

УДК 547.321

## СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СВЯЗЕЙ ФТОРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ\*

О. Палета

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Простые связи	855
1. Введение	855
2. Связи водорода	856
3. Связь C—F	865
4. Связи углерод — галоген	872
II. Ненасыщенные связи и ароматические системы	876
1. Двойная связь между атомами углерода	876
2. Карбонильная группа и ее аналоги (C≡N, C=N и N=O)	892
3. Ароматические системы	898

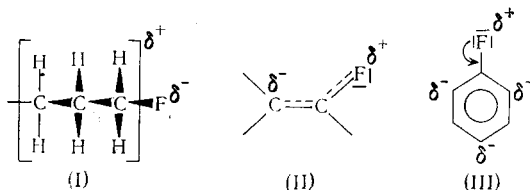
## I. ПРОСТЫЕ СВЯЗИ

## 1. Введение

Многочисленные фторорганические соединения отличаются необычными химическими и физико-химическими свойствами. Присутствие фтора в молекуле часто стабилизирует структуру, которая иначе не могла бы существовать, например формилфторид<sup>1,2</sup>, фторметанол<sup>3</sup>, алифатические диазониевые соли  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ <sup>4-6</sup> и т. п. Яркие особенности проявляют полифторированные вещества — в таких соединениях атом фтора должен рассматриваться скорее как часть углеродного скелета, чем как заместитель.

Замещение атомов водорода на фтор придает молекуле новые свойства, которые являются следствием расположения фтора в периодической системе элементов<sup>7-14</sup>.

В насыщенных структурах электроноакцепторное влияние атома фтора индуктивно передается на соседние и более далекие связи таким образом, что электроны близких связей перемещаются по направлению к фтору (структура I)<sup>8,14</sup>:

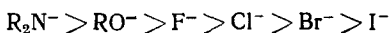


Индукционный эффект фтора влияет также на неподеленную электронную пару на атомах азота в аминах, кислорода — в эфирах и т. д. так, что уменьшается нуклеофильность этих атомов (например, перфтор-

\* Chem. listy, **64**, 31; 365 (1970). Сокращенный перевод с чешского Н. С. Мартинковой под ред. Б. Л. Дяткина.

трибутиламин не имеет основных свойств и своим поведением напоминает углеводород<sup>15</sup>).

Если атом фтора присоединен к ненасыщенной связи или к ароматическому ядру, то он стремится вовлечь свою пару свободных электронов в сопряжение. Фтор здесь действует как донор *p*-электронов и вызывает в системе  $\pi$ -связей электронный сдвиг от себя, называемый эффектом сопряжения или мезомерным эффектом<sup>8,14</sup> (структура II). В ароматическом ядре мезомерный сдвиг увеличивает электронную плотность в орто- и пара-положениях (структура III). Одновременно с мезомерным сдвигом в  $\pi$ -связях происходит смещение электронов к атому фтора, которое передается прежде всего  $\sigma$ -связями и которое также влияет на плотность  $\pi$ -электронов между атомами углерода (см. часть II, стр. 876). Смещение *p*-электронов от атома фтора при образовании конъюгированной системы относительно мало, не более 10% единичного заряда<sup>16,17</sup>. Необходимо отметить, что вклад атома фтора в расширение  $\pi$ -системы меньше, чем вклад менее электроотрицательных элементов периодической системы из того же периода, например кислорода или азота. С другой стороны, способность фтора к сопряжению существенно больше, чем остальных галогенов (в случае сопряжения с участием хлора происходит перенос почти 5% единичного заряда<sup>18</sup>). Способность к сопряжению уменьшается в ряду<sup>8,14</sup>:



Тот факт, что фтор, элемент с наибольшей электроотрицательностью, является самым сильным донором электронов по сравнению с остальными галогенами, объясняется тем, что фтор и углерод, а также кислород и азот имеют весьма близкую электронную конфигурацию, т. е. одинаковую валентную сферу *L*, близкие ковалентные радиусы и другие атомные параметры<sup>9</sup>.

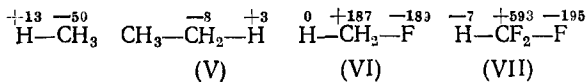
Определение мезомерных и индукционных констант, характеризующих электронное влияние атомов и групп см.<sup>19-28</sup>

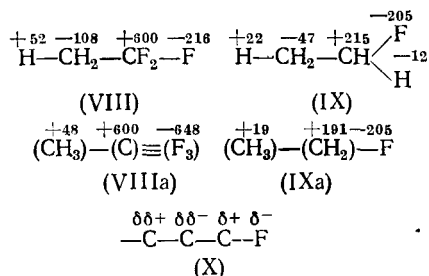
## 2. Связи водорода

### а. Связь C—H

Среди элементов — органофенов водород отличается самой низкой электроотрицательностью; поэтому связь водорода с остальными элементами в органических веществах (C—H, O—H, N—H и т. д.) всегда более или менее полярна. Направление поляризации связей водорода одинаково — атом водорода является положительным полюсом связи и несет определенный положительный заряд. Электроноакцепторные заместители, расположенные вблизи от этих связей, могут еще более увеличить их полярность. Одной из мер полярности связей водорода является их кислотность<sup>29</sup>, способность к диссоциации в присутствии оснований, которая измеряется величиной константы диссоциации в подходящей среде, скоростью изотопного обмена и т. п.

Из квантово-химических расчетов<sup>30,31</sup> следует, что в насыщенных углеводородах происходит лишь незначительный электронный сдвиг. Электрические заряды на атомах углерода и водорода (в единицах  $10^{-3}$  заряда электрона) составляют доли процента заряда электрона, напр. в метане (IV), этане (V). При введении в молекулу такого электроотрицательного заместителя, как фтор, электронная структура алкана коренным образом изменяется<sup>32</sup>.





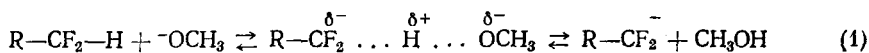
Атом углерода, к которому присоединен фтор, получает положительный заряд, как например, в метилфториде (VI) и этилфториде (VII). Положительный заряд на фторированном атоме углерода тем больше, чем большее количество атомов фтора связано с этим углеродом, например, во фтороформе (VII) и 1,1,1-трифторэтаноле (VIII). Удивительно то, что на соседнем атоме углерода сказывается избыток электронов (VIII, IX). У следующего атома углерода обнаруживается недостаток электронов и т. д., так что заряды на углеродной цепи чередуются<sup>32</sup> (структура X).

Из дальнейших расчетов следует<sup>32</sup>, что фторированные алканы содержат два качественно различных типа связей C—H. Связи C—H, находящиеся у атома углерода в β-положении и в положениях, более отдаленных от атома фтора, поляризованы так же, как C—H-связи в незамещенных алканах<sup>32</sup> и циклоалканах<sup>33</sup>, т. е. атом водорода является положительным концом диполя и несет малый положительный заряд (VIII, IX). С другой стороны, поляризация C—H-связей, углерод которых связан с атомом фтора, направлена в обратную сторону, и водород является отрицательным концом диполя: например, в метилфториде (VI), в этилфториде (IX) и во фтороформе (VII) атомы водорода несут небольшой отрицательный заряд. Объяснение приведенного факта следует из особенностей фтора как заместителя, который является сильным акцептором электронов (σ-акцептор) и одновременно донором *p*-электронов (мезомерное, конъюгационное влияние). В насыщенной структуре, где преобладают электроноакцепторные свойства фтора, мезомерный сдвиг распространяется лишь на связи того атома углерода, при котором он находится (структура XI), и проявляется в весьма небольшой степени («back donation»):<sup>32</sup>



Следствием влияния электроноакцепторных свойств атома фтора и ограниченного мезомерного сдвига является структура (XII), в которой атом фтора имеет явный избыток электронов. В этом основное отличие от ненасыщенных систем, в которых преобладает мезомерный сдвиг и атом фтора получает положительный заряд.

Квантово-химическая оценка C—H-связей находится в полном соответствии с экспериментом, который подтверждает, что реакционная способность C—H-связей зависит от их положения относительно фторированной связи, т. е. в зависимости от электронной плотности на атомах водорода. Электронная плотность может служить критерием реакционной способности связи C—H<sup>34, 35</sup> особенно в таких реакциях, где стадией, определяющей скорость, является атака на атом водорода, например, в случае катализируемого основанием изотопного обмена водорода во фторированных алканах<sup>36</sup> (реакция 1).



Галогены как электроотрицательные заместители повышают кислотность соседних C—H-связей. Это свойство в гораздо большей степени проявляют перфторалкильные заместители<sup>13, 14</sup>. Поэтому скорость изотопного обмена водорода в серии моногидроперфторалканов<sup>37</sup> (табл. 1) ниже всего для фтороформа и повышается в зависимости от степени

фторирования перфторалкильных заместителей. Та точка зрения, что промежуточно образующиеся карбанионы стабилизированы гиперконъюгацией фтора и, по-видимому, имеют планарную структуру<sup>38</sup>, дает возможность ожидать для жесткого 1-Н-ундекафторбицикло [2, 2, 1]-гепта-

ТАБЛИЦА 1

Относительная скорость дейтериеобмена  
моногидроперфторалканов<sup>36,37</sup>

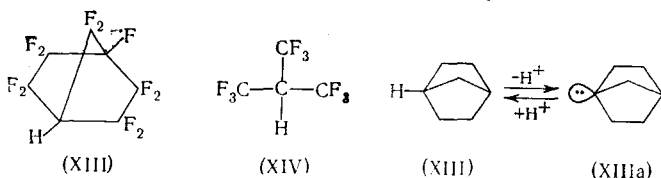
Вещество	Относительная скорость
CF <sub>3</sub> H	1
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	6
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CFH	2 · 10 <sup>5</sup>
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH	10 <sup>9</sup>
Бициклопептан (XIII)	5 · 10 <sup>9</sup>

ТАБЛИЦА 2

Степени ионности С—Н-связей  
во фтор- и хлорметанах

X	CH <sub>3</sub> X	CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	CX <sub>3</sub>
Cl	7,5	10,5	13,1
F	6,0	7,5	8,1
F:Cl	0,80	0,71	0,61

на (XIII), из которого не может образоваться планарный карбанион, сильное понижение кислотности по сравнению с «гибким» 2-гидроперфторбутаном (XIV). В действительности происходит совсем наоборот<sup>37, 39</sup>:



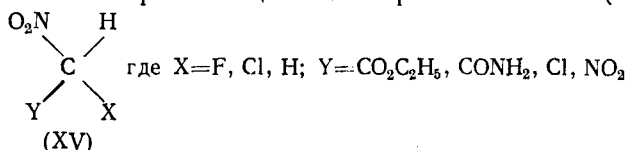
Жесткий бициклоалкан (XIII) проявляет в пять раз большую кислотность, чем алкан (XIV) (табл. 1). Поскольку жесткость структуры не влияет на кислотность, можно утверждать<sup>37</sup>, что фторированные карбанионы имеют тетраэдрическую структуру (гибридизация  $sp^3$ ) и что здесь не имеет места гиперконъюгация с участием атома фтора.

Интересный ряд кислотности связей С—Н был найден<sup>40</sup> при изучении изотопного обмена дейтерия в галоформах с разными галогенами. Здесь скорость обмена понижается в ряду:

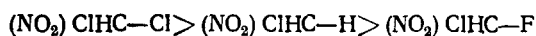


Об относительной кислотности галоформов см.<sup>40-44</sup>. Ранние квантово-химические расчеты предсказали большую степень ионности для С—Н-связи с галоидированных метанах, чем в той же степени фторированных метанах (табл. 2).

Другой группой замещенных метанов с аномальной кислотностью С—Н-связей являются трехзамещенные нитрометаны типа (XV):



Константы диссоциации этих веществ показывают, что для одного и того же заместителя Y кислотность С—Н-связи самая низкая, если заместителем X является фтор; это сохраняется даже в том случае, если в качестве заместителя X считать атом водорода (табл. 3). В таком случае для Y=Cl порядок кислотности следующий:

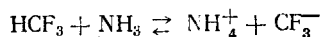
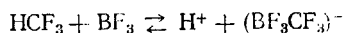


Сильное понижение кислотности фторированных производных (XV) является следствием повышенного электронодонорного эффекта фтора, который проявляется тогда, когда возможен резонанс между галогеном и другим электроотрицательным заместителем, даже в алифатической структуре <sup>46</sup>:

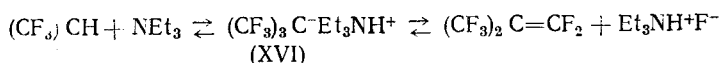


Аналогичное взаимное влияние заместителей известно у пара-замещенных бензолов <sup>13</sup>.

Кислотный характер С—Н-связей во фторированных алканах был использован в синтезе. Некоторые моногидроперфторалканы могут служить как полярные среды. Фтороформ в жидком состоянии ( $\sim -100^\circ$ ) представляет собой ионизирующий растворитель <sup>47</sup>, способный образовывать соли карбанионного характера как с льюисовскими кислотами, так и с основаниями:

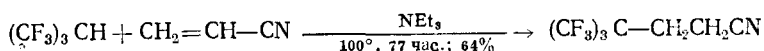


Аналогично в присутствии третичных аминов диссоциирует 2-Н-перфторизобутан <sup>48</sup>. В результате реакции образуется соль (XVI), которая находится в равновесии с перфторизобутиленом:



Если к равновесной смеси добавить, например, метанол, то моногидроалкан превращается в описанные ранее продукты взаимодействия метанола с перфторизобутиленом <sup>49-51</sup>.

Кислотные свойства С—Н-связей в 2-Н-перфторизобутане были использованы в реакции Михаэля <sup>52</sup>:

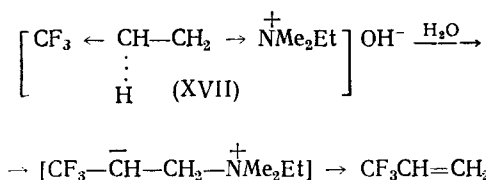


При альдольной конденсации фторированных нитроалканов с формальдегидом можно наблюдать различную реакционную способность С—Н-связи по соседству с фторированным углеродом <sup>53</sup> и при фторированном углероде <sup>54</sup>:

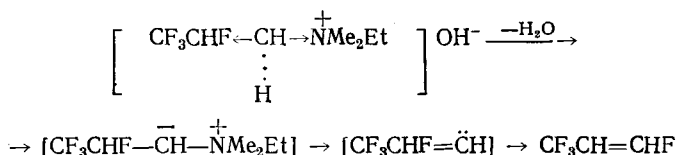
Нитроалкан	Условия	Выход, %	Продукт
$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	$0^\circ$ , 2 часа	95	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NO}_2$
$\text{CHF}_2-\text{NO}_2$	$120^\circ$ , 6 часов	88	$\text{CF}_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{NO}_2$

Различная реакционная способность связей С—Н, в зависимости от положения к фторированному атому углерода, еще ярче проявляется в реакциях элиминирования. Расщепление четвертичных аммониевых оснований с фторированными группами протекает таким образом, что эли-

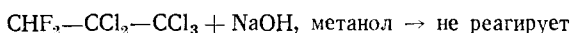
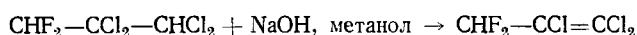
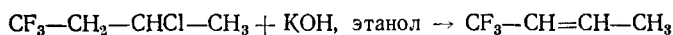
минируется фторированная группа, которая содержит более кислую С—Н-связь, чем нефторированные группы<sup>55</sup>:



Если заменить в четвертичном основании XVII водород у β-углерода фторированной группы на атом фтора, то остающаяся С—Н-связь у этого атома углерода утрачивает свою первоначальную кислотность, и элиминирование происходит у α-углерода<sup>55</sup>, где рядом с фторированным углеродом находятся наиболее подвижные С—Н-связи<sup>6</sup>. При элиминировании образуется фторированный карбен, который стабилизируется в результате перегруппировки во фторированный пропен:



При дегидрогалогенировании протон отщепляется преимущественно по соседству с фторированным атомом углерода<sup>56</sup>, в иных случаях он охотнее отщепляется от дихлорметильной группы, чем от дифторметильной<sup>57</sup>. Элиминирование протона от фторированного атома углерода в мягких условиях не происходит<sup>57</sup>.



Элиминирование галоидоводородов в ряду фторированных этанов происходит так, что атом водорода отщепляется от наименее фторированного атома углерода<sup>58</sup>; например трифторэтан  $\text{CHF}_2-\text{CH}_2\text{F}$  преимущественно образует симметричный олефин  $\text{CHF}=\text{CHF}$ , и в меньшей степени несимметричный дифторэтилен  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  (в приблизительном отношении 4:1)<sup>59</sup>. Подобные выводы были сделаны также для хлорированных<sup>59-62</sup> и бромированных<sup>59, 92</sup> этанов.

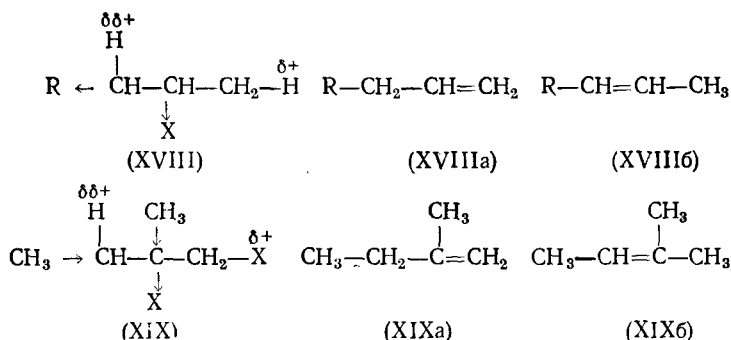
ТАБЛИЦА 4

Отношение 1- и 2-алкенов (отн. %) при дегидрогалогенировании<sup>63, 64</sup> галогеналканов (XVIII) и (XIX) алкоголятом или соответствующим тиофенолятом

X	XVIII, R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 1-алкен <sup>а</sup> (XVIIIa)	XIX 1-алкен <sup>а</sup> (XIXa)	XVIII, R=C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			
			1-алкен <sup>б</sup> (XVIIIa)	2-алкен <sup>б</sup>		(XVIIIb) транс-/цис-
				транс-	цис-	
F	82	71	69,9	21,0	9,1	2,3
Cl	35	45 (32 <sup>в</sup> )	33,3	49,5	17,1	2,9
Br	20	38 (26 <sup>в</sup> )	27,6	54,5	17,9	3,0
I	20	—	19,3	63,0	17,6	3,6

<sup>а</sup> Алкоголят натрия в этаноле<sup>63</sup>; <sup>б</sup> алкоголят натрия в метаноле<sup>64</sup>; <sup>в</sup> тиофенолят натрия<sup>63</sup>.

Следствием особенностей С—F-связи в алканах является то, что гидрогалогидирование 2-фторалканов (XVIII и XIX) <sup>63, 64</sup> происходит преимущественно по правилу Гоффмана с образованием 1-алкенов (XVIIIa и XIXa). Если заменить фтор в веществах (XVIII) и (XIX) на другие галогены, то элиминирование происходит по правилу Зайцева, и основными продуктами являются 2-алкены (XVIIIб, XIXб) (табл. 4). Как свидетельствуют экспериментальные факты, элиминирование происходит в зависимости от галогена по разным механизмам, от почти карбанионного в случае фтора до почти симметричного механизма  $E_2$  в случае иода <sup>64, 65</sup>.

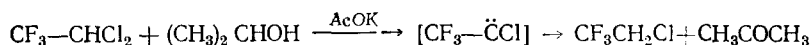


где X=F, Cl, Br, I; R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Эту концепцию подтверждает помимо других доводов то, что способность к отщеплению галогенов увеличивается в ряду: F < Cl < Br < I. Кроме того, для 2-алкенов по направлению от фтора к иоду увеличивается доля *транс*-изомера (табл. 4), который является преимущественным продуктом <sup>65</sup> при симметричном элиминировании  $E_2$ .

Элиминированию по правилу Гоффмана способствует также индукционное влияние атомов фтора, под действием которого в веществах (XVIII) и (XIX) С—Н-связи концевой метильной группы становятся более кислыми, чем С—Н-связи в метиленовой группе третьего атома углерода. На этом атоме углерода электроноакцепторное влияние фтора выравнивается положительным индукционным влиянием <sup>13, 14</sup> алкильной группы (структуры (XVIII и XIX)).

Отщепление фтористого водорода особенно затруднено тогда, когда фтор должен отщепиться от группы CF<sub>3</sub>. В таких случаях, если позволяет структура алкана, энергетически более выгодно α-элиминирование <sup>66</sup>:



Удобной средой для этой реакции являются вторичные спирты, которые легко превращаются в кетоны <sup>66</sup>.

Относительная реакционная способность С—Н-связей во фторированных алифатических соединениях изменяется, если водород отщепляется иначе, чем в виде протона. Поэтому радикальное замещение атома водорода происходит обычно тем легче, чем больше электронная плотность С—Н-связи. Одновременно играют роль другие факторы, например энергия связей, влияние окружающих связей и групп на стабильность радикала и т. п. <sup>67, 68</sup>.

Радикальное хлорирование 1,1-дифторэтана происходит преимущественно у атома углерода, связанного с галогеном <sup>68, 69</sup>, где С—Н-связь

ТАБЛИЦА 5

Относительная реакционная способность связей С—Н 1,1,1-трифторпентана при радикальном галогенировании <sup>73</sup>

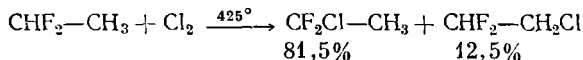
Условия	CF <sub>3</sub>	α CH <sub>2</sub>	β CH <sub>2</sub>	γ CH <sub>2</sub>	δ CH <sub>3</sub>
Хлорирование 60°		3	120	450	100
230°		6	130	400	100
Бромирование 76°		—	13	100	5
230°		—	20	100	19

ТАБЛИЦА 6

Относительная реакционная способность С—Н-связей в 1-замещенных бутанах при радикальном галогенировании <sup>73</sup>

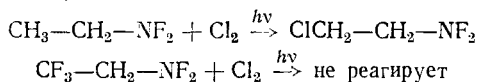
Положение	Хлорирование, 75°			Бромирование 75°		
	H	F	CF <sub>3</sub>	H	F	CF <sub>3</sub>
α CH <sub>2</sub> —X	1	0,9	0,04	1	9	1
β CH <sub>2</sub>	3,6	1,7	1,2	80	7	7
γ CH <sub>2</sub>	3,6	3,7	4,3	80	90	90
δ CH <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1

имеет большую электронную плотность

Аналогично хлорируются полихлорэтаны <sup>68, 70, 71</sup> и полихлорпропаны <sup>72</sup>.

Во фторированных алканах с большим числом нефторированных атомов углерода реакционная способность С—Н-связей повышается по мере удаления от фторированного атома углерода. Наибольшую реакционную способность проявляют С—Н-связи в γ-положении, в более отдаленном положении, разумеется, преобладает неблагоприятный фактор стабильности радикала, и реакционная способность С—Н-связей на последнем атоме углерода снижается (табл. 5 и 6).

Реакционная способность С—Н-связей отчетливо снижается также по соседству с иными фторированными группами, например, по соседству с группой NF<sub>2</sub>, как было найдено при радикальном хлорировании N,N-дифтор-фторалкиламинов <sup>74</sup>:



#### б. Связи О—Н, N—Н

Индукционное влияние фторированных и особенно перфторалкильных групп существенным образом увеличивает кислотность связей О—Н, например, во фторированных спиртах, кислотах, гидросиламинах. Кислотность спиртов возрастает с увеличением числа перфторалкильных радикалов, которые связаны с карбинольным атомом углерода <sup>75–78</sup>. Тре-



ТАБЛИЦА 7

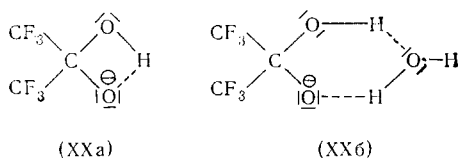
 Константа диссоциации  $pK_a$  фторированных спиртов <sup>75-78</sup> и кетонгидратов <sup>79</sup> (вода, 25°)

Соединение	$pK_a$	Соединение	$pK_a$
$CF_3CH_2OH$	12,3	$HO-CH_2(CF_3)_2CH_2-OH$	13,7
$CF_3(C_6H_5)CHONH$	11,9	$HO-CH_2(CF_3)_4CH_2-OH$	12,8
$(CF_3)_2CHONH$	9,3	$HO(CF_3)_2C-C(CF_3)_2OH$	~6,0
$(CF_3)_2(CH_3)CONH$	9,6	$CHF_3C(OH)_2CHF_2$	8,79
$(CF_3)_2(CF_3Cl)CONH$	5,3	$CF_3ClC(OH)_2CF_2Cl$	6,67
$(CF_3)_3CONH$	5,4	$CF_3C(OH)_2CF_3$	6,53
$(CF_3)_2(CCl_3)CONH$	5,1	$CF_3ClC(OH)_2CFCl_2$	6,48
$CF_3)_2(CF_2NO_2)CONH$	3,9	$CFCl_2C(OH)_2CFCl_2$	6,42

тичные перфторспирты по кислотности приближаются к уксусной кислоте ( $pK_a$  4,74), а если электроноакцепторный характер перфторалкильной группы усилен нитрогруппой <sup>78</sup>, то кислотность спиртов еще более увеличивается.

Интересно, что кислотность перфтор-трет.-бутилового спирта ( $pK_a$  5,4) оказалась меньше, чем у трихлорметил-бис-(трифторметил)карбинола ( $pK_a$  5,1). То же самое наблюдалось для кислотности гидратов пергалонидированных ацетонов <sup>79</sup> (табл. 7), среди которых гидрат перфторацетона также не обнаруживает наивысшей кислотности. При этом как константы Гамметта <sup>20, 21</sup>  $\sigma_p$ , так и константы Тафта <sup>27, 28</sup>  $\sigma^*$  оказываются для группы  $CF_3$  всегда большими, чем для группы  $CCl_3$ . Не исключено, что причиной аномалии является взаимодействие группы  $CF_3$  со свободными электронами атома кислорода точно так же, как происходит взаимодействие группы  $CF_3$  с ароматическим ядром <sup>80, 81</sup>, ненасыщенными связями <sup>82</sup> и с атомами тяжелых металлов <sup>83</sup> (см. II). С помощью ЯМР спектров также было найдено <sup>84</sup>, что группа  $CF_3$  может проявлять в алифатической цепи более низкую эффективную электроотрицательность, чем группа  $CF_2Cl$ .

Удивительна высокая кислотность гидратов пергалонидированных ацетонов по сравнению с модельными вторичными спиртами. Например, гексафторизопропиловый спирт  $(CF_3)_2CHONH$  является в пять раз более слабой кислотой, чем гидрат гексафторацетона <sup>79</sup>:



Аномальная кислотность гидратов приписана <sup>79</sup> стабилизации анионов либо внутримолекулярной водородной связью (структура XXa), либо водородным мостиком в комплексе с молекулой воды (структура XXb) \*.

\* Показано <sup>73</sup>, что для перфторалкилкарбинолов  $pK_a = -1,44\Sigma\sigma^* + 16,67$  (где  $\Sigma\sigma^*$  — сумма констант  $\sigma^*$  Тафта заместителей при карбинольном атоме углерода). Додекафторпинакон и гидраты перфторкетонов ведут себя как одноосновные кислоты и могут рассматриваться как фторированные третичные спирты. Найденные экспериментально значения их  $pK_a$  весьма близки к тем, которые получаются из вышеприведенного уравнения. Таким образом, их высокая кислотность не является аномальной. Что касается водородной связи, то она, по-видимому, играет существенную роль в стабилизации моноанионов этих гликолей, вследствие чего они и титруются как одноосновные кислоты, а не как двухосновные. Прим. ред. перев.

ТАБЛИЦА 8

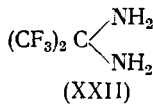
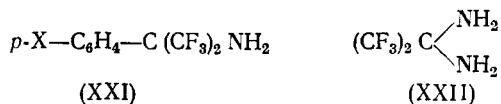
Константы диссоциации галоидированных кислот, гидроксиламинов и оксимов  
(вода, 25°) <sup>85-90</sup>

Кислота	$K_a \cdot 10^{-5}$	Кислота	$K_a \cdot 10^{-5}$	Гидроксиламин, оксим	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1,75	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	85	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NHOH}$	11,8
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CO}_2\text{H}$	220	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	6,6	$(\text{CF}_3)_2\text{CHNHOH}$	8,5
$\text{CHF}_2-\text{CO}_2\text{H}$	5700	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	3,2	$(\text{CF}_3)_3\text{CNHOH}$	5,9
$\text{CF}_3-\text{CO}_2\text{H}$	59000	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}_2\text{H}$	138	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{NOH}$	8,9
$\text{C}_2\text{F}_5-\text{CO}_2\text{H}$	58800	$\text{CHCl}_2-\text{CO}_2\text{H}$	5100	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$	6,0
$\text{C}_3\text{F}_7-\text{CO}_2\text{H}$	68000	$\text{CCl}_3-\text{CO}_2\text{H}$	12000	—	—

Фторированные гидроксиламины и оксими <sup>85</sup> обнаруживают повышенную кислотность О—Н-связи в зависимости от числа перфторалкильных заместителей, которые связаны с атомом углерода, несущим функциональную группу. Зависимость константы диссоциации фторированных алифатических кислот <sup>86-90</sup> от степени фторирования и от удаленности фторированных частей алкильных групп от карбоксильного атома углерода очевидна (табл. 8).

Фторированные амины обычно обладают слабыми основными свойствами <sup>91, 92</sup>, а в особых случаях совсем утрачивают свою основность. Так же как и в гидроксильных соединениях, влияние перфторалкильных групп наибольшее, если они непосредственно связаны с азотом (табл. 9). Первичные перфторалкиламины типа  $\text{R}_\text{F}-\text{CF}_2-\text{NH}_2$  являются очень неустойчивыми соединениями и легко отщепляют фтористый водород.

Снижение основности аминов тем сильнее, чем больше перфторалкильных групп несет атом углерода, связанный с аминогруппой. Трифторэтиламин  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  дает прочные соли; гексафторизопропиламин  $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$  хорошо растворяется в соляной кислоте, но легко от нее отгоняется <sup>93</sup>; перфтор-трет.-бутиламин  $(\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{NH}_2$  образует соли только с концентрированными минеральными кислотами <sup>94</sup>; очень стабильны амины типа (XXI) <sup>95</sup>.



Крайний случай в серии фторированных аминов представляют перфторированные трет-амины. В этих соединениях неподеленная пара электронов на атоме азота прочно фиксирована электроноакцепторным влиянием перфторалкильных групп, которые препятствуют изменению

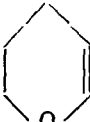
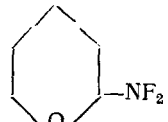
ТАБЛИЦА 9

Константы диссоциации фторированных аминов <sup>90, 91</sup>  $pK_b$  и сопряженных кислот аминов <sup>92</sup>  $pK_a$

Амин	$pK_b$	Амин	$pK_a$	Амин	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$	3,35	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$	10,53	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	9,99
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$	3,35	$\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$	5,87	$\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4,75
$\text{CF}_3\text{CH}_2-\text{NH}_2$	8,30	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	8,87	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	8,05
$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	5,30	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	9,6	$\text{CCl}_2\text{F}(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	8,1

ТАБЛИЦА 10

Реакции алкилирования дифторамина  $\text{NHF}_2$ <sup>102</sup>

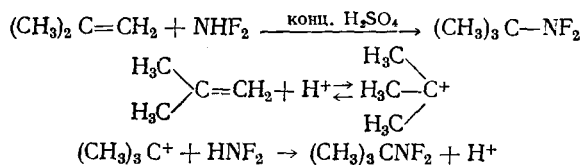
Реактив	Условия	Продукт
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CCl}_3$ $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 	Катионит «Амберлит», $\text{SO}_2$ $\text{SO}_2$ : $-25^\circ$ $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ $25^\circ$ конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$  $25^\circ$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNF}_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNF}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CCl}_2\text{—NF}_2$ $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2\text{NF}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{C—NF}_2$ 

гибридизации атома азота, так что *трет.*-амины полностью утрачивают свойства органических оснований<sup>15, 96, 97</sup>.

Например, перфтортрибутиламин  $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$  своей инертностью и физико-химическими характеристиками напоминает фторированные алканы, не образует соли ни с концентрированными минеральными кислотами, ни с  $\text{BF}_3$  и при комнатной температуре не реагирует со щелочными металлами<sup>96, 97</sup>.

Сильное электроноакцепторное влияние перфторалкильных групп делает возможным существование геминальных диаминосоединений; например, производное (XXII) является стабильным веществом<sup>98</sup>, которое даже с избытком кетена образует лишь моноацетильное производное.

Дифторамина  $\text{NHF}_2$  лишь частично сохраняет основные свойства<sup>99, 100</sup>. При низких температурах вместо соли он образует только комплексное соединение с  $\text{BCl}_3$ <sup>101</sup>. Дифторамина можно алкилировать ионами карбония (см. табл. 10), образующимися в разных условиях; например в сильнокислой среде он присоединяется к двойной олефиновой связи<sup>102</sup>:



С аминами дифторамина ведет себя как кислота и способствует их дезаминированию<sup>99</sup>.

### 3. Связь C—F

Встречаются как очень стабильные алифатические или алициклические фторированные вещества, так и фторированные соединения, которые своей реакционной способностью превосходят аналогичные соединения остальных галогенов<sup>103–105</sup>. Введение фтора в алифатические вещества изменяет величины энергий соседних связей, и взаимное влияние связей фтора может изменить энергию самих связей C—F. Энергия связей углерод — галоген и их реакционная способность в ионных реакциях, как правило, являются несравнимыми величинами (иначе бы связи C—F всегда были наименее реакционноспособными, судя по энергиям связей: C—F 107 ккал, C—Cl 77 ккал, C—Br 64 ккал, C—I 56 ккал), однако они

могут играть решающую роль в переходных состояниях некоторых ионных реакций.

Электроноакцепторное влияние атомов фтора увеличивает энергию диссоциации связей  $C-C$  углеродного скелета, например во фторированных этанах <sup>106</sup>.

Аналогично с ростом числа атомов фтора в молекуле увеличивается энергия связей  $C-Cl$  в пергалойдированных метанах <sup>107</sup> (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Энергии диссоциации  $D$  связи  $C-Cl$  в пергалойдированных метанах <sup>106</sup> и связи  $C-C$  во фторированных этанах <sup>107</sup>

Вещество	$D$ , ккал	Вещество	$D$ , ккал
$CF_3-Cl$	85	$CF_3-CF_3$	124
$CF_3Cl-Cl$	81	$CF_3-CH_3$	117
$CFCl_2-Cl$	74	$CH_3-CH_3$	83
$CCl_3-Cl$	69	$CH_3-CN$	103

ТАБЛИЦА 12

Энергии связи  $B$  для  $C-F$  и длина связей  $r$  во фторхлорметанах <sup>108</sup>

Вещество	$B(C-F)$ , ккал	$r(C-F)$ , Å	$r(C-Cl)$ , Å
$CF_4$	116	1,317	—
$CF_3Cl$	115,5	1,328*	1,745*
$CF_2Cl_2$	111,5	1,35	1,74
$CFCl_3$	109,3	1,40	1,75

\* Примерные значения из опубликованных данных.

Электроноакцепторное влияние атомов фтора проявляется также в характере геминальных связей  $C-F$  таким образом, что с ростом степени фторирования растет энергия связей  $C-F$  в пергалойдированных фторхлорметанах <sup>108</sup>, например, от 109 ккал во фторхлорметане до 116 ккал в тетрафторметане (табл. 12).

Точно так же энергия связей  $C-F$  во фторированных метанах увеличивается по направлению от фторметана к тетрафторметану <sup>108</sup> (табл. 13).

ТАБЛИЦА 13

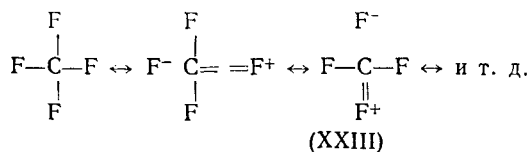
Энергия связей <sup>108</sup>  $B$  и длина связей <sup>108-110</sup>  $r$  в галоидометанах

Галогенид	$X=F$			$X=Cl$		$X=Br$
	$B(C-F)$ , ккал	$r(C-F)$ , Å	$r(C_0-H)$ , Å	$B(C-Cl)$ , ккал	$r(C-Cl)$ , Å	$B(C-Br)$ , ккал
$CX_4$	116	1,317	—	78,2	1,766	66,6
$CHX_3$	114,6	1,332	1,098	78,3	1,767	66,1
$CH_2X_2$	109,6	1,353	1,092	77,9	1,772	65,5
$CH_3X$	107	1,385	1,109	78,0	1,78	66,6

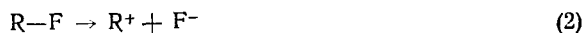
Вместе с ростом энергии сокращается длина связей  $C-F$  <sup>108-113</sup> (табл. 12, 13). Интересно, что в ряду хлорированных и бромированных метанов энергия связей углерод — галоген остается постоянной (в пределах экспериментальной ошибки) как для моно-, так и для тетрагалогидпроизводных <sup>108</sup>. Этот факт нельзя объяснить на основании индукционного эффекта галогенов, потому что индукционный эффект фтора, хлора и брома не настолько отличен (фтор:  $\sigma_I=0,50$ ; хлор:  $\sigma_I=0,47$ ; бром:  $\sigma_I=0,45$ ).

Сокращение длин связей и увеличение энергии связей  $C-F$  во фторированных метанах было объяснено на основании теории резонанса <sup>9, 46</sup>

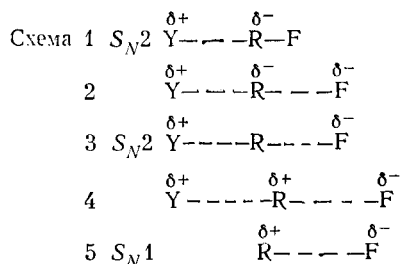
(«double bond — no bond resonance»), тетрафторметан был представлен следующими резонансными структурами:



Нуклеофильный обмен фтора происходит по закономерностям нуклеофильного замещения галогенов<sup>8, 14</sup>. Скорость наиболее медленной стадии и электронные сдвиги в переходном состоянии реакции обуславливают общую скорость замещения. Можно предполагать, что фтор будет менее реакционноспособным, чем остальные галогены в том случае, если в переходном состоянии нуклеофильного обмена решающим моментом является расщепление связи углерод — галоген, т. е. в тех случаях<sup>114</sup>, когда связь C—F разрывается прежде, чем возникает новая связь. Такому механизму отвечают стадии, суммарно выраженные в уравнениях (2) и (3):



Уравнение (2) представляет собой мономолекулярную реакцию  $S_N1$  и (см. ниже) ему соответствует схема 5. Уравнение (3) выражает нуклеофильное замещение по несимметричному механизму  $S_N2$  (соответствующему схемам 4 и 3), когда связь R—F разрывается несколько раньше, чем возникает новая связь R—Y. Происходит ли замещение по предельному механизму  $S_N2$  или по несимметричному механизму  $S_N2$ , когда новая связь Y—R возникает раньше, чем разрывается связь R—F (схемы 1 и 2), фтор должен быть более реакционноспособным, чем хлор и остальные галогены.



Практика показывает, что это обычно исключительные случаи. Рассуждение имеет обратную силу. Если сравнить реакционную способность фтора и хлора в аналогичных соединениях и в одинаковых условиях, то по отношению скоростей реакций фтор- и хлор-производных можно судить о механизме замещения. Если это отношение меньше единицы, то расщепление C—F-связи является решающим моментом в переходном состоянии, и наоборот.

Примеры, приведенные в табл. 14, показывают, что хлорпроизводные являются почти всегда более реакционноспособными, чем фтор-производные. До определенной степени на отношение реакционных способностей алкилгалогенидов могут влиять условия реакции, а на реакционную способность ацилгалогенидов — сила нуклеофильного реагента. Реакционная способность фтора при нуклеофильном замещении по сравнению с остальными галогенами приведена в табл. 15.

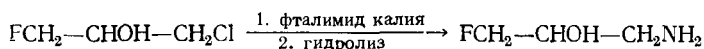
Гораздо меньшая реакционная способность фтора по сравнению с хлором в одной молекуле была использована практически, например, для

ТАБЛИЦА 14

Относительная реакционная способность фтора и хлора в реакциях алкилгалогенидов и ацилгалогенидов <sup>114</sup>

Галогенид	Реагент	Растворитель	Температура °C	Отношение F:Cl
Ph <sub>3</sub> CX	H <sub>2</sub> O	85%-ный водный ацетон	25	1,0 · 10 <sup>-6</sup>
Me <sub>3</sub> CX	H <sub>2</sub> O/EtOH	80%-ный водный этанол	25	1,1 · 10 <sup>-5</sup>
Ph <sub>2</sub> CHX	H <sub>2</sub> O/EtOH	80%-ный водный этанол	25	1,6 · 10 <sup>-4</sup>
PhCH <sub>2</sub> X	H <sub>2</sub> O	10%-ный водный ацетон	50	3,2 · 10 <sup>-3</sup>
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> X	EtO <sup>-</sup>	Этанол	60	1,9 · 10 <sup>-2</sup>
CH <sub>3</sub> X	H <sub>2</sub> O	Вода	100	2,9 · 10 <sup>-2</sup>
CH <sub>3</sub> X	I <sup>-</sup>	Вода	25	1,2 · 10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> X	OH <sup>-</sup>	Вода	25	8,8 · 10 <sup>-2</sup>
CH <sub>3</sub> COX	H <sub>2</sub> O	75%-ный водный ацетон	25	1,3 · 10 <sup>-4</sup>
PhCOX	H <sub>2</sub> O	75%-ный водный ацетон	25	1,1 · 10 <sup>-2</sup>
PhCOX	OH <sup>-</sup>	50%-ный водный ацетон	0	1,4

получения монофторированных спиртов <sup>117</sup> и аминов <sup>116</sup>:



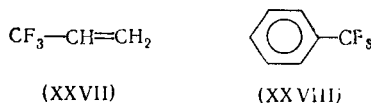
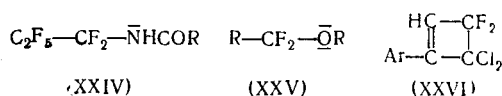
Реакционная способность фтора в алифатических соединениях немного повышается, если в α-положении к C—F-связи находятся атомы, несущие неподеленную электронную пару, например, аминный азот <sup>118–122</sup>

ТАБЛИЦА 15

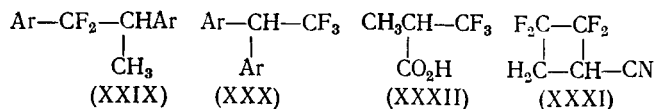
Относительная реакционная способность галогенов в изопентилгалогенидах при нуклеофильном замещении <sup>90, 115</sup>

Реагент	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —X			
	F	Cl	Br	I
MeO <sup>-</sup>	1	70	18 000	50 500
Пиперидин	1	70	3550	4500

(XXIV), эфирный кислород <sup>123–125</sup> (XXV), сульфидная сера <sup>119</sup> и т. п., или ненасыщенные связи <sup>126–130</sup> (XXVI, XXVII) и ароматические ядра <sup>131, 132</sup> (XXXII, XXXIII):

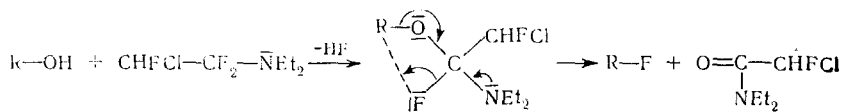


Активирование связи C—F имеет место также, если в β-положении к ней находится ароматическое ядро (XXX) <sup>133</sup> или электроотрицательная группа, например, нитрильная <sup>134, 135</sup> (XXXI) или карбоксильная (XXXII) <sup>136</sup>:



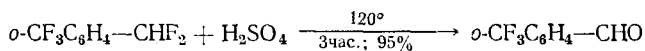
Исключение представляет карбинол  $\text{Ag}_2\text{C}(\text{OH})\text{CF}_3$ , который при обычных условиях гидролиза этой реакции не подвергается<sup>133\*</sup>.

Реакционная способность активированных  $\text{C}-\text{F}$ -связей используется практически. Группа  $-\text{CF}_2-$  в результате гидролиза превращается в карбонильную, а  $\text{CF}_3-$  в карбоксильную. Гидролизом фторированных эфиров<sup>123-126</sup> и аминов<sup>119-121</sup> получают дифторуксусную и фторхлоруксусную кислоты \*\*. Реакционную способность  $\text{C}-\text{F}$ -связей во фторированных эфирах и аминах можно использовать для замены гидроксила фтором в спиртах и кислотах<sup>122</sup>, в том числе стероидного ряда<sup>137, 138\*\*\*</sup>.



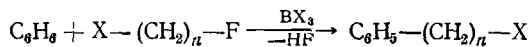
Очень реакционноспособны дважды активированные связи  $\text{C}-\text{F}$ , как например, в замещенном изоцианате  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CF}_2=\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , который жадно реагирует с водой<sup>139</sup>. Гидролиз диформетильной группы в циклобутеновых производных типа (XXVI)<sup>130</sup> серной кислотой протекает легко, причем группа  $-\text{CCl}_2-$  остается неизменной<sup>127</sup>. Интересно, что группы  $-\text{CFCl}-$  и  $-\text{CF}_2-$  на месте группы  $-\text{CCl}_2-$  в производном (XXVI) гидролизуются<sup>128, 129</sup>, что можно приписать большей сольватационной способности фтора<sup>114</sup>, проявляющейся в образовании водородных мостиков в сильно кислой среде. Трифторпропен (XXVII) образует со спиртовой щелочью продукт замещения  $\text{EtO}-\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ <sup>139</sup>.

Кислый гидролиз  $\text{CF}_3$ -группы в ароматическом ядре<sup>132</sup> протекает быстрее, чем сульфирование ядра<sup>140</sup>, однако медленнее, чем гидролиз диформетильной группы<sup>141</sup>:



До сих пор единственным типом реакции, в которой  $\text{C}-\text{F}$ -связь фторированных алканов всегда более реакционноспособна, чем связь углерода с остальными галогенами, является алкилирование по Фриделю — Крафтсу. К этому типу алкилирования относятся и другие реакции, где доминирующую роль играют катализаторы Фриделя — Крафтса. При алкилировании по Фриделю — Крафтсу реакционная способность алкилгалогенидов располагается в ряд  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ <sup>142, 143</sup>. Алкилфториды оказались более реакционноспособными, чем хлориды в реакциях бутил- и бензилгалогенидов с бензолом<sup>143, 144</sup> и циклогексилгалогенидов с толуолом<sup>145</sup>.

Примером, иллюстрирующим различную реакционную способность  $\text{C}-\text{X}$ -связей, является алкилирование бензола  $\alpha$ -фтор- $\omega$ -галоидоалканами<sup>142</sup> в присутствии галогенидов  $\text{B}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  или  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .



где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $n=2-4$ .

(XXXII)

Если алкилирование катализируется этими тремя типами катализаторов, то в продуктах реакции существенно преобладает вещество (XXXII)

\* Что, очевидно, объясняется отсутствием  $\beta$ -атома водорода и невозможностью отщепления фтористого водорода. *Прим. ред. перев.*

\*\* Простые  $\alpha, \alpha$ -дифторэфиры гидролизуются крепкой серной кислотой, а  $\alpha, \alpha$ -дифторамины — водой. *Прим. ред. перев.*

\*\*\* Этот метод замены гидроксила на фтор в литературе часто называют реакцией Яровенко. *Прим. ред. перев.*

с неизомеризованной алкильной группой; исключение среди галогенидов бора представляет фтористый бор, который в ходе замещения способствует изомеризации алкильных групп.

Реакция алкилгалогенидов с катализатором (5), по-видимому, является стадией, которая определяет порядок реакционной способности галогенидов. Полагают <sup>114</sup>, что энергия, необходимая для ослабления связи углерод — галоген, меньше, чем энергия, которая выделяется при образовании новых переходных структур, особенно при образовании связи галогена с катализатором (XXXIIa, XXXIIб). В качестве некоторого подтверждения этого взгляда могут служить данные об энергиях связей C—X, Al—X и B—X (см. табл. 16). Наибольшее количество энергии выделяется при замене связи C—F в алкилгалогенидах на связь Al—F или B—F, а минимальное количество энергии выделяется в случае, если галогеном является бром. Гораздо меньшие, почти пренебрежимые различия между галогенидами наблюдают при образовании связи Al—X. По-видимому, эти различия между бором и алюминием обуславливают большую селективность галогенидов бора <sup>142</sup> как катализаторов.

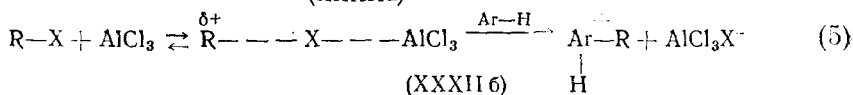
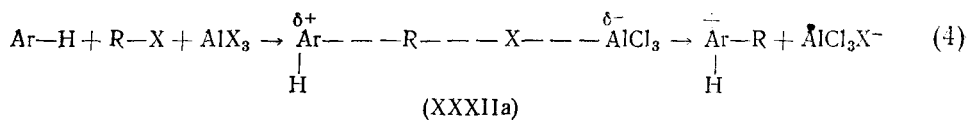
ТАБЛИЦА 16

Энергия связей  $E$  и энергии диссоциации связей  $^{106}D$  (ккал/моль)  
метилгалогенидов  $\text{CH}_3\text{X}$ , галогенидов бора  $\text{BX}_3$  и галогенидов алюминия  $\text{AlX}_3$

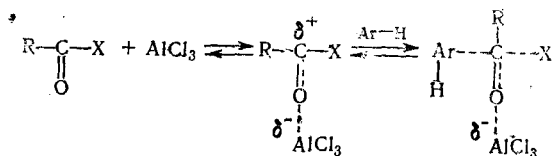
Связь $E^6$	Связь $E^a$	Разница (B—X)—(C—X)	Связь $D$	Связь $D^a$	Разница (Al—X)—(C—X)
C—F 107	B—F 139	31	C—F $101^6$	Al—F 147	37
C—Cl 78	B—Cl 94	16	C—Cl $85^b$	Al—Cl 118	33
C—Br 67	B—Br 74	7	C—Br $67^b$	Al—Br 99	32

<sup>a</sup> Лит. <sup>106</sup>; <sup>b</sup> Лит. <sup>108</sup>; <sup>c</sup> Лит. <sup>132</sup>.

Алкилирование по Фриделю — Крафтсу <sup>8, 13, 14, 146</sup> может протекать в одну стадию по тримолекулярной реакции (4) или в две стадии <sup>106</sup> (5):



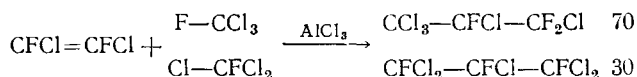
Не исключено, что в реакциях с участием третичных алкильных групп могут образовываться свободные ионы карбония <sup>8</sup>. Обращает на себя внимание то, что ацилгалогениды при прочих равных условиях реагируют в обратном порядке <sup>143, 147</sup>, т. е.  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Причиной этого может быть потеря активности катализатора в результате его координирования с кислородом карбонильной группы <sup>114</sup>:





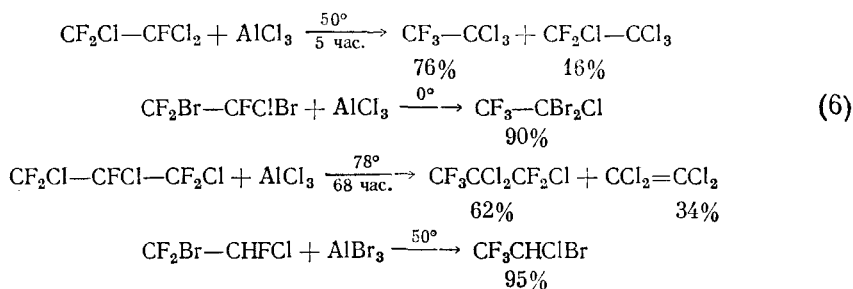
Другая возможная причина заключается в отщеплении галогена от атома углерода, несущего положительный заряд, который увеличивается в результате координации ацилгалогенида с катализатором.

Некоторым аналогом реакции алкилирования по Фриделю — Крафту в алифатическом ряду можно считать присоединение галоидометанов  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}$  и  $\text{CH}_2\text{ClF}$  к фторированным этиленам ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  и т. д.), которое протекает в присутствии  $\text{AlCl}_3$  <sup>148, 150</sup>. В случае хлорпроизводных эта реакция представляет собой присоединение по Принсу <sup>151</sup>. По сравнению с хлороформом <sup>150</sup> и с тетрахлорметаном <sup>149, 152</sup> их монофторпроизводные  $\text{CHCl}_2\text{F}$  и  $\text{CCl}_3\text{F}$  являются существенно более реакционноспособными в последовательности  $\text{CHCl}_2\text{F} > \text{CCl}_3\text{F} > \text{CH}_2\text{ClF}$  <sup>153–155</sup>. Интересной особенностью этого присоединения является то, что в галоидометане реагирует как связь  $\text{C}-\text{Cl}$ , так и связь  $\text{C}-\text{F}$ . Поэтому в результате реакции происходит образование смеси изомеров даже в том случае, когда присоединение происходит к симметричному галоидфторэтилену <sup>154</sup>:



В реакциях фтортрихлорметана  $\text{CFCl}_3$  соотношение активностей связей  $\text{C—F}:\text{C—Cl}$  составляет 70—85:30—15<sup>153–155</sup>, в случае реакции фтордихлорметана  $\text{CHCl}_2\text{F}$  это соотношение равно 90:10<sup>156</sup>.

К реакциям, родственным алкилированию по Фриделю — Крафтсу, можно отнести изомеризацию и диспропорционирование фторированных алканов. Под действием катализаторов Фриделя — Крафтса, особенно  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$ , в высокогалогенированных фторалканах происходит перемещение атомов фтора таким образом, что они занимают максимальное число связей у одних и тех же атомов углерода<sup>159–161</sup>. Поэтому перемещение происходит в сторону концевых атомов углерода, где образуются группы  $\text{CF}_3$ <sup>159–164</sup>.

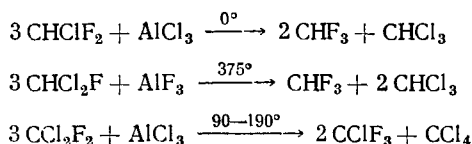


Изомеризацию всегда сопровождают побочные реакции, к которым относится обмен фтора на галоген катализатора и распад углеродной пергалондированной цепи (уравнение 6). Количество побочных продуктов зависит от температуры реакции<sup>159, 160</sup>. Экспериментальные исследования механизма перегруппировки с «меченым»  $\text{AlCl}_3$ <sup>160, 161</sup> указывают на то, что изомеризация проходит по внутримолекулярному механизму и перемещение связей происходит внутри комплекса с катализатором. Из результатов опыта вытекает, что стабильность тригалондиметильных групп по отношению к перегруппировке убывает в ряду  $\text{CF}_3 > \text{CF}_2\text{Cl} > \text{CFCl}_2$ .

Движущей силой перегруппировки является энергия, которая освобождается при накоплении атомов фтора при одном атоме углеро-

да. В этом случае, как было указано (табл. 12), энергия связей C—F увеличивается.

При действии катализаторов изомеризации на фторированные метаны имеет место межмолекулярное перемещение атомов фтора и их сосредотачивание в одной молекуле <sup>165–167</sup>:



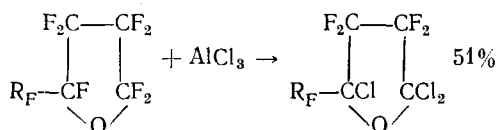
Приведенные реакции диспропорционирования происходят с высокой степенью превращения и имеют синтетическое значение, например, для

ТАБЛИЦА 17

Энергии диссоциации связей (ккал) углерод—галоген в трифторметил- и трихлорметил-галогенидах <sup>106–108, 168</sup>

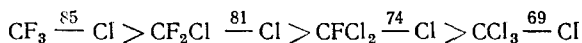
	X=F	X=Cl	X=Br
CF <sub>3</sub> —X	122	85	65
CCl <sub>3</sub> —X	115	69	49

приготовления фтороформа CHF<sub>3</sub> и трифторхлорметана CF<sub>3</sub>Cl. Реакция обмена фтора на галоген катализатора, которая при изомеризациях является побочной реакцией, становится при взаимодействии галогенидов алюминия с некоторыми веществами главным и единственным процессом. Особенно легко происходит обмен фтора в α-положениях по отношению к активирующим группам и связям, как это имеет место в перфторированных алифатических <sup>169</sup> или алициклических эфирах <sup>170, 171</sup> и в пергалогенированных фторацетонах <sup>172</sup>.



#### 4. Связи углерод — галоген \*

В молекулах перфторгалогенированных алканов действие атома фтора проявляется в том, что возрастает энергия связей углерод — галоген, как это заметно, например, при сравнении энергий диссоциации этих связей в трифторметил- и трихлорметилгалогенидах <sup>106–109, 168</sup>. Отчетливо видно снижение энергии C—Cl-связи (ккал/моль) в том направлении, в каком уменьшается содержание фтора в молекуле тетрагалогенидметана <sup>107</sup>:



Одновременно также понижается энергия связей C—F, однако в меньшей степени (см. табл. 12). Из сравнения энергий связей углерод — галоген в перфторалкилгалогенидах с разной величиной перфторалкильных групп следует <sup>106–108, 168</sup>, что в трифторметилгалогенидах CF<sub>3</sub>—X энергия связей углерод — галоген наибольшая и с ростом длины перфторалкильных радикалов постепенно понижается (см. схему 6).

\* Имеются в виду Cl, Br, I.

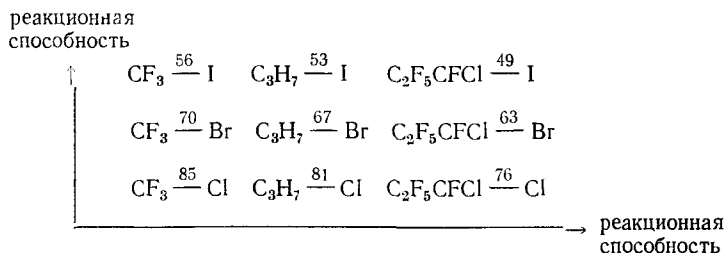
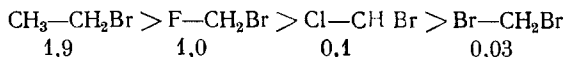


Схема 6

Энергии связей углерод — галоген обратно пропорциональны реакционной способности этих связей в реакциях радикального типа. Было обнаружено<sup>107</sup>, что с уменьшением энергии диссоциации С—Сl-связей в серии галоидметанов понижается их тепловая устойчивость. Аналогично фторированные алкилгалогениды окисляются тем лучше, чем ниже энергия связей углерод — галоген<sup>107</sup> (схема 6).

Нуклеофильный обмен галогенов может быть замедлен или ускорен в зависимости от расположения фторированных связей по отношению к реакционному центру и в зависимости от степени фторирования углеводорода. Изотопный обмен иода не прекращается даже в перфторалкилиодидах, хотя скорость его очень мала (полупериод реакции перфторизопропилиодида  $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$  44 года, трифториодметан почти в два раза более реакционноспособен)<sup>173</sup>. Если происходит замещение в частично галогидированной метильной группе, фтор выступает среди остальных галогенов как активирующий заместитель: например, взаимодействие дигалоидометанов с иодид-ионом (реакция Финкельштейна) протекает со следующими<sup>174</sup> относительными скоростями:



Аналогично нуклеофильный обмен хлора происходит в бензилхлориде медленнее<sup>175</sup>, чем сольволиз  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{FCl}$ . Благоприятное влияние фтора на замещение можно приписать донорному влиянию фтора<sup>175</sup>, тогда как у остальных галогенов сильнее может проявиться дезактивирующий индукционный эффект.

ТАБЛИЦА 18

Влияние геминальной связи С—F на реакционную способность связи С—Cl при сольволизе (50%-ный ацетон); константы скорости  $k$ , энергии активации  $E$  (ккал/моль) и энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  (э. е.)<sup>175</sup>

Вещество	$-\log k$	$E$	$-\Delta S^\ddagger$
$\text{Ph—CH}_2\text{Cl}$	5,57	20,6	22,4
$\text{Ph—CH}_2\text{FCl}$	4,88	20,6	19,25
$\text{Ph—CCl}_2\text{F}$	4,90	22,14	14,62
$\text{Ph—CClF}_2$	6,30	22,1	17,91

ТАБЛИЦА 19

Относительные скорости реакции Финкельштейна  $k_{\text{относ.}}$  фторированных алкилбромидов с иодистым калием (35°); энергия активации  $E$  (ккал/моль) и энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  (э. е.)<sup>175</sup>

Вещество	$k_{\text{относ.}}$	$E$	$\Delta S^\ddagger$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Br}$	4,95	18,2	—12,1
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$	1,00	20,3	—8,4
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$	0,81	19,2	—10,6
$\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{Br}$	0,00078	22,2	—17,3
$\text{C}_3\text{F}_7\text{—CH}_2\text{Br}$	0,000064	23,8	—17,0

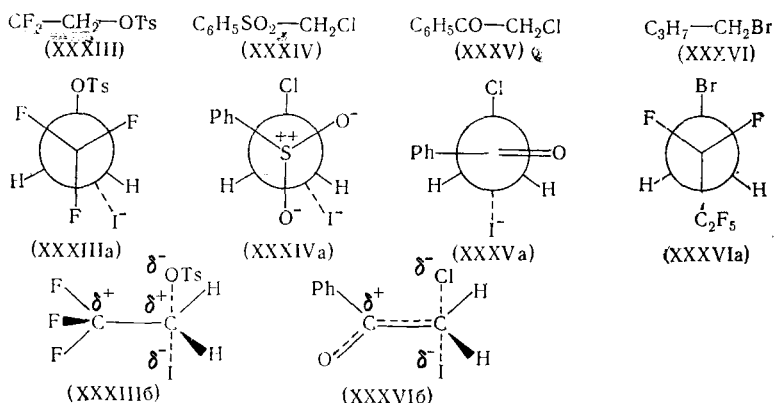
Присутствие фтора в тригалоидометильной группе, наоборот, оказывает неблагоприятное влияние на скорость нуклеофильного замещения. Например, сольволиз хлора в группе  $\text{CF}_2\text{Cl—}$  бензотригалогенида протекает медленнее, чем в группе  $\text{CFCl}_2\text{—}$  (табл. 18). При этом сольволиз веществ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{FCl}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CFCl}_2$  протекает примерно с одинаковой

скоростью <sup>175</sup>. Присутствие фтора в тригалометильной группе снижает ее реакционную способность также при фторировании фтористым бромом  $\text{BrF}_3$ , причем скорость фторирования тригалометильной группы падает в ряду <sup>176</sup>:



Перфторалкильные и частично фторированные группы всегда замедляют реакцию нуклеофильного замещения. Их влияние зависит от удаленности от реакционного центра и с каждым метиленовым мостиком быстро уменьшается. Например, алканы типа  $\text{R}_\text{F}-\text{CH}_2\text{Br}$  реагируют в реакции Финкельштейна <sup>177</sup> примерно в 1000 раз медленнее, чем алканы  $\text{R}_\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ . Тормозящий эффект группы  $\text{C}_3\text{F}_7$  больше, чем группы  $\text{CF}_3$ , что находится в согласии с величиной индукционного эффекта этих групп (см. кислотность кислот, табл. 8).

Интересные выводы дает сравнение влияния различных соседних групп на реакционную способность замещенных алкилгалогенидов и тозилатов (XXXIII—XXXVI) в реакции с иодид-ионом <sup>7</sup> (табл. 20). По от-



ношению к пропильной группе как к стандарту (вещество  $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) ацильные группы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  и  $\text{CH}_3\text{CO}$  значительно ускоряют реакцию, нитрильная группа проявляет небольшое ускоряющее влияние. Сильное тормозящее влияние оказывает фенилсульфонильная группа и максимально сильное влияние — трифторметильная группа.

ТАБЛИЦА 20

Влияние групп на относительную скорость обмена галогенов и тозилатной группы в реакции с иодид-ионом<sup>7</sup>

Вещество	Относит. скорость обмена	Вещество	Относит. скорость обмена
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,00	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,25
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	35,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,02
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	32,0	$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	0,0002
$\text{NC}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,0	$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{OTs}$	0,00007

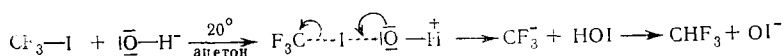
Отсюда очевидно, что влияние групп на скорость замещения нельзя объяснить величиной их индукционного эффекта, который, например, для группы  $\text{CF}_3$  слабее, чем для нитрильной группы ( $\sigma_{\text{ICF}_3} = 0,41$ ;  $\sigma_{\text{ICN}} = 0,59$ ).

Также маловероятно, что электростатическое отталкивание анионов (так называемых «field effect»<sup>13</sup>), как показано на проекционных формулах веществ (XXXIIa—XXXVIa), является основной причиной низкой реакционной способности веществ (XXXIII) и (XXXIV). В действительности, напротив, величина относительного влияния групп  $\text{CF}_3$  и  $\text{C}_3\text{F}_7$  на скорость

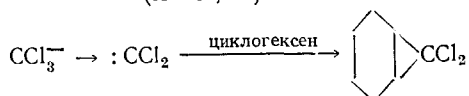
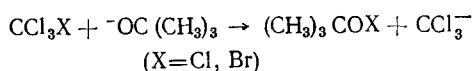
обмена одинакова, расположены ли они вблизи реакционного центра или в отдаленных положениях (табл. 19) <sup>177</sup>.

По сравнению с группой  $C_3F_7$  ускоряющее влияние проявляют богатые электронами группы  $C=O$  и  $C\equiv N$  с достаточно большой поляризуемостью <sup>8</sup>, которые в переходном состоянии реакции замещения (XXXVIб) могут способствовать электронным сдвигам делокализацией заряда <sup>178, 179</sup> лучше, чем группы  $CF_3$  и  $R-SO_2$ .

Сильное электроноакцепторное влияние перфторалкильных групп, атомов фтора и хлора на связи углерод — галоген дает возможность галогенам под влиянием подходящих реагентов отщепляться в виде катионов, т. е. происходит электрофильное замещение галогена. Уже в конце прошлого столетия установлено <sup>180</sup>, что тетрагалометаны  $CX_4$  при нагревании со спиртовой щелочью образуют галоформы  $CHX_3$ . Гораздо позднее эта реакция была применена к перфторалкилиодидам <sup>181</sup>:

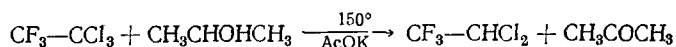


Ход электрофильного замещения удалось доказать <sup>182</sup> обнаружением дигалоидокарбена  $:CX_2$ , который возникает в подходящих условиях при распаде промежуточного карбаниона  $CX_3^-$ :



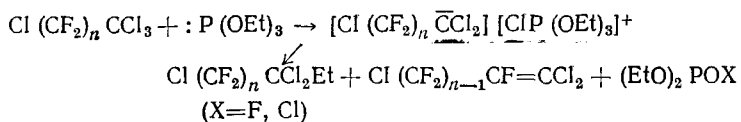
Восстановительное замещение галогена происходит также в полифторированных галоидоалканах при применении гидроокисей <sup>183, 184</sup>, алколятов или ацетатов <sup>184, 185</sup> щелочных металлов. Например, *асим.*-дифтортетрахлорэтан  $CF_2Cl-CCl_3$  образует производное  $CF_2Cl-CHCl_2$ , *сим.*-дифтортетрахлорэтан  $CFCl_2-CFCl_2$  образует смесь продуктов  $CFCl_2-CHFCI$  и олефина  $CFCl=CFCl$ , трифторхлорэтан  $CF_2Cl-CFCl_2$  превращается в производное  $CF_2Cl-CHFCI$  <sup>183, 184</sup>. Побочной реакцией при восстановлении, которое происходит обычно при повышенной температуре, является элиминирование хлористого водорода от гидропроизводных. При этом образуется олефин, который в основной среде может присоединять спирт, так что конечным продуктом реакции, наконец, становится фторированный эфир ( $CF_2Cl-CCl_3$  образует  $RO-CF_2CHCl_2$ ) <sup>183</sup>.

Удобным реагентом для восстановления пергалюидированных этанов оказался изопропиловый спирт в присутствии ацетата калия <sup>185</sup>. Изопропиловый спирт в этой реакции окисляется до ацетона:

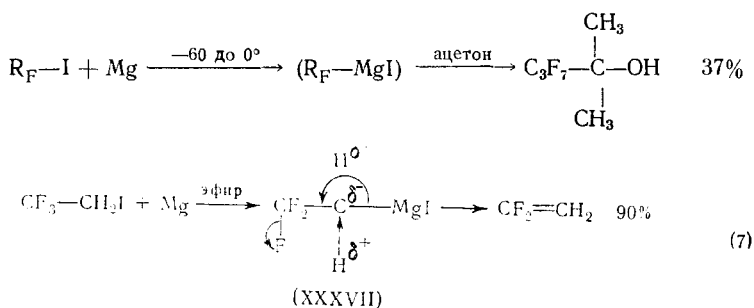


Очень легко происходит электрофильное отщепление брома. Например, дибромпроизводное  $CF_3-CClBr_2$  реагирует с  $Na_2SO_3$ , образуя  $CF_3-CHClBr$  — известное анестезирующее вещество <sup>165</sup>.

Триалкилфосфиты являются реагентами, которые благодаря своей способности легко превращаться в соединения пятиявентного фосфора, могут отщеплять галоген в виде катиона <sup>186</sup>

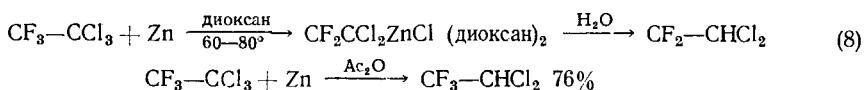


В аналогичной роли при восстановлении тригалометильных групп могут выступать амины<sup>187</sup>. К электрофильному замещению галогенов относится образование металлоорганических соединений<sup>188</sup>. Интересно, что в ряду фтора эти соединения образуются из пергалюидированных алканов. Необходимо соблюдать условие, чтобы по соседству с галюидированным углеродом не находился какой-либо галюген, отличный от фтора, иначе произойдет элиминирование. Довольно легко образуются цинк-органические<sup>189, 190</sup> и магниорганические<sup>190–193</sup> соединения из перфтор-алкилиодидов:



В аналогичных условиях 1,1,1-трифтор-2-иодэтан образует слефин (реакция 7)<sup>194</sup>. В отличие от перфторэтилиодида  $C_2F_5-I$  связи C—H в трифториодэтано обуславливают и облегчают сдвиг электронов со связи углерод—металл по направлению к элиминируемому атому фтора (XXXVI).

Цинкорганические соединения также были приготовлены из пергалюидированных фторхлоралканов, которые содержат нефторированную тригалюидометильную группу<sup>195, 196</sup>:

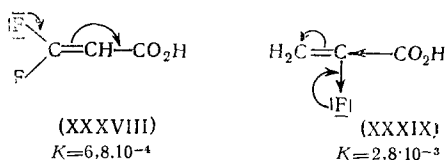


Если реакция протекает в растворителе, который способен предоставить протон, то сразу образуются гидрированные производные (реакция 8).

## II. НЕНАСЫЩЕННЫЕ СВЯЗИ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

### 1. Двойная связь между атомами углерода

Среди заместителей у ненасыщенных связей галюгены до некоторой степени занимают особое положение: как заместители первого рода они стремятся оттолкнуть от себя электроны и при этом оказывают умеренное дезактивирующее влияние на двойную связь или ароматическое ядро<sup>197</sup>. Эти особенности наиболее ярко проявляются у фтора, что следует из его эмпирических констант<sup>24</sup>. Сильный мезомерный эффект фтора ослабляет его индукционный эффект, который действует в обратном направлении гораздо больше, чем у остальных галюгенов. Такое поведение фтора у ненасыщенных связей придает некоторым структурам неожиданные свойства. Одним из примеров является кислотность галюидоакриловых кислот (табл. 21).



Оказалось, что кислотность 3,3-дифторакриловой кислоты (XXXVIII) ниже кислотности 2-фторакриловой кислоты (XXXIX) вследствие влияния эффекта конъюгации атомов фтора в  $\beta$ -положении к карбоксильной группе, тогда как в кислоте (XXXIX) на карбоксил прежде всего действует электроноакцепторное влияние фтора.

ТАБЛИЦА 21

Константы диссоциации  $K$  галоидоакриловых кислот<sup>198</sup> (вода, 25°)

Кислота	$K$	Примечание
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{H}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	a
$\text{CF}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	b
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{H}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	a
$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CO}_2\text{H}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	a

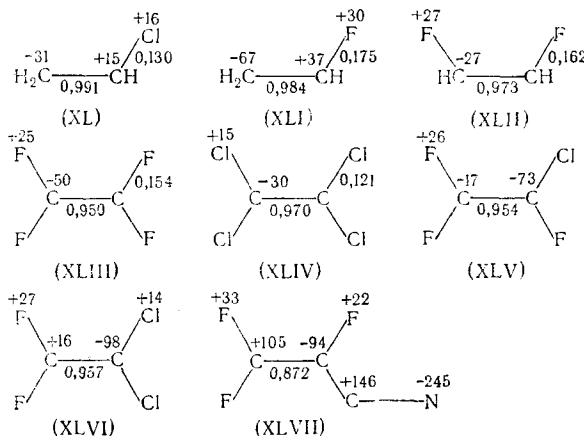
a Термодинамическая константа

b Вычислено на основании pH.

Следствием более сильного эффекта конъюгации фтора по сравнению с хлором является то, что трихлоракриловая кислота проявляет большую кислотность<sup>198, 199</sup>, чем трифторакриловая кислота (таблица 21).

На схеме 7 приведены  $\pi$ -электронные структуры некоторых галоидоэтиленов, рассчитанные<sup>200, 202</sup> простым методом молекулярных орбит<sup>31, 203</sup> Хюккеля (НМО). Из молекулярных диаграмм веществ (XLI—XLVII) видно, что с ростом числа атомов фтора в молекуле снижается порядок  $\pi$ -связи C—C (для этилена 1,000); это означает, что связь ослаблена (аналогичная зависимость наблюдается в ряду хлорированных этиленов<sup>201</sup>). В хлорированных этиленах ослабление  $\pi$ -связи меньше, чем во фторэтиленах с таким же числом атомов галогена, например, в парах (XL) и (XLI) или (XLIII) и (XLIV). Электронная плотность на атомах углерода зависит от числа галогенов и их размещения в молекуле (в схеме 7 приведены вместо плотности эффективные заряды). В симметрично замещенных галоидоэтиленах (XLII, XLIII,

Схема 7  
(заряды на атомах в тысячных долях заряда электрона)



XLIV) на атомах углерода концентрируется избыток электронов, причем самый большой в тетрафторэтилене (XLIII). В несимметричных замещенных фторхлорэтиленах, как трифторхлорэтилен (XLV) и 1,1-дифтордихлорэтилен (XLVI) самая низкая электронная плотность на том атоме

ТАБЛИЦА 22

Теплота реакции присоединения (ккал/моль) к пергалондированным этиленам; общая плотность  $\pi$ -молекулярной орбитали  $P^{108, 200, 204, 209}$  и энергия  $\pi$ -электронов двойной связи  $E_1$  ( $-\beta$  ед.)

Олефин	Присоединение бромистого водорода	Присоединение брома	Присоединение хрома	$P$	$E_1$	Ссылки на литературу
$CF_2=CF_2$	-33,0	-38,5	-57,3	1,566 <sup>a</sup>	0,678 <sup>b</sup>	206, 209
$CF_2=CFCl$	-26,1	-31,6	-48,8	1,537	0,717	207, 209
$CF_2=CCl_2$	-22,1	—	-41,1	1,511	0,757	207, 209
$CCl_2=CCl_2$	—	—	-32,0	1,483	0,827	208
$CH_2=CH_2$	-16,8	-23,8	-41,5	1,100	—	107

<sup>a</sup>  $P$  — сумма всех  $\pi$ -связей в молекуле (например, для  $C_2F_4$ ,  $P = 4 \cdot 0,154 + 0,950 = 1,566$ );

<sup>b</sup> — Энергия последней занятой орбитали — см. <sup>200</sup>.

углерода, который связан с большим числом атомов фтора. При вступлении в конъюгацию атомы фтора приобретают небольшой положительный заряд, причем связь углерод—галоген частично «удваивается». Несмотря на то, что «удвоение» невелико (в связи  $C-F$  15—17%, а  $C-Cl$  11—13%) и что использованный метод расчета представляет несколько завышенные значения, оно бесспорно представляет расширение конъюгированной  $\pi$ -молекулярной системы.

В процессе присоединения также проявляется частичная двоевязность у  $C-X$ , и это отражается на теплотах реакций присоединения<sup>108, 204–209</sup>. Наибольшей теплотой присоединения из пергалондированных этиленов характеризуется тетрафторэтилен (табл. 22) как olefin с наиболее расширенной  $\pi$ -молекулярной орбитой (значение  $P$ , табл. 22). Высокое значение теплоты присоединения тетрафторэтилена согласуется с высокой энергией  $\pi$ -электронной двойной связи  $C-C$  ( $E_1$  в отрицательных значениях  $\beta$ ) и следующей отсюда меньшей стабильностью по

ТАБЛИЦА 23

Энтальпия превращения *цис*-1,2-дигалоидэтиленов в *транс*-изомеры<sup>210, 212</sup>

Олефин	$\Delta H^\circ$ , ккал/моль	$\Delta H^\circ_0$ , ккал/моль
$CHF=CHF$	928	—
$CHCl=CHCl$	480	$445 \pm 20$
$CHBr=CHBr$	130	$-100 \pm 160$
$CHI=CHI$	-1550	$-1700 \pm 1000$

сравнению с остальными галоидэтиленами<sup>200</sup>. Меньшая устойчивость и поэтому большая реакционная способность полифторированных этиленов является следствием того, что атомы с противоположных концов двойной связи «сдавливают» эффектом конъюгации электроны друг против друга. В симметричных структурах именно так концентрируется избыток электронов на соседних атомах углерода (XLII, XLIII). В хлорированных этиленах этот эффект существенно слабее (XLIV).

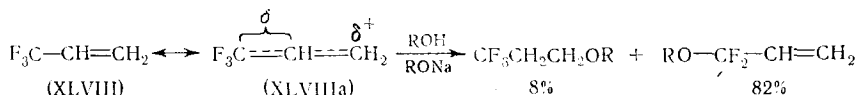
Необычное явление наблюдается у *цис-транс*-изомерных 1,2-дигалоидэтиленов. Известно<sup>211, 212</sup>, что энергия *транс*-изомеров алифатических oleфинов, например *транс*-2-бутена, ниже, чем энергия *цис*-изомеров. В случае дигалоидэтиленов — наоборот. Превращение *цис*-дигалоидэтилена в *транс*-изомер — это еще экзотермическая реакция, у остальных 1,2-дигалоидэтиленов *цис*-изомеры более стабильны, чем *транс*-изомеры, и их стабильность возрастает от дибром- к дифторэтилену<sup>212</sup> (табл. 23). Из квантово-химических расчетов следует<sup>213, 214</sup>, что здесь проявляется дестабилизирующий эффект действия противостоящих ато-



мов галогенов, который в *транс*-изомерах как раз наибольший. Расчеты молекулы 1,2-дихлорэтилена показали<sup>213</sup>, что стабильность *цис*-изомера больше, если молекула не целиком планарна и галогены несколько отклонены ( $\alpha=18^\circ$ ) от плоскости НССН.

В полифторированных олефинах в качестве заместителя часто встречается трифторметильная группа  $\text{CF}_3$ . Полярные константы<sup>23-28</sup>  $\sigma'$ ,  $\sigma^*$  и константа Гамметта  $\sigma_p$  характеризуют группу  $\text{CF}_3$  как заместитель с сильной электрофильностью, а также как заместитель, который так же как и другие электроотрицательные группы ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  и т. д.) в малой степени «вступает» в сопряжение с ароматическим ядром<sup>80, 81, 215-217</sup>.

Необходимо принять во внимание, что в алифатических насыщенных соединениях группа  $\text{CF}_3$  отличается высокой стабильностью, но если она находится при олефиновой связи или при ароматическом ядре, то  $\text{C}-\text{F}$  связи этой группы становятся более лабильными. Как сильный электроотрицательный заместитель группа  $\text{CF}_3$  притягивает  $\pi$ -электроны двойной связи (Ха) и тем самым снижает ее электронную плотность<sup>218</sup>, так что двойная связь в 3,3,3-трифторпропене (X) хотя и плохо, но все-таки способна присоединять нуклеофильные реагенты<sup>219</sup>:



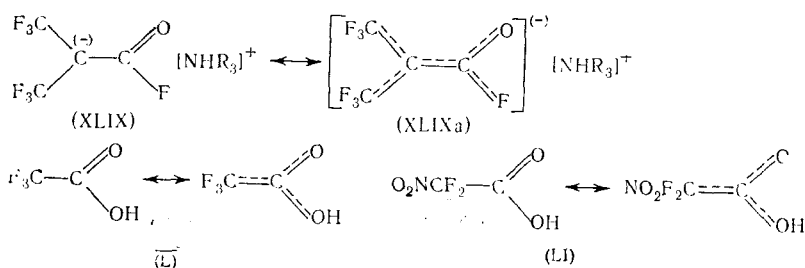
В перфторолефинах группа  $\text{CF}_3$  придает двойным связям высокую нуклеофильную реакционную способность.

Присутствие группы  $\text{CF}_3$  повышает также термодинамическую стабильность фторированных олефинов. Например, в молекуле перфторбутадиена  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$  замена одного атома фтора группой  $\text{CF}_3$  стабилизирует его  $\pi$ -систему на величину 10 ккал/моль<sup>220</sup>. В пиролизических реакциях стабилизирующее влияние группы  $\text{CF}_3$  проявляется в том, что с повышением температуры и давления в реакционной смеси начинают преобладать фторолефины с группами  $\text{CF}_3$ , перфторпропилен и перфторизобутилен<sup>221-223</sup> (табл. 24). Электроотрицательность группы  $\text{CF}_3$  и ее конъюгационные свойства<sup>80, 81, 215-217</sup> делают некоторые неустойчивые структуры очень устойчивыми. Например, фторангидрид гексафторизомасляной кислоты дает с триэтиламиноом соль (XLIX), которая перегоняется в вакууме<sup>82</sup>. Точно так же конъюгационными свойствами  $\text{CF}_3$ -группы объясняется устойчивость трифторуксусной кислоты (L) по сравнению с трихлоруксусной (трифторуксусная кислота не дает галоформной реакции)<sup>82</sup>.

ТАБЛИЦА 24

Продукты пиролиза перфторциклобутана<sup>221</sup>, тефлона<sup>222, 223</sup> и тетрафторэтилена<sup>222</sup>

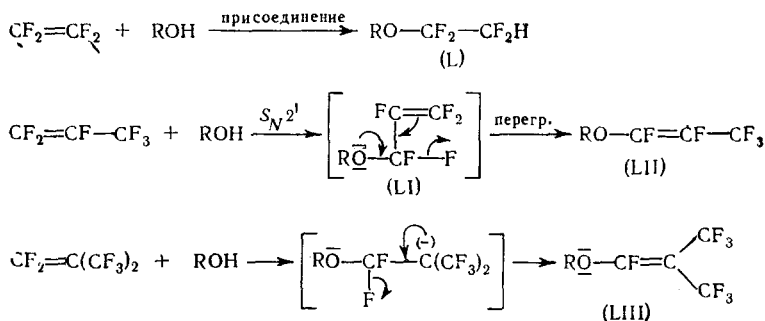
Исходное вещество	Температура, °C	Давление, Торр	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , отн. %	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ , отн. %	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ , отн. %
$\text{CF}_2-\text{CF}_2$	700	атм	—	20	70
$\text{CF}_2-\text{CF}_3$	600	5	97	—	—
$\text{I}(\text{CF}_2\text{C}_2\text{F})_n$	600	760	14	26	60
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	700	атм	—	32	53



По-видимому, по тем же причинам нитродифторуксусная кислота (LI) стабильна по сравнению с нитроуксусной кислотой<sup>82</sup>.

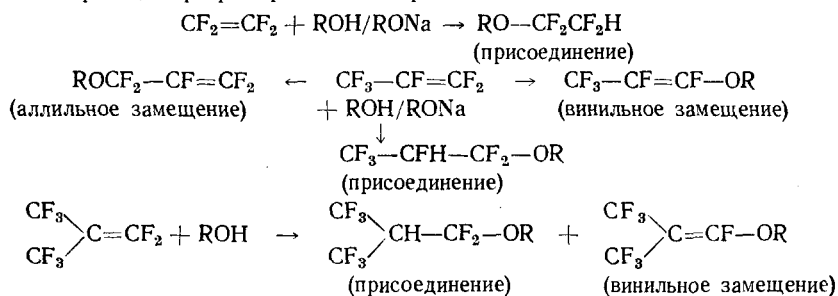
Стремление трифторметильной группы к конъюгации с электронодонорными заместителями у двойной связи (OR, SR, NHR и т. д.) является причиной некоторых нуклеофильных реакций и движущей силой некоторых внутримолекулярных перегруппировок. На схеме 8 показано, как изменяется течение реакции перфторолефинов со спиртами при переходе от тетрафторэтилена через перфторпропилен к перфторизобутилену:

Схема 8



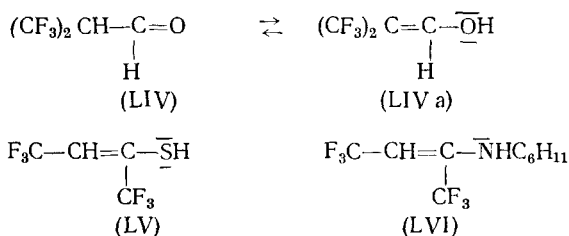
Тетрафторэтилен образует<sup>224</sup> продукт присоединения (L), в случае перфторпропилена наряду с присоединением протекает<sup>225</sup> аллильное замещение  $\text{S}_\text{N}2'$ . Продукт этой реакции (LI), однако, неустойчив и перегруппировывается<sup>227</sup> в вещество (LII), в котором  $\text{CF}_3$ -группа конъюгирована с эфирным кислородом. Перфторизобутилен образует<sup>226</sup> прежде всего продукт «винильного» замещения фтора (LIII), в котором обе группы  $\text{CF}_3$  конъюгированы с алкоксильным кислородом\*. Энергетиче-

\* Схема реакций фторолефинов со спиртами такова:



Продукты реакции перфторпