c**, **3d**, так и к обеим кратным связям **2d**, **2e** (опыт №3, таблица 11, опыт №4, таблица 12 соответственно) в различных соотношениях.

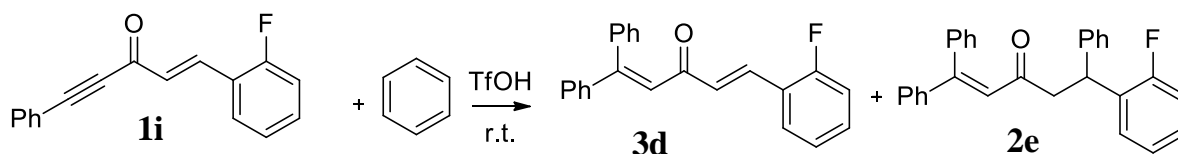
Оптимальным временем проведения реакции для получения продуктов моноприсоединения **3c** и **3d** при 20 °С как для **1h**, так и для **1i** оказалось 45 мин (опыт №2, таблица 11, опыт №3, таблица 12 соответственно). Стоит отметить, что за 6 ч и 9 ч (опыт №4, таблица 11, опыт №6, таблица 12 соответственно) происходило накопление продуктов полного присоединения бензола **2e** и **2f**, однако с дальнейшим увеличением времени реакции реакционная смесь осмолялась, что сделало невозможным выделение и характеризацию этих веществ в индивидуальном виде.

Табл. 11. Взаимодействие енинона **1h с бензолом в TfOH при 20 °С**



№ опыта	Время реакции	Продукты реакции, выход (%)		Непрореагировавший исходный енинон 1h , выход (%)
		3c	2d	
1	15 мин	72	-	20
2	45 мин	90	2	3
3	1 ч	84	13	-
4	6 ч	60	29	-

Табл. 12. Взаимодействие енинона **1i с бензолом в TfOH при 20 °С**



№ опыта	Время реакции	Продукты реакции, выход (%)		Непрореагировавший исходный енинон 1i , выход (%)
		3d	2e	
1	3 мин	30	-	61
2	10 мин	72	-	28
3	45 мин	91	7	-
4	1 ч	52	40	-
5	4 ч	28	74	-
6	9 ч	9	78	-

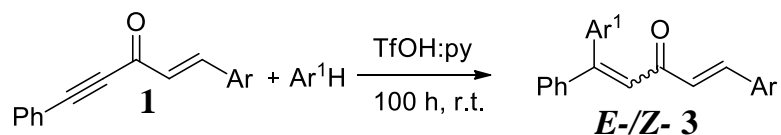
Таким образом, в TfOH присоединение аренов только по ацетиленовой связи реализуется для енинонов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце, сопряженном с двойной связью С=С. Для остальных енинонов присоединение аренов приводило к образованию продуктов присоединения как по двойной, так и по ацетиленовой связи. При 20 °С реакции присоединения аренов сопровождалась обменом арильных заместителей при атоме углерода С⁵, что приводило к образованию 1,1,5,5-тетрафенилпент-1-ен-3-она **2a**.

2.3.2 Реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами в системе TfOH:пиридин

Добиться полной региоселективности присоединения аренов к енинонам удалось за счет понижения кислотности TfOH с помощью добавления в

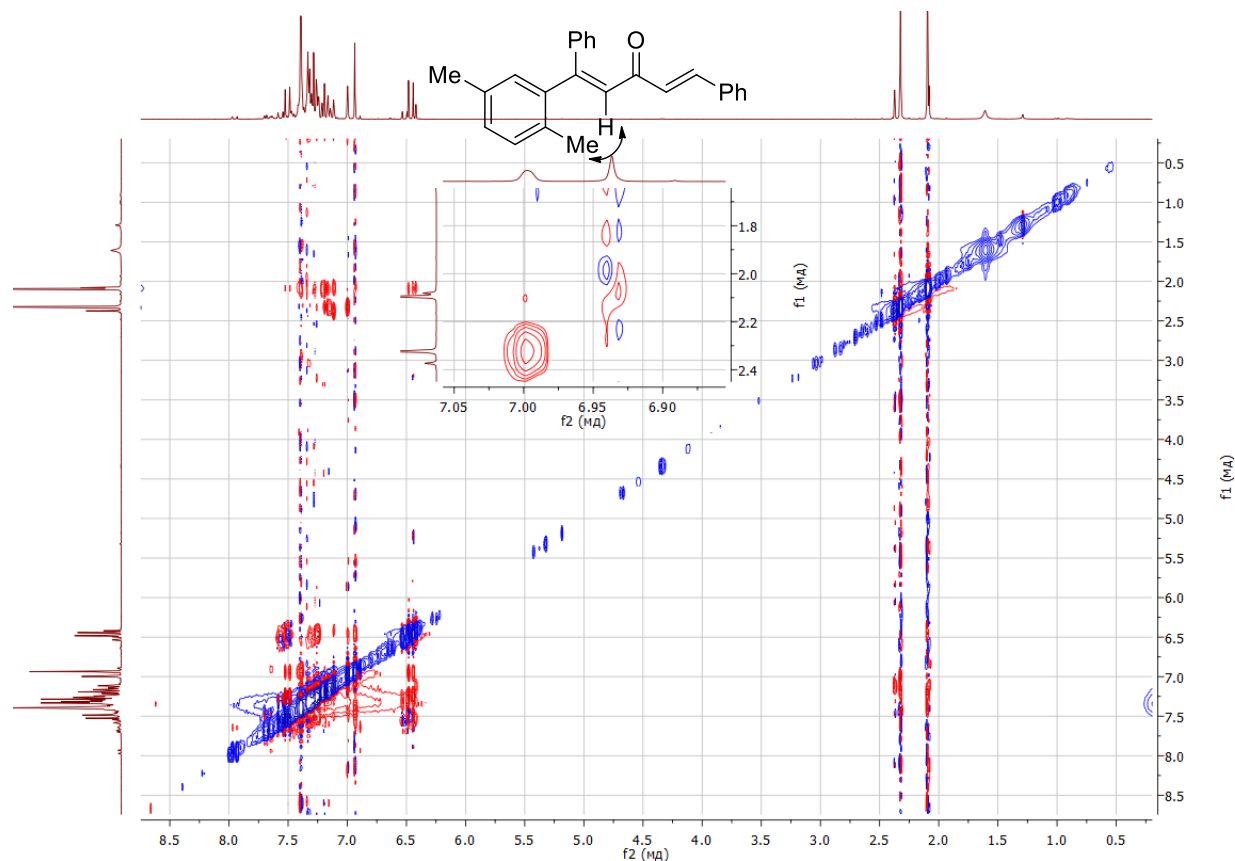
реакционную смесь пиридина в соотношении TfOH:пиридин 4:1. В этой системе при 20 °С за 100 ч ениноны **1a**, **1d**, **1f**, **1h** давали только продукты присоединения аренов по ацетиленовой связи **3** (таблица 13). По данным ЯМР NOESY Н-Н преимущественно образуются *E*-стереоизомеры (таблица 14, рис.1).

Табл. 13. Реакции енинонов 1a, 1d, 1f, 1h, 1i с бензолом в системе TfOH:пиридин (20 °С, 100 ч)



Исходный енинон	Ar ¹ H	Продукты, выходы
1a Ar = Ph	PhH	 3e (88 %)
	<i>n</i> -КСИЛОЛ	 3f (<i>E</i> -/ <i>Z</i> - 5:1), 82 %
	1,2-дихлорбензол	 3g (<i>E</i> -/ <i>Z</i> - 5:4), 75 %
1d Ar = 4-MeC ₆ H ₄	PhH	 3h (43 %)
1f Ar = 4-ClC ₆ H ₄	PhH	 3b (49 %)
1h Ar = 3-FC ₆ H ₄	PhH	 3i (49 %)

Рис.1. Спектр ЯМР NOESY H-H смеси E-/Z- изомеров вещества 3g (400 МГц, CDCl₃).

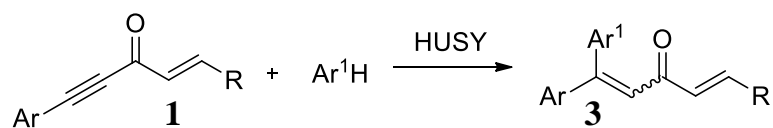


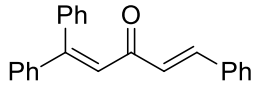
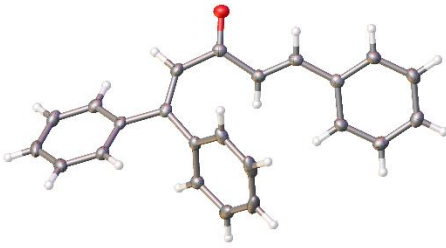
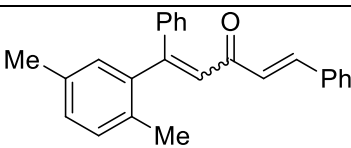
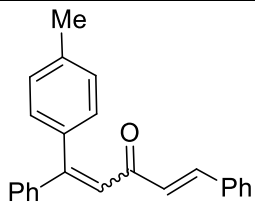
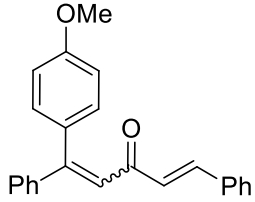
2.2.4 Реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами под действием кислотного цеолита HUSY

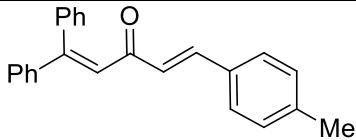
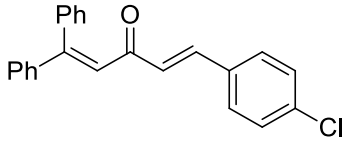
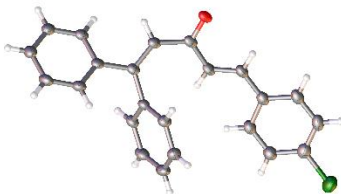
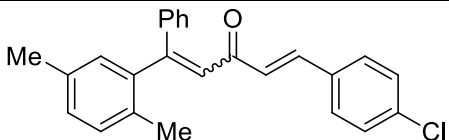
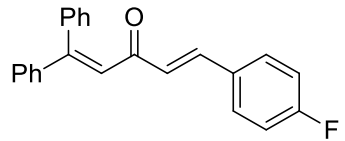
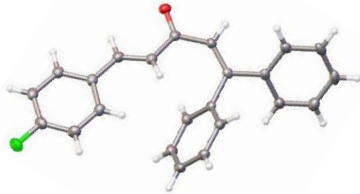
Цеолиты находят разнообразное применение в органическом синтезе [42], в том числе как твёрдые суперкислоты для электрофильной активации соединений. Было предположено, что кислотность цеолита HUSY (коммерческое название CBV-720) позволяет использовать его в качестве активатора исследуемых енинонов **1**.

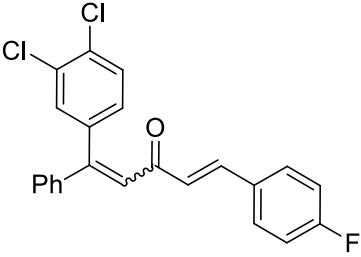
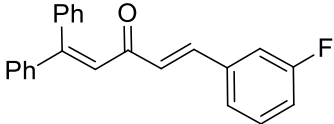
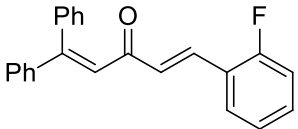
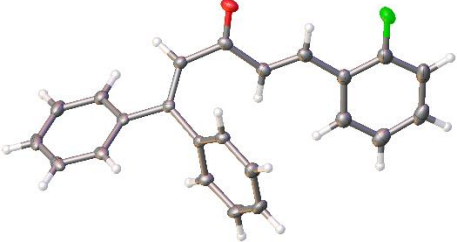
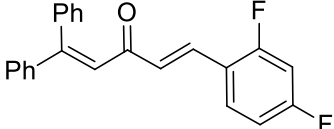
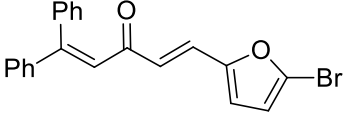
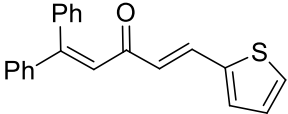
Под действием кислотного цеолита CBV-720 осуществлено региоселективное присоединение различных аренов к (*1E*)-1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онам **1a-e**, **1g-m** по ацетиленовой связи с образованием соответствующих 1,1,5-триарилпент-1,4-диен-3-онов **3a-q** с высокими выходами (таблица 14). Строение некоторых соединений установлено методом РСА (см. структуры в таблице 14).

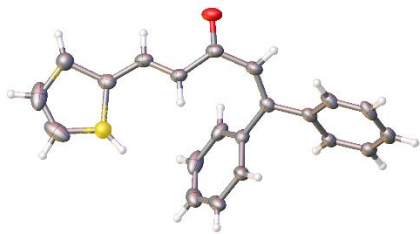
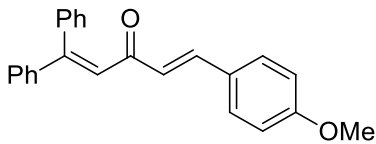
Табл. 14. Реакции енинов с аренами под действием кислотного цеолита CBV-720 в различных условиях



№ опыта	Енинон 1	Арен Ar ¹ H	Условия реакции: температура, время	Продукт реакции, выход %
1	1a	PhH	85°C, 2ч	 <p style="text-align: center;">3e (97 %)</p>  <p style="text-align: center;">PCA 3e</p>
2		<i>n</i> -КСИЛОЛ	140°C, 2ч	 <p style="text-align: center;">3f (E-/Z- 5:1 82 %)</p>
3		<i>o</i> -КСИЛОЛ	145°C, 2ч	смесь изомеров (75 %)
4	1b	PhH	100°C, 2ч	 <p style="text-align: center;">3i (E-/Z- 10:1), 98 %</p>
4	1c	PhH	85°C, 2ч	 <p style="text-align: center;">3j (E-/Z- 1:0), 65 %</p>

5	1d	PhH	100°C, 2ч	 <p>3h (98 %)</p>
6	1f	PhH	85°C, 2ч	 <p>3b (98 %)</p>  <p>PCA 3b</p>
7		<i>n</i> -КСИЛОЛ	140°C, 2ч	 <p>3k (<i>E</i>/<i>Z</i>- 4:1), 88 %</p>
8	1g	PhH	85°C, 2ч	 <p>3l (91 %)</p>  <p>PCA 3k</p>

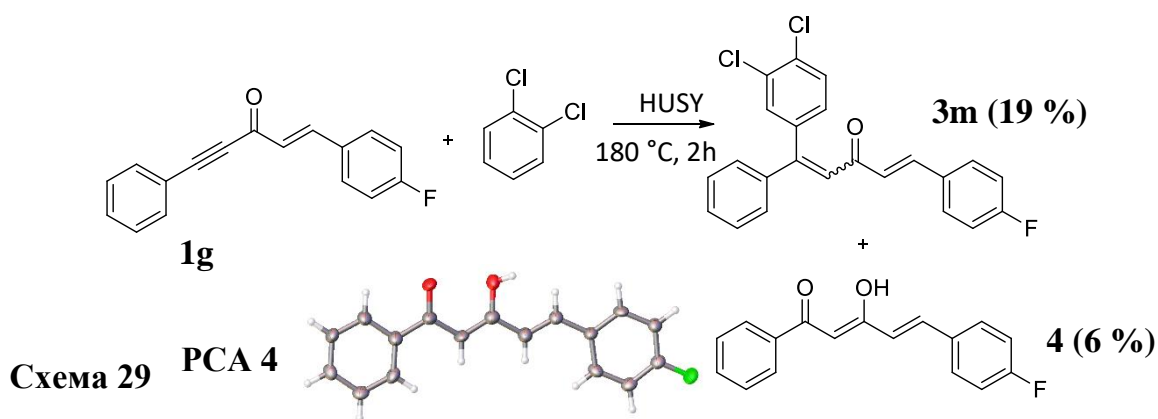
9		1,2- дихлорбензол	179°C, 2ч	 <p>3m (<i>E</i>-/<i>Z</i>- 1:1), 19 %</p>
10	1h	PhH	85°C, 8ч	 <p>3c (91 %)</p>
11	1i	PhH	85°C, 8ч	 <p>3d (55 %)</p>  <p>PCA 3d</p>
12	1j	PhH	85°C, 2ч	 <p>3n (69 %)</p>
13	1k	PhH	85°C, 2ч	 <p>3o (71 %)</p>
14	1l	PhH	85°C, 2ч	 <p>3p (81 %)</p>

				 <p>PCA 3p</p>
15	1m	PhH	100°C, 2ч	 <p>3q (98 %)</p>

Таким образом, реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов с аренами под действием кислотного цеолита HUSY приводят к образованию только продуктов присоединения по ацетиленовой связи. Реакция не чувствительна к заместителям в ароматическом кольце: в большинстве случаев независимо от электронного эффекта заместителя выход веществ **3** превышает 60 %. Часто соединения **3** удавалось выделить с количественными выходами без дополнительной очистки хроматографическими методами (опыты № 1, 4, 6, 7, 11, 16, таблица 14).

Однако в некоторых случаях реакции с аренами не приводили к образованию ожидаемых соединений **3**. Обнаружены были и другие направления реакций енинонов **1** под действием цеолита HUSY.

Присоединение 1,2-дихлорбензола к енинону **1g** приводит к образованию соответствующего вещества **3m** с небольшим выходом 19 % (схема 28). В реакционной смеси также было обнаружено соединение **4** (выход 6 %), которое, предположительно, образовалось в результате присоединения воды к исходному енинону **1g**. Вода может содержаться в качестве примеси в 1,2-дихлорбензоле, либо не десорбироваться с поверхности цеолита при прокаливании (схема 29, PCA).



Реакция 1-(4-фторфенил)-5-фенилпент-1-ен-3-она **1g** с *n*-ксилолом была проведена при температуре 85 °С, однако образование продуктов присоединения арена **3** или **2** не наблюдалось. Из реакционной смеси был выделен 3-(4-фторфенил)-4,7-диметил-индан-1-он **5** (схема 30) с выходом 35%. Предположительный механизм образования данного инданона включает в себя отщепление фенилацетилена с последующим присоединением *n*-ксилола к атому углерода карбонильной группы енина. Затем происходило протонирование полученного промежуточного соединения **E** с образованием карбокатиона **F**, который циклизовался в инданон **5**.

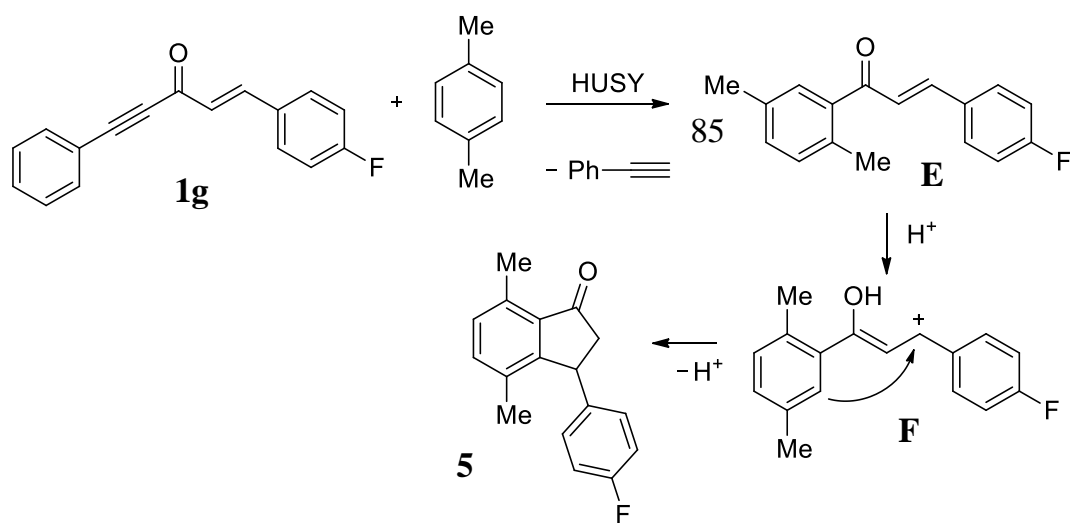


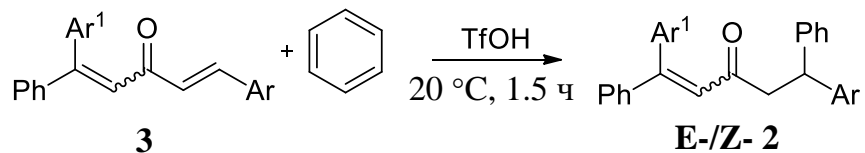
Схема 29

2.4 Синтез 1,1,5,5-тетраарилпент-1-ен-3-онов

Путем взаимодействия соединений **3f**, **3m** с бензолом и 1,2-дихлорбензолом под действием TfOH удалось получить несимметрично замещенные 1,1,5,5-тетраарилпроизводные **2** с высокими выходами (таблица 15). Таким образом, данный двухстадийный метод позволяет осуществлять присоединение к молекуле

енинона двух различных аренов по ацетиленовой и по двойной связи под действием цеолита HUSY и TfOH на первой и второй стадиях соответственно.

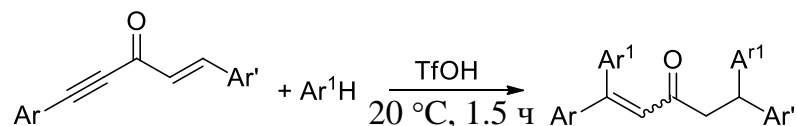
Табл. 15. Реакции 1,1,5-триарилпент-1,4-диен-3-онов **3 с ароматами под действием TfOH**



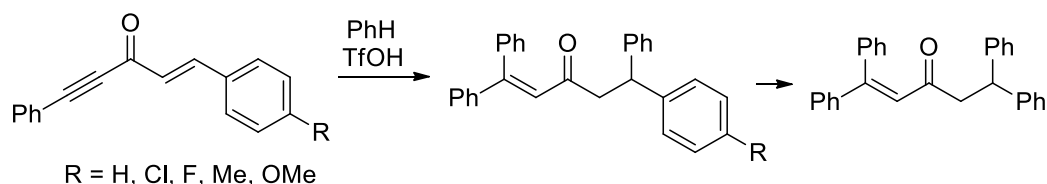
Продукт моноприсоединения 3	Продукт 2 , выход %
<p style="text-align: center;">3f</p>	<p style="text-align: center;">2f <i>E-/Z-</i> 6:1 (84)</p>
<p style="text-align: center;">3m</p>	<p style="text-align: center;">2g <i>E-/Z-</i> 1:1 (52)</p>

2.5 Основные результаты и выводы работы

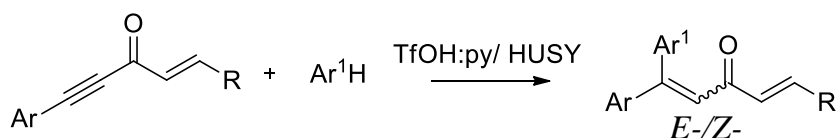
1. 1,5-Диарилпент-1-ен-4-ин-3-оны в реакциях с ароматами в TfOH при 20°C за 1ч превращаются в 1,1,5,5-тетраарилпент-1-ен-3-оны – продукты присоединения ароматов к тройной и двойной связям углерод-углерод с выходами 34 – 98 %.



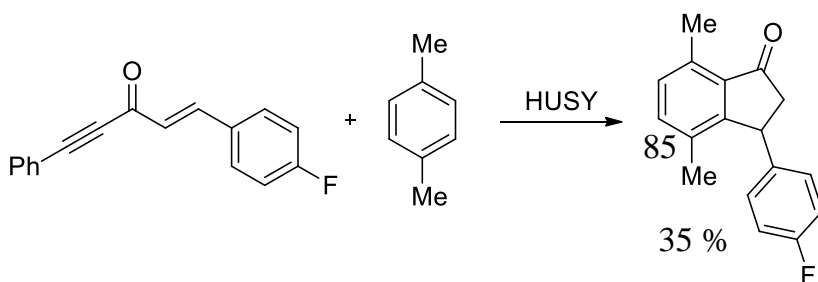
2. 1,1,5,5-Тетраарилпент-1-ен-3-оны, имеющие электронодонорные арильные заместители при атоме углерода C⁵, при 20°C в TfOH в присутствии ароматов подвергаются процессам обмена арильных групп при этом атоме углерода. В некоторых случаях удается подавить процессы обмена арильных групп в TfOH путем понижения температуры реакции до 0 или -40°C.



3. В системе TfOH:пиридин (4:1 об., 20°C, 100ч) или под действием кислотного цеолита HUSY (CBV-720, 85 – 179°C, 2ч – 8ч) 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-оны дают продукты присоединения ароматов исключительно по ацетиленовой связи – *E/Z*-изомеры 1,1,5-триарилпент-1,4-диен-3-онов – преимущественно с количественными выходами.

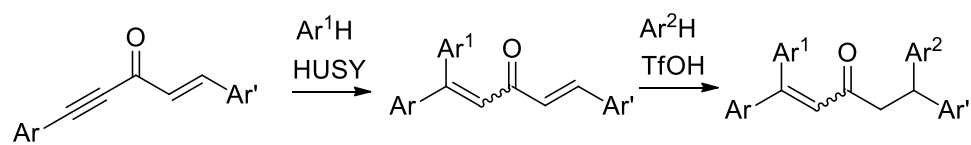


4. В результате взаимодействия 5-фенил-1-(4-фторфенил)-пент-1-ен-4-ин-3-она с *n*-ксилолом под действием кислотного цеолита HUSY (140°C, 2ч) получен 3-(4-фторофенил)-4,7-диметил-индан-1-он с выходом 35 %.



5. Возможно получение несимметрично замещенных 1,1,5,5-тетраарилпент-1-ен-3-онов с помощью присоединения двух разных ароматов: сначала одного аромата к

ацетиленовой связи под действием цеолита HUSY, а затем другого – к двойной связи в TfOH.



3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F регистрировали на спектрометрах Bruker Avance-400 на частотах 400 (^1H), 101 (^{13}C), 376 (^{19}F) МГц в CDCl_3 с использованием дейтерохлороформа (CDCl_3) в качестве растворителя для всех соединений. Внутренний стандарт для спектров ЯМР ^1H – сигналы остаточных протонов (7.26 м.д.), а для спектров ЯМР ^{13}C – сигналы ядер углерода (77.0 м.д.) дейтерохлороформа. Внешний стандарт для спектров на ядре ^{19}F – CFCl_3 .

Масс-спектры высокого разрешения были записаны на масс-спектрометре Bruker micrOTOF при ионизации вещества электроспреем (ESI); температура ионизационной камеры 180°C , напряжение ионизации 70 Эв и 100 Эв.

Температуры плавления измеряли на столике Кофлера (VEB Wägetechnik Rapido, РНМК 81/2969).

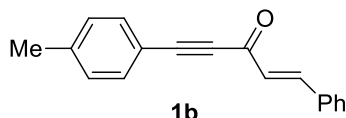
Рентгеноструктурный анализ 3b, 3d, 3e, 3k, 3r. был выполнен на дифрактометре Agilent SuperNova.

Колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Fluka 40-63 с размером частиц 40–63 мкм с использованием в качестве элюента систем петролейный эфир-этилацетат. Для ТСХ применяли пластины Alugram SIL G/UV-254 на алюминиевой основе. Детектирование пластин осуществляли в УФ-свете.

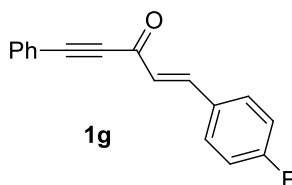
Все расчёты были выполнены на гибридном уровне DFT/HF теории, с использованием трехпараметрического гибридного функционала Бекке в сочетании с корреляционным методом коррекции градиента Ли, Ян и Парра (B3LYP) с использованием программных пакетов GAUSSIAN 2003 [43]. Оптимизация геометрии была выполнена с использованием базисного набора 6-311 + G (2d, 2p). Матрица Гессiana была рассчитана аналитически для оптимизированных структур, чтобы доказать местоположение правильных минимумов (без мнимых частот) и оценить термодинамические параметры. Растворитель (вода) учитывался с использованием метода поляризованного континуума (МПК).

3.1. Характеристики исходных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов.

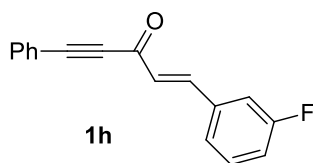
Следующие енионы были охарактеризованы ранее в литературе [18, 37 – 39]: 1,1,5-трифенилпент-1-ен-4-ин-3-он (**1a**) [37], 1-(4-метоксифенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (**1c**) [39], 1-(4-метилфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (**1d**) [39], 1-(4-метилфенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (**1e**) [39], 5-фенил-1-(4-хлорфенил)-пент-1-ен-4-ин-3-он (**1f**) [38], 1-(тиофен-2-ил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (**1l**) [18].



5-(4-Метилфенил)-1-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (**1b**). Белое кристаллическое вещество. Т.пл.= 79 – 80 °С. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц) δ м.д.: 2.41 (с, 3H), 6.90 (д, $J = 16.1$ Гц, 1H), 7.24 – 7.32 (м, 2H), 7.44 – 7.48 (м, 3H), 7.57 – 7.65 (м, 4H), 7.93 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 101 МГц) δ м.д.: 21.8, 86.5, 92.2, 117.1, 128.6, 128.7, 129.1, 129.5, 131.1, 133.0, 134.2, 141.3, 148.0, 178.3. HRMS вычислено $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ONa}$: $m/z = 269.0937$, найдено $[\text{M}+\text{Na}] m/z = 269.0949$.

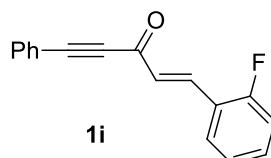


5-Фенил-1-(4-фторфенил)-пент-1-ен-4-ин-3-он (**1g**). Белое кристаллическое вещество. Т.пл.=85°С. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц) δ м.д.: 6.89 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H), 6.88 – 6.99 (м, 2H), 7.40 – 7.50 (м, 3H), 7.59 – 7.67 (м, 4H), 8.03 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H). ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -107.90. ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 101 МГц) δ м.д.: 86.6, 91.6, 116.3 (д. $J = 22.3$ Гц), 120.2, 128.3 (д. $J = 2.3$ Гц), 128.7, 130.3 (д. $J = 3.4$ Гц), 130.6 (д. $J = 3.6$ Гц), 132.9, 146.8, 164.4 (д, $J = 252.8$ Гц), 177.9. HRMS вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{FONa}$: $m/z = 273.0686$, найдено $[\text{M}+\text{Na}] m/z = 273.0692$.

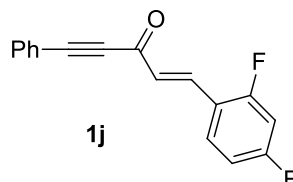


5-Фенил-1-(3-фторфенил)-пент-1-ен-4-ин-3-он (**1h**). Жёлтое кристаллическое вещество. Т.пл.= 95-96 °С. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц) δ м.д.: 6.97

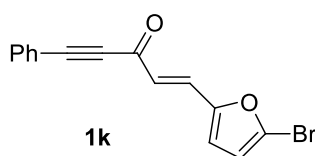
(д, $J = 16.3$ Гц, 1H), 7.14 – 7.30 (м, 2H), 7.41 – 7.54 (м, 4H), 7.61 – 7.61 (м, 3H), 8.14 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H). ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -114.08. ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 101 МГц) δ м.д.: 86.6, 92.0, 114.7 (д, $J = 21.7$ Гц), 117.9 (д, $J = 21.7$ Гц), 120.1, 124.6 (д, $J = 2.8$ Гц), 128.7, 129.6, 130.6 (д, $J = 8.28$ Гц), 130.7, 133.0, 136.3 (д, $J = 7.71$ Гц), 146.5 (д, $J = 2.40$ Гц), 161.8 (д, $J = 247.3$ Гц), 177.8. HRMS вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{FONa}$: $m/z = 273.0686$, найдено $[\text{M}+\text{Na}] m/z = 273.0689$.



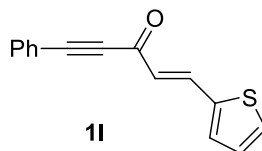
5-Фенил-1-(2-фторфенил)-пент-1-ен-4-ин-3-он (**1i**). Белое кристаллическое вещество. Т.пл. = 90-91 °С. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц) δ м.д.: 6.87 (д, $J = 16.1$ Гц, 1H), 7.14 – 7.19 (м, 1H), 7.31 – 7.33 (м, 1H), 7.56 – 7.38 (м, 5H), 7.71 – 7.62 (м, 2H), 7.88 (д, $J = 16.1$ Гц, 1H). ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -112.07. ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 101 МГц) δ м.д.: 86.5, 92.1, 116.4 (д, $J = 21.9$ Гц), 120.1, 124.67 (д, $J = 3.6$ Гц), 122.3 (д, $J = 11.5$ Гц), 128.7, 128.9 (д, $J = 2.33$ Гц), 130.4 (д, $J = 5.68$ Гц), 130.7, 132.7 (д, $J = 8.94$ Гц), 133.1, 140.5 (д, $J = 3.63$ Гц), 161.5 (д, $J = 254.7$ Гц), 178.3. HRMS вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{FONa}$: $m/z = 273.0686$, найдено $[\text{M}+\text{Na}] m/z = 273.0694$.



5-Фенил-1-(2,4-дифторфенил)-пент-1-ен-4-ин-3-он (**1j**). Желтое кристаллическое вещество. Т.пл. = 95-96 °С. ЯМР ^1H (CDCl_3 , 400 МГц) δ м.д.: 6.89 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H), 6.88 – 6.99 (м, 2H), 7.40 – 7.50 (м, 3H), 7.59 – 7.67 (м, 3H), 8.03 (д, $J = 16.3$ Гц, 1H). ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -109.46 (д, $J = 9.93$ Гц), -104.17 (д, $J = 9.93$ Гц). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 101 МГц) δ м.д.: 86.4, 92.2, 112.4 (д.д., $J = 22.0, 3.7$ Гц), 120.1 (т, $J = 25.5$ Гц), 128.7, 130.1, 130.2, 130.3, 130.7, 130.8, 133.0, 139.4 (м), 164.5 (д, $J = 255.9$ Гц), 164.6 (д, $J = 255.3$ Гц), 178.1. HRMS вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{ONa}$: $m/z = 291.0592$, найдено $[\text{M}+\text{Na}] m/z = 291.0598$.



1-(4-Бромфуран-2-ил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (1k). Сероватое кристаллическое вещество. Т.пл.= 122-124 °С. ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц) δ м.д.: 6.48 (д, J = 3.5 Гц, 1H), 6.73 (д, J = 3.5 Гц, 1H), 6.75 (д, J = 15.9 Гц, 1H), 7.43 – 7.53 (м, 5H), 7.62 (д, J = 15.9 Гц, 1H). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 101 МГц) δ м.д.: 86.7, 91.4, 114.9, 118.7, 120.2, 126.3, 127.0, 128.7, 130.6, 131.9, 132.9, 152.5, 177.2. HRMS вычислено C₁₅H₉BrNaO₂: m/z= 322.9678, найдено [M+Na] m/z= 322.9688.



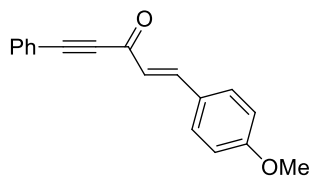
1-(Тиофен-2-ил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-он (1l). Сероватое кристаллическое вещество. Т.пл.= 79-81 °С. ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц) δ м.д.: 6.69 (д, J = 15.7 Гц, 1H), 7.12 (т, J = 5.0, 3.7 Гц, 1H), 7.44 (м, 5H), 7.69 – 7.61 (м, 2H), 8.00 (д, J = 15.7 Гц, 1H). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 101 МГц) δ м.д.: 86.6, 91.2, 120.4, 127., 128.6, 129.9, 130.6, 132.4, 132.9, 139.4, 140.2, 177.4. HRMS вычислено C₁₅H₁₀NaOS: m/z= 261.0345, найдено [M+Na] m/z= 261.0340.

3.2. Синтез исходных 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов

Методика синтеза 4-фенилбут-3-ин-1-она.

Готовили раствор 1.66 г (16 ммоль) фенилацетилена и 1.81 г (16 ммоль) трет.-бутилата калия в 50 мл абсолютного ТГФ. К полученному раствору при 20°С при перемешивании за 20 минут в атмосфере аргона добавляли по каплям 1.29 мл этилацетата (16 ммоль). Затем смесь вылили в воду (25 мл) и экстрагировали этилацетатом (3×30 мл), объединенные экстракты промыли H₂O и сушили Na₂SO₄. Растворитель удаляли в вакууме, продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – петролейный эфир – этилацетат, 95:5). Выход 4-фенилбут-3-ин-1-она 30% (0.704 г). Маслообразное вещество желтого цвета. ЯМР ¹H (CDCl₃, 404 МГц): δ 2.45 (с, 3H), 7.41 – 7.35 (м, 2H), 7.48 – 7.43 (м, 1H), 7.59 – 7.55 (м, 2H). Литературные данные [39]

Методика синтеза 1-(4-метоксифенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она.



К охлажденному до 0 °С раствору 0.704 г (4.8 ммоль) 4-фенилбут-3-ин-1-она, 0.66 г. (4.8 ммоль) 4-метоксибензальдегида в 7 мл 50%-ного водного этилового спирта добавляли по каплям 0.05 мл 20% водного раствора NaOH при интенсивном перемешивании. Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровали на фильтре Шотта и промыли 50 %-ным водным этиловым спиртом (3×10 мл) и сушили на воздухе. Выход 1-(4-метоксифенил)-5-фенилпент-1-ен-4-ин-3-она **1m** 1.10 г (87%). Желтые кристаллы. Т. пл. 92-94 °С, ЯМР ¹H (CDCl₃, 404 МГц): δ 3.88 (с, 3H), 6.77 (д, *J* = 16.0 Гц, 1H), 6.96 (д.д., *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.49 – 7.39 (м, 3H), 7.57 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.65 (м, 2H), 7.88 (д, *J* = 16.0 Гц, 1H). ЯМР ¹³C (CDCl₃, 101 МГц): δ 30.8, 55.5, 86.6, 90.9, 114.8, 126.276, 128.7, 130.5, 132.7, 148.4, 162.2, 178.3. Литературные данные [19].

3.3. Реакции 1,5-диарилпент-1-ен-4-ин-3-онов

3.2.1 Реакции с аренами под действием TfOH

К раствору 1 мл трифторметансульфоновой кислоты и 0.2 мл бензола или 0.22 моль другого арена добавили 0.08 ммоль енинона и перемешивали в течение 45 минут – 1 ч при 20 °С (при 0 °С в случае получения **3c**). Затем реакционную смесь вылили в воду, промыли NaHCO₃, экстрагировали CH₂Cl₂ (4×10 мл). Объединенные органические слои промыли водой, сушили Na₂SO₄. CH₂Cl₂ удаляли в вакууме. Продукты не требовали очистки хроматографическими методами. По данному методу были получены соединения **3a** (98 %), **3b** (37 %), **3c** (90 %), **3d** (91 %).

3.2.2 Реакции с аренами под действием смеси TfOH:пиридин

К смеси 0.8 мл трифторметансульфоновой кислоты, 0.2 мл абсолютного пиридина и 0.2 мл бензола или 0.22 моль другого арена добавили 0.08 ммоль енинона и перемешивали в течение 100 ч при 20 °С. Затем реакционную смесь вылили в воду, промыли NaHCO₃, экстрагировали CH₂Cl₂ (4×10 мл). Объединенные органические слои промыли водой, сушили Na₂SO₄. Растворитель удаляли в вакууме, продукты выделяли методом ПТСХ (элюент – петролейный эфир –

этилацетат, 9:1). CH_2Cl_2 удаляли в вакууме. По данному методу были получены соединения **3b** (49 %), **3c** (82 %), **3e** (88 %), **3f** (82 %), **3g** (75 %), **3h** (43 %).

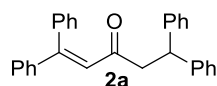
3.2.3 Реакции с аренами под действием кислотного цеолита HUSY

Смесь 0.08 ммоль енинона, 5 мл арена и 250 мг предварительно прокалённого при 400 – 450 °С цеолита CBV-720 нагревали в автоклаве в течение от 2 до 8 ч при 85 – 179 °С (см. таблицу 14) при интенсивном перемешивании. Затем реакцию смесь охладили до 20 °С. Цеолит отфильтровали на фильтре Шотта и промывали несколько раз MeOH (4×10 мл). Затем объединили органические растворы в бензоле и метаноле. Растворители удаляли в вакууме. По данному методу были получены соединения **3b**, **3c**, **3d**, **3e**, **3f**, **3g**, **3h**, **3i**, **3j**, **3k**, **3l**, **3m**, **3n**, **3o**, **3p**, **3q**. Выходы данных веществ представлены в таблице 14.

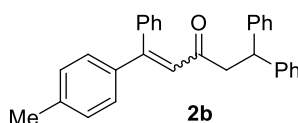
3.4. Синтез 1,1,5,5-триарилпент-1,4-диен-3-онов

К раствору 1 мл трифторметансульфоновой кислоты и 0.2 мл бензола добавили 0.081 ммоль енинона **1** и перемешивали от 1 до 9 ч (см. таблицы 11, 12. Схемы 27, 28) при 20 °С. Затем реакцию смесь вылили в воду, промыли NaHCO_3 , экстрагировали CH_2Cl_2 (4×10 мл). Объединенные органические слои промыли водой, сушили Na_2SO_4 . Растворитель удаляли в вакууме, продукт выделяли методом пТСХ (элюент – петролейный эфир – этилацетат, 9:1), однако отделить его от продукта **2** и от примесей не удалось. CH_2Cl_2 удаляли в вакууме. По данному методу были получены соединения **2a** (98 %), **2b** (34 %), **2c** (52 %), **2d** (29 %), **2e** (78 %).

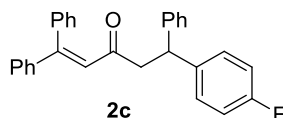
К раствору 1 мл трифторметансульфоновой кислоты и 0.2 мл арена добавили 0.03 ммоль диенона **3** и перемешивали в течение 1.5 ч при 20 °С. Затем реакцию смесь вылили в воду, промыли NaHCO_3 , экстрагировали хлороформом (4×10 мл), затем промыли органические слои водой. Объединенные органические слои сушили Na_2SO_4 . Растворитель удаляли в вакууме. Продукт выделяли методом пТСХ (элюент – петролейный эфир – этилацетат, 9:1). По данному методу были получены соединения **2g** (84 %), **2h** (52 %).



1,1,5,5-Тетрафенилпент-1-ен-3-он (**2a**). Выход 98 %. Желтое кристаллическое вещество. Т.пл. 231 °С. ИК (KBr) cm^{-1} : 1683 (C=O); Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 3.01 д (2H, $J = 8$ Гц), 4.54 т (1H, $J = 8$ Гц), 6.44 с (1H), 7.07-7.35 м (20 H); Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 46.7, 49.2, 126.4, 127.0, 127.9, 128.5, 128.5, 128.6, 128.8, 129.5, 129.7, 139.0, 141.0, 144.0, 153.7, 200.3.; HRMS: m/z вычислено $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 411.1725, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 411.1719. Литературные данные [45].

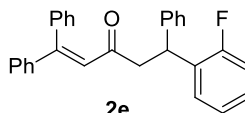


E-/*Z*- 1-(4-Метилфенил)-1,1,5-трифенилпент-1-ен-3-он. Выход смеси *E*-/*Z*- **2b** 3:1 34 %. Маслообразные вещества желтого цвета. **E-2b**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 2.35 (с, 3H), 2.98 (д, $J = 7.50$ Гц, 2H), 6.42 (с, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3): отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 21.3, 46.6, 49.1, 144.0, 153.7, 200.0. **Z-2b**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 2.39 (с, 3H), 3.00 (д, $J = 7.74$ Гц, 2H), 4.52 (т, $J = 7.74$ Гц, 1H), 6.38 (с, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 21.4, 29.7, 44.3, 153.8, 200.3. Для смеси *E*-/*Z*- **2b** Спектр ЯМР ^1H δ м.д.: 7.05 – 7.24 (м, 21H), 7.27 – 7.39 (м, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3): δ м.д.: 126.1, 126.2, 126.3, 126.7, 126.9, 127.8, 127.9, 128.0, 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 128.7, 129.0, 129.3, 129.4, 129.6, 136/0, 138.1, 138.7, 139.0, 139.1, 139.7, 141.2, 143.9. HRMS: вычислено $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{OCl}$ $[\text{M}+\text{Na}]$ m/z 425.1876, найдено $[\text{M}+\text{Na}]$ m/z 425.1869.



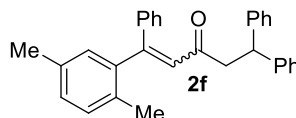
1,5-Дифенил-1-(4-фторфенил)-пент-1-ен-3-он (**2d**). Выход 52 %. Маслообразное вещество желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 3.01 (д.д., $J = 15.92, 7.64$ Гц, 2H), 4.55 (т, $J = 7.52$ Гц 1H), 6.47(с, 1H). Спектр ЯМР

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: -116.36. Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3): δ м.д.: 45.7, 49.1, 115.2 (д. $J = 20.9$ Гц), 126.3, 126.4, 126.8, 127.78 (д. $J = 13.4$ Гц), 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 129.6, 139.7 (д. $J = 3.1$ Гц), 140.9, 153.8, 161.4 (д. $J = 244.4$ Гц), 199.8. HRMS вычислено $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{OF}$ m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 407.1806, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 407.1820. рассчитано для $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ONa}$ m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 411.1719, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 411.1736.



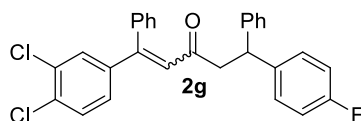
1,5-Дифенил-1-(2-фторфенил)-пент-1-ен-3-он (**2e**). Выход 78 %.

Маслообразное вещество желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 3.07 (д.д., $J = 7.70$, 2.05 Гц, 2H), 4.85 (т, $J = 7.70$ Гц 1H), 6.51(с, 1H), 7.10 – 7.45 (м, 19H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: -116.36. Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3): δ м.д.: 40.0, 47.9, 115.7 (д. $J = 22.6$ Гц), 124.1 (д. $J = 3.8$ Гц), 126.5 (д. $J = 12.4$ Гц), 127.8, 128.0 (д. $J = 8.4$ Гц), 128.4, 128.5, 128.7, 128.9 (д. $J = 4.6$ Гц), 129.4, 129.6, 138.9, 140.9, 142.7, 153.7, 160.6 (д. $J = 246.2$ Гц), 199.6. HRMS вычислено $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{OF}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 407.1806, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 407.1833.

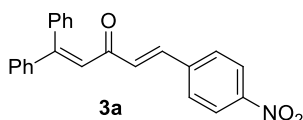


E-/*Z*-1-(2,5-Диметилфенил)-1,5,5-трифенилпента-1-ен-3-он (**2f**). Выход *E*-/*Z*- **2f** 6:1 84 %. Маслообразные вещества белого цвета. *E*-**2f**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 1.94 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 2.90 (д, $J = 7.44$ Гц, 2H), 4.53 (т, $J = 7.44$ Гц, 1H), 6.62 (с, 1H), 6.82 (с, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 19.1, 20.9, 45.9, 49.3, 130.3, 132.7, 135.4, 138.4, 143.8, 153.7, 199.2. *Z*-**2f**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 1.89 (с, 3H), 3.07 (д, $J = 7.44$ Гц, 2H), 6.05 (с, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 19.8, 47.1, 49.3, 130.6, 133.0, 135.1, 139.0, 141.5, 144.2, 154.1, 201.3. Для смеси *E*-/*Z*-**2f**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 7.01 – 7.24 (м, 16H), 7.28 – 7.33 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) δ м.д.: 126.2, 126.4, 127.0, 127.5, 127.7, 127.9, 128.2, 128.4, 128.5, 128.6, 128.8,

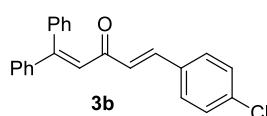
129.0, 129.1, 129.3, 129.4, 129.7. HRMS: вычислено $C_{31}H_{28}O$: $[M+Na]^+$ m/z 439.2032, найдено $[M+Na]^+$ m/z 439.2031.



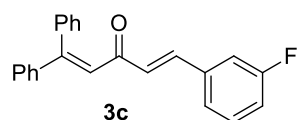
E-/Z-1,5-Дифенил-5-(4-фторфенил)-1-(3,4-дихлорфенил)-пента-1-ен-3-он (**2g**). Выход *E-/Z-2g* 1:1 52 %. Маслообразные вещества белого цвета. *E-2g*: Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 2.95 (д.д., $J = 7.60, 1.69$ Гц 2H), 4.48 (т, $J = 7.65$ Гц, 1H), 6.35 (с, 1H), 6.77 (д.д., $J = 8.22, 2.03$ Гц 1H). Спектр ЯМР $^{19}F\{^1H\}$ (376 МГц, $CDCl_3$): δ м.д.: -116.51. Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц $CDCl_3$): отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 43.7, 68.2, 115.4, 122.9, 125.8, 127.7, 128.2, 128.6, 143.2, 157.5, 189.6. *Z-2g*: Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ м.д.: 3.17 (д.д., $J = 7.60, 1.69$ Гц 2H), 4.57 (т, $J = 7.65$ Гц, 1H), 6.55 (с, 1H). Спектр ЯМР $^{19}F\{^1H\}$ (376 МГц, $CDCl_3$): δ м.д. - 116.69. Для смеси *E-/Z-2g*: Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ м.д.: 6.90 – 7.07 (м, 17H), 7.32 – 7.43 (м, 20H). HRMS: вычислено $C_{29}H_{21}Cl_2FO$: $[M+Na]^+$ m/z 497.0846, найдено $[M+Na]^+$ m/z 497.0861.



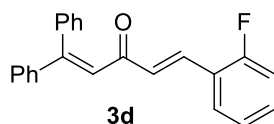
1-(4-Нитрофенил)-5-фенилпент-1-,4-диен-3-он(**3a**). Оранжевое кристаллическое вещество. Т.пл. 129 °С. ИК (KBr) cm^{-1} : 1651 (C=O); Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$) δ , м.д. : 6.42 д (1H, $J = 15.8$ Гц), 6.78 с (1H), 7.26-7.33 м (4H), 7.39-7.46 м (9H), 7.50 д (2H, $J = 8.8$ Гц); Спектр ЯМР ^{13}C (101 М Гц, $CDCl_3$) δ , м.д.: 123.9, 127.6, 128.4, 128.5, 128.6, 128.7, 129.4, 129.7, 129.8, 130.4, 137.9, 139.0, 140.6, 141.3, 148.2, 155.5, 190.6 HRMS(ESI): вычислено $C_{23}H_{17}NaNO_3$: $[M+Na]^+$ m/z 378.1106, найдено $[M+Na]^+$ 378.1101.



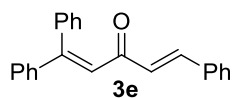
5-Фенил-1-(4-хлорфенил)-пент-1,4-диен-3-он (**3b**). Жёлтое кристаллическое вещество. Т.пл. 100-102 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 6.36 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.77 (с, 1H), 7.14 – 7.17 (м, 2H), 7.26 – 7.31 (м, 3H), 7.37 – 7.43 (м, 10H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3): δ м.д.: 126.8, 127.6, 128.4, 128.5, 128.9, 129.0, 129.2, 129.6, 130.3, 133.5, 135.6, 139.1, 140.1, 140.9, 154.5, 191.2. HRMS вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{OClNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 367.0860, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 367.0843.



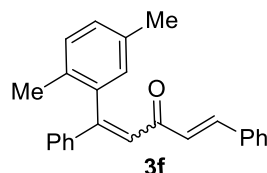
5-Фенил-1-(3-фторфенил)-пент-1,4-диен-3-он (**3c**). Маслообразное вещество красного цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 6.34 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.78 (с, 1H), 6.86 (д.т., 9.93, 2.94 Гц, 1H), 7.22 – 7.30 (м, 4H), 7.37 – 7.44 (м, 8H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -112.84. Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 114.1 (д, $J = 21.9$ Гц), 116.9 (д, $J = 21.4$ Гц), 124.3 (д, $J = 2.9$ Гц), 127.4 (д, $J = 10.8$ Гц), 128.5, 128.7, 129.2, 129.7, 130.2, 130.3, 137.3 (д, $J = 7.4$ Гц), 139.1, 140.23 (д, $J = 2.9$ Гц), 140.8, 155.0, 162.9 (д, $J = 246.5$ Гц), 191.0. HRMS: вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{OFNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 351.1156, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 351.1160.



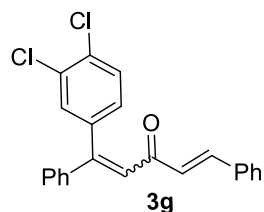
5-Фенил-1-(2-фторфенил)-пент-1,4-диен-3-он (**3d**). Кристаллы желтого цвета. Т.пл. 91-95 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 6.50 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H), 6.77 (с, 1H), 6.99 – 7.06 (м, 2H), 7.26 – 7.28 (м, 4H), 7.36 – 7.40 (м, 8H), 7.64 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -114.29. Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 116.0 (д, $J = 22.0$ Гц), 123.0 (д, $J = 11.7$ Гц), 124.2 (д, $J = 3.6$ Гц), 127.8, 128.7 (д, $J = 2.9$ Гц), 128.4, 128.7, 129.0, 129.5, 130.1, 131.4 (д, $J = 8.6$ Гц), 134.2 (д, $J = 2.9$ Гц), 139.1, 141.0, 154.3, 161.4 (д, $J = 254.0$ Гц), 190.7. HRMS: вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{OFNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 351.1156, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 351.1167.



1,1,5-Трифенилпент-1,4-диен-3-он (**3e**). Кристаллы желтого цвета. Т.пл. 62-65°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 6.45 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 6.80 (с, 1H), 7.25 – 7.33 (м, 7H), 7.39 – 7.43 (м, 8H), 7.53 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 126.5, 127.6, 128.1, 128.4, 128.5, 128.6, 128.7, 129.0, 129.5, 130.1, 130.2, 134.9, 139.1, 141.1, 141.9, 154.2, 191.5. HRMS: вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 333.1250, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 333.1263.

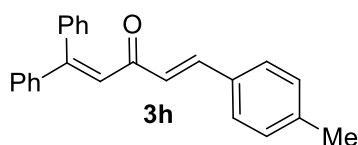


1*E*-/1*Z*-1,5,5-Трифенил-1-(2,5-диметилфенил)-пента-1-ен-3-он (**3f**). *E*-/*Z*-**3f** 5:1 выход 82 %. Маслообразные вещества желтого цвета. *E*-**3f**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров δ , м.д.: 2.07 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 6.44 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.91 (с, 1H), 6.97 (с, 1H), 7.48 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3): отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 19.4, 20.9, 125.9, 127.7, 128.1, 128.6, 141.7, 153.9, 190.7. *Z*-**3f**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 2.06 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 6.40 (с, 1H), 6.49 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H), 7.54 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3): отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 20.0, 126.8, 142.0, 154.5, 192.4. Для смеси *E*-/*Z*-**3f**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ м.д.: 7.09 – 7.39 (м, 15H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3): δ м.д.: 128.2, 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 129.5, 129.6, 129.8, 130.0, 130.1, 130.3, 130.5, 130.7, 133.0, 135.0, 138.4, 140.0. HRMS: вычислено $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 361.1563, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 361.1580.

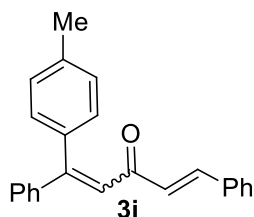


1*E*-/1*Z*-1-(3,4-Дихлорфенил)-1,5-дифенилпент-1,4-диен-3-он (**3g**). Выход *E*-/*Z*-**3g** 10:8 75 %. *E*-**3g**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 6.43 д (1H, $J = 16$ Гц), 6.74 с (1H), 7.22 д.д. (1H, $J = 8$ Гц, 2 Гц), 7.26-7.47 м (12H), 7.52 д (1H, $J = 16$ Гц). Спектр

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 126.1, 126.9, 127.7, 128.2, 128.2, 128.5, 128.7, 128.8, 129.4, 130.0, 130.4, 131.5, 132.8, 134.6, 138.0, 140.2, 142.5, 151.3, 191.0. **Z-3g**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 6.43 д (1H, $J = 16$ Гц), 6.88с (1H), 7.14 д.д (1H, $J = 8$ Гц, 2 Гц), 7.26-7.47 м (12H), 7.59 д (1H, $J = 16$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 126.1, 126.9, 128.3, 128.4, 128.7, 128.7, 128.9, 129.2, 129.9, 130.3, 130.5, 132.6, 133.6, 134.7, 139.1, 141.1, 143.2, 151.8, 190.1. Для смеси **E-/Z-3g**: HRMS вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 401.0470, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 401.0470

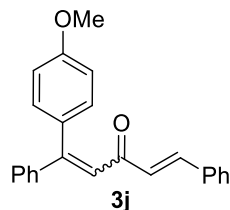


1-(4-Метилфенил)-5-фенилпент-1,4-диен-3-он (**3i**). Маслообразное вещество желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 2.34 (с, 3H), 6.39 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 6.76 (с, 1H), 7.09 – 7.16 (м, 4H), 7.26 – 7.29 (м, 2H), 7.37 – 7.39 (м, 8H), 7.48 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3): δ м.д.: 21.4, 125.6, 128.1, 128.4, 128.4, 128.6, 129.5, 130.2, 139.1, 140.5, 141.1, 142.0, 153.9, 191.6. HRMS: вычислено $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 347.1406, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 347.1422

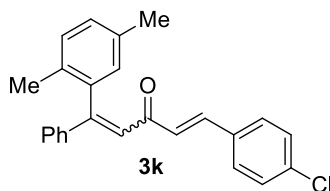


1E-/1Z-1-(4-Метилфенил)-1,5-фенилпент-1,4-диен-3-он (**3i**). Выход **E-/Z-3i** 10:1 98 %. Тёмно-оранжевые кристаллические вещества. **E-3i**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 2.41 с (3H), 6.44 д (1H, $J = 15.8$ Гц), 6.79 с (1H), 7.09-7.24 м (5H), 7.36-7.40 м (9H), 7.52 д (1H, $J = 15.8$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 21.3, 126.5, 126.8, 128.1, 128.4, 128.7, 129.2, 130.2, 135.0, 138.2, 139.8, 141.5, 154.5, 191.3. **Z-3i**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д. :

2.40 с (3H), 6.43 д (1H, $J = 15.8$ Гц), 6.76 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 128.1, 128.5, 128.7, 128.8, 129.9, 141.2. Для смеси **E-/Z-3i**: HRMS: вычислено $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NaO}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 347.1412, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 347.1412.

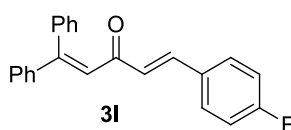


1E-/1Z-1,5-дифенил-1-(4-метоксифенил)-пента-1,4-диен-3-он (**3j**). Выход **E-/Z-3j** 6:1 65 %. Маслообразные вещества желтого цвета. **1-3j**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 3.84 (с, 1H), 6.83 (д, $J = 15.85$ Гц, 1H), 6.75 (с, 1H), 7.47 (д, $J = 15.85$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 113.9, 120.3, 154.5, 183.7. **2-3j**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 3.79 (с, 1H), 6.73 (д, $J = 15.85$ Гц, 1H), 6.67 (с, 1H), 7.50 (д, $J = 15.85$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ , м.д.: 113.8, 119.8, 153.7, 182.3. Для смеси **E-/Z-3j**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 7.42 – 7.46 (м 18H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 125.9, 126.4, 126.6, 126.7, 128.1, 128.4, 128.5, 128.7, 128.8, 128.9, 129.9, 130.1, 130.2, 130.5, 130.6, 131.3, 131.4, 131.9, 132.0, 132.1, 133.5, 134.7, 137.8, 141.3. HRMS: вычислено $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 341.1536, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 341.1549, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 363.1356, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 363.1371, $[\text{M}+\text{K}]^+$ m/z 379.1095, найдено $[\text{M}+\text{K}]^+$ m/z 379.1126.

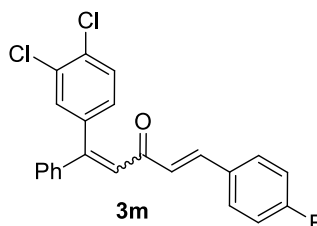


1E-/1Z-1-(2,5-Диметилфенил)-5-(4-хлорфенил)-1-фенилпент-1,4-диен-3-он (**3l**). Выход **E-/Z-3k** 4:1 88 %. **E-3k**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 2.07 (с, 3H), 2.30 (с, 3H), 6.44 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.91 (с, 1H), 6.97 (с, 1H), 7.48 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси

изомеров, δ м.д.: 19.3, 20.9, 126.3, 127.7, 128.3, 128.7, 128.9, 129.2, 154.3, 190.5. **Z-3к**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 2.06 (с, 3H), 2.36 (с, 3H), 6.40 (с, 1H), 6.49 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H), 7.54 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 19.2, 21.0, 155.0, 192.1. Для смеси **E-/Z-3к**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ м.д.: 7.09 – 7.39 (м, 15H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) δ м.д.: 127.1, 127.3, 127.7, 127.9, 129.0, 129.3, 129.4, 129.6, 129.7, 129.8, 130.4, 130.7, 131.1, 133.1, 133.4, 133.6, 135.3, 135.6, 135.7, 135.8, 135.9, 138.4, 139.9, 140.0, 140.2 HRMS: вычислено $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{OClNa}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 395.1173, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 395.1158.

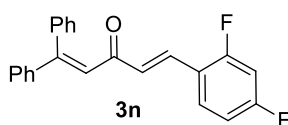


1-(4-Фторфенил)-5-фенилпент-1,4-диен-3-он (**3l**). Кристаллы коричневого цвета. Т.пл. 85-87 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 6.29 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.75 (с, 1H), 6.95 (т, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.18 – 7.22 (м, 2H), 7.26 – 7.29 (м, 2H), 7.36 (м, 8H), 7.42 – 7.46 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -109.81. Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 115.3 (д, $J = 62.3$ Гц), 126.2, 127.6, 128.4, 128.48, 128.65, 129.526, 129.9 (д, $J = 8.38$ Гц), 130.2, 131.2 (д, $J = 3.13$ Гц), 138.9, 140.4, 141.0, 154.3, 162.5 (д, $J = 252$ Гц), 191.3. HRMS: вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{OFNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 351.1156, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 351.1163.

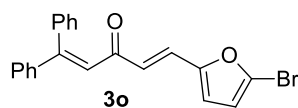


1*E*-/1*Z*-1-(3,4-Дихлорфенил)-5-(4-фторфенил)-1-фенилпент-1,4-диен-3-он (**3m**). Выход **E-/Z-3m** 1:1 19 %. Маслообразные вещества желтого цвета. **E-3m** Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 6.30 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.70 (с, 1H), 7.11 (д.д., $J = 8.24, 2.09$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3) δ м.д.: -109.02. Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3) отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.:

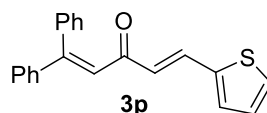
141.0, 161.0 (д, $J = 241.5$ Гц), 189.9. **Z-3m: 3m** Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 6.54 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 6.84 (с, 1H), 7.51 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3) δ м.д.: -109.41. Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3), отдельные сигналы, вычлененные из спектра смеси изомеров, δ м.д.: 141.84, 160.1 (д, $J = 241.5$ Гц), 190.8. Для смеси **E-/Z-3m**: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ м.д.: 6.96 – 7.08 (м, 5H), 7.18 – 7.23 (м, 5H), 7.32 – 7.45 (м, 14 H).. Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3), δ м.д.: 115.8, 116.0, 122.4, 126.9, 127.9, 129.4, 129.7, 129.9, 130.1, 130.3, 130.5, 131.5. HRMS: вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{FONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 419.0376, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 419.0356.



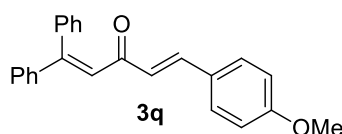
1,1-Дифенил-5-(2,4-дифторфенил)-пент-1,4-диен-3-он (**3n**). Оранжевые кристаллы. Т.пл. 58-59°C. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ м.д. : 6.41 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H), 6,75 (с, 1H), 6.88 – 6.68 (м, 2H), 7.19 – 7.04 (м, 1H), 7.31 – 7.21 (м, 2H), 7.37 (м, 8H), 7.56 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ м.д.: -106.34 (д, $J = 9.2$ Гц), -109.81 (д, $J = 9.2$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3) : δ м.д.: 104.1(т, $J = 25.7$ Гц), 111.7 (д.д., $J = 18.72, 3.73$ Гц), 119.9 (д.д., $J = 10.91, 4.24$ Гц), 127.3, 128.4, 128.5, 128.7, 129.0, 129.6, 129,7 (д.д. $J = 12.02, 4.5$ Гц), 130.2, 133.0, 140.0, 140.9, 154.7, 160.3 (д.д. $J = 210, 9.9$ Гц), 162.9 (д.д. $J = 210, 9.9$ Гц). HRMS: вычислено $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 369.1061, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 369.1057



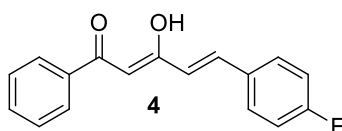
1,1-Дифенил-5-(5-бромфуран-2-ил)-пент-1,4-диен-3-он (**3o**). Маслообразное вещество коричневого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ м.д.: 6.34 (д, $J = 15.5$ Гц, 2H), 6.34 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 6.43 (д, $J = 3.4$ Гц, 1H), 6.73 (с, 1H), 6.73 (с, 1H), 7.13 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 7.28 – 7.21 (м, 2H), 7.37 (м, 8H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 114.2, 116.8, 124.7, 125.2, 126.8, 127.8, 128.3, 128.4, 128.6, 129.0, 129.6, 130.0, 138.9, 141.0, 153.4, 154.6, 190.3. HRMS вычислено $\text{C}^{21}\text{H}^{15}\text{BrO}^2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 401.0148, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 401.0152.



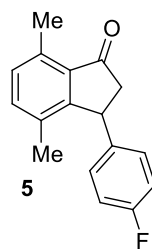
1,1-Дифенил-5-(тиофен-2-ил)-пент-1,4-диен-3-он (**3p**). Маслообразное вещество коричневого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 6.20 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 6.73 (с, 1H), 6.97 (д.д., $J = 5.0, 3.6$ Гц, 1H), 7.11 (д, $J = 3.6$ Гц, 1H), 7.26 (м, 3H), 7.36 – 7.41 (м, 8H), 7.60 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 Гц CDCl_3): δ м.д.: 125.4, 127.5, 128.1, 128.4, 128.5, 128.6, 129.1, 129.5, 130.1, 131.1, 134.2, 139.0, 140.5, 141.1, 154.3, 190.7. HRMS: вычислено $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NaOS}$ $[\text{M}-\text{Na}]^+$ m/z 339.0814, найдено $[\text{M}-\text{Na}]^+$ m/z 339.0811.



5-(Тиофен-2-ил)-1,1-дифенилпент-1,4-диен-3-он (**3q**). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ , м.д. : 3.83 с (3H), 6.36d (1H, $J = 15.6$ Гц), 6.78 с (1H), 7.20-7.31 м (10H), 7.36-7.42 м (4H), 7.50 д (1H, $J = 15.6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3) δ , м.д.: 55.3, 114.2, 124.5, 128.3, 128.4, 128.6, 129.8, 130.1, 139.2, 141.2, 141.8, 153.7, 161.3, 191.5; HRMS: вычислено $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NaO}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 363,1361, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 363,1361.



(2Z,4E)-3-Гидрокси-1-фенил-5-(4-фторфенил)-пент-2,4-диен-1-он (**4**). Маслообразное вещество оранжевого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3) δ м.д.: 6.34 (с, 1H), 6.58 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.08 – 7.16 (м, 4H), 7.47 – 7.64 (м, 3H), 7.66 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.94-7.97 (м, 2H), 16.15 (с, 1H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ ppm: -109.96. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 101 МГц) δ м.д.: 29.7, 97.6, 116.1 (д, $J = 22.2$ Гц), 123.1 (д., $J = 2.0$ Гц), 127.4, 128.7, 129.8 (д, $J = 8.1$ Гц), 132.6, 136.2, 138.7, 159.3 (д, $J = 254.5$ Гц), 179.3, 189.3. HRMS: рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 291.0792, найдено $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 273.0789.



4,7-Диметил-3-(4-фторофенил)-индан-1-он (**5**). Маслообразное вещество желтого цвета. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: 1.96 (с, 3H), 2.52 (д.д. $J = 19.02, 2.59$ Гц, 1H), 2.67 (с, 3H), 3.19 (д.д. $J = 19.00, 8.49$ Гц, 3H), 4.51 (д.д. $J = 8.41, 2.32$ Гц, 1H), 6.92 – 7.00 (м, 4H), 7.10 (д., $J = 7.47$ Гц, 1H), 7.23 (д., $J = 7.58$ Гц, 1H). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 МГц, CDCl_3): δ , м.д.: -116.36. Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, CDCl_3): δ м.д.: 18.05, 18.1, 42.5, 48.0, 115.7, 128.8 (д. $J = 8.1$ Гц), 130.3, 133.6, 134.4, 135.9 (д. $J = 8.7$ Гц), 139.9 (д. $J = 2.9$ Гц), 155.9, 161.6 (д. $J = 245.1$ Гц), 207.2. HRMS вычислено $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FO}$: $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 255.1180, найдено $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 255.1188.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy C.R., Reddy M.D. A Metal-Free Tandem C–C/C–O Bond Formation Approach to Diversely Functionalized Tetrasubstituted Furans, *J. Org. Chem.*, 2014 v. 79, p. 106 – 116.
2. Zhou H., Zhu D., Xie Y., Huang H., Wang K., Ga(OTf)₃-Promoted Sequential Reactions via Sulfur-Assisted Propargyl-Allenyl Isomerizations and Intramolecular [4 + 2] Cycloaddition for the Synthesis of 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophenes, *J. Org. Chem.*, 2010, v. 75, p. 2706 – 2709.
3. Saulnier S., Golovanov A.A., Ivanov A.Yu., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V., Transformations of Conjugated Enynones in the Superacid CF₃SO₃H. Synthesis of Butadienyl Triflates, Indanones, and Indenes, *J. Org. Chem.*, 2016, V. 81, p. 1967 – 1980.
4. Boukouvalas J., Côté S., Ndzi B., Facile access to 4-(1-alkynyl)-2(5H)-furanones by Sonogashira coupling of terminal acetylenes with β-tetronic acid bromide: efficient synthesis of cleviolide, *Tetrahedron Lett.*, 2007, v. 48, p. 105 – 107.
5. Kuehne M.E., Bornmann W.G., Earley W.G., Marko I., Studies in biomimetic alkaloid syntheses. 14. Controlled, selective syntheses of catharanthine and tabersonine, and related desethyl compounds, through generation of 15-oxosecodine intermediates, *J. Org. Chem.*, 1986, V. 51, p. 2913 – 2927.
6. Vologzhanina A.V., Golovanov A.A., Gusev D.M., Odin I.S., Apreyan R.A., Suponitsky K.Yu., Intermolecular Interactions and Second-Harmonic Generation Properties of (E)-1,5-Diarylpentenyn-1-ones, *Cryst. Growth Des.*, 2014, v. 14, p. 4402 – 4410.
7. Saulnier S., Lozovskiy S.V., Golovanov A.A., Ivanov A.Yu., Vasilyev A.V. Acid Promoted Cyclization of Cross-Conjugated Enynones into Dihydropyran-4-ones. *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, p. 3635 – 3645.
8. Cahiez G., Gager O., Moyeux A., Laboue-Bertrand B. *Synthesis*, 2010, 4213.
9. Miller R.D., Reiser O.J. *Heterocyclic. Chem.*, 30, 755 (1993)
10. Lee H.L., Park J., Lee K., Kim H.-C., Preparation of unsymmetrical dialkenyl ketones from the reactions of alkenyl alkynyl ketones with Gilman reagents, *Tetrahedron Lett.*, 1999, v.40, p. 7109 – 7112.

11. Shi Shun A.J.K., Chernick E.T., Eisler S., Tykwinski R.R., Synthesis of Unsymmetrically Substituted 1,3-Butadiynes and 1,3,5-Hexatriynes via Alkylidene Carbenoid Rearrangements, *J. Org. Chem.*, 2013, v. 68, 1339 – 1347.
12. Yuan H., Shen Y., Yu S., Shan L., Sun Q., Zhang W., Pd-Catalyzed Cross-Coupling of Acyl Chlorides with In Situ-Generated Alkynylzinc Derivatives for the Synthesis of Ynones, *Synth. Commun.*, 2013, v. 43, p. 2817 – 2823.
13. Yuan H., Jin H., Li B., Shen Y., Yue R., Shan L., Sun Q., Zhang W., Complete basis set, hybrid-density functional theory study, and natural bond orbital interpretations of the conformational behavior of halocarbonyl, thiocarbonyl, and selenocarbonyl isocyanates, *Canad. J. Chem.*, 2013, v. 91, p.333 – 343.
14. Santra S., Kalyan D., Ranjan P., Bera B., Dash J., Mandal S.K., A supported palladium nanocatalyst for copper free acyl Sonogashira reactions: One-pot multicomponent synthesis of N-containing heterocycles, *Green Chem.*, 2011, v.13, p. 3238 – 3247.
15. Alonco D.A., Nájera C., Pacheco M.C., Synthesis of Ynones by Palladium-Catalyzed Acylation of Terminal Alkynes with Acid Chlorides, *J. Org. Chem.*, 2003, v. 69, p.1615 – 1619.
16. Likhar P.R., Subhas M.S., Roy S., Kantam L.M., Copper-Free Sonogashira Coupling of Acid Chlorides with Terminal Alkynes in the Presence of a Reusable Palladium Catalyst: An Improved Synthesis of 3-Iodochromenones (=3-Iodo-4H-1-benzopyran-4-ones), *Helv. Chim. Acta.*, 2008, v. 91, p. 259 – 264.
17. Wang J., Wei B., Huang D., Hu Y., Bai L., A facile synthesis of conjugated acetyl ketones by pd(II)-cu(I) doped kf/al₂o₃-catalyzed under microwave irradiation, *Synth. Commun.*, 2001, v.31, p. 3337 – 3343.
18. Katritzky A.R., Le K.N.B., Khelashvili L., Mohapatra P.P., Alkyl, Unsaturated, (Hetero)aryl, and N-Protected α -Amino Ketones by Acylation of Organometallic Reagents, *J. Org. Chem.*, 2006, v. 71, p. 9861 – 9864
19. N. V. Utekhina, N. V. Korzhova, V. M. Kazantseva, Yu. N. Surov, V. D. Orlov, S. P. Korshunov, 1,5-diarylpent-1-en-4-yn-3-ones, *Russ. J. Gen. Chem.* 1988, v. 58, i.3, p. 692 – 696.

20. Vereschagin L.I., Korshunov S.P., Katkevich R.I., Yashina O.G., The reaction of 1-phenylbut-1-yn-3-one with furan aldehydes, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1970, v. 4, p.137
21. Trost B.M., Quintard A., Selective Access to 4-Substituted 2-Aminothiazoles and 4-Substituted 5-Thiocyano-2-aminothiazoles from Vinyl Azides and Potassium Thiocyanate Switched by Palladium and Iron Catalysts, *Org. Lett.*, 2012, v. 17, p. 4698 – 4701.
22. Martins M.A.P., Emmerich D.J., Pereira C.M.P., Cunico W., Rossato M., Zanatta N., Bonacorso H.G., Acid-Catalyzed Cyclization RSynthesis of new halo-containing acetylenes and their application to the synthesis of azoles, *Tetrahedron Lett.*, 2004, v. 45, p. 4935 – 4938.
23. Sanin A.V., Nenaidenko V.G., Denisenko D.I., Smolko K.I., Balenkova E.S., Synthesis of 6-substituted 1,1,1-trifluoro-3-hexen-5-yn-2-ones, *Russ. J. Org. Chem.*, 1999, v.35, p. 209 – 211.
24. Casey C.P., Strotman N.A., Furan Forming Reactions of *cis*-2-Alken-4-yn-1-ones, *J. Org. Chem.*, 2005, v.70, p. 2576 – 2581.
25. Voronova E.D., Golovanov A.A., Suponitsky K.Yu., Fedyanin I.V., Vologzhanina A. V., Theoretical Charge Density Analysis and Nonlinear Optical Properties of Quasi-Planar 1-Aryl(hetaryl)-5-phenylpent-1-en-4-yn-3-ones, *Cryst. Growth Des.*, 2016, v.7, p. 3859 – 3868.
26. Bondarev G.N., Ryzhov V.A., Chelpanova L.F., Petrov A.A., Regularities in addition reactions to conjugated eninone ketones, *Zh. Organich. Khim.* 1967, v. 3, p. 816 – 820.
27. Bondarev, G.N., Ryzhov, A.A. *Zh. Organich. Khim.*, Regularities in addition reactions to conjugated eninone ketones, 1968, v. 4, p. 32 – 36.
28. Crout D. H. G., Hassall C. H., Jones T. L., *J. Chem. Soc.*, Cardenolides. Part VI.1 Uscharidin, Calotropin, and Calotoxin, 1964, p.2187 – 2194.
29. Obrecht, D., *Helv. Chim. Acta.*, Reactions of Substituted Acetylenic Ketones: A new Approach for the Synthesis of 3-Halofurans, Flavones, and Styrylchromones 1989, v.72, p.447 – 456.
30. Ciesielski, J.; Canterbury, D. P.; Frontier, A., β -Iodoallenolates as Springboards for Annulation Reactions *J. Org. Lett.* 2009, v.11, p.4374 – 4377

31. Ciesielski, J.; Leboeuf, D.; Stern, H. A.; Frontier, A., Gold(III) Chloride-Catalyzed 6-endo-trig Oxa-Michael Addition Reactions for Diastereoselective Synthesis of Fused Tetrahydropyranones, *J. Adv. Synth. Catal.* 2013, v. 355, p. 2077–2082.
32. Shen Y., Shuying C., He C., Lin X., Lu P., Wang Y., Three-component reaction for the C2-functionalization of 1-substituted imidazoles with acetylenic ketones and isocyanates, *Tetrahedron*, 67, 2011, 8338 – 8342.
33. Rosiak A., Christoffers J., Synthesis of unsymmetrically 2,6-disubstituted 2,3-dihydrothiopyran-4-ones, *Tetrahedron Letters*, 2006, v. 47, p. 5095–5097.
34. Stork G., Tomasz M., A New Synthesis of Cyclohexenones : The Double Michael Addition of Vinyl Ethynyl Ketones to Active Methylene Compounds. Application to the Total Synthesis of dl-Griseofulvin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 471 – 478
35. Heffernan S.J., Tellam J.P., Queru M.E., Silvanus A.C., Benito D., Mahon M.F., Hennessy A.J., Andrews B.I., Carbery D.R., Double Gold-Catalysed Annulation of Indoles by Enynones *Adv. Synth. Catal.*, 2013, v. 355, p. 1149 – 1158
36. Hashmi A.S.K., Grundl L., Gold catalysis: five new bonds by a domino hydroarylation/cycloisomerization, *Tetrahedron*, 2005, v. 61, p. 6231 – 6236.
37. Migliorese K. G., Tanaka Y., Miller S.I., Skipped Diynes. V. Secondary Diethynylcarbinols, a Base-Catalyzed Ynol to Enol Rearrangement, and Ultraviolet Spectra and Conjugation, *J. Org. Chem.* 1974, i.39, p. 739 – 747.
38. F. Gao, Y. Huang, A Sulfur Ylides-Mediated Domino Benzannulation Strategy to Construct Biaryls, Alkenylated and Alkynylated Benzene Derivatives, *Adv. Synth. Catal.* 2014, v. 356, i.11, p. 2422–2428.
39. Kim B. R., Lee H., Kang S., Jung K., Sung G., Kim J., Lee S., Yoon Y., Synthesis of β -Ketonitriles, α,β -Alkynones and Biscabinols from Esters Using Butoxide-assisted C(=O)-C (i.e., acyl-C) Coupling under Ambient Conditions, *Tetrahedron*, p. 10331 – 10336.
40. Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S., Electrophilicity Index, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, v. 121, p. 1922 – 1924.
41. Olah G.A., Surya Prakash G. K., Molnar A., Sommer J., *Superacid chemistry*, 2009 John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.

42. Chassaing S., Bénéteau V., Louisa B., Pale P., Zeolites as Green Catalysts for Organic Synthesis: the Cases of H-, Cu- & Sc-Zeolites, *Current Organic Chemistry*, 2016, v. 20, p. 1 – 15
43. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *GAUSSIAN 03, Revision D.02*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.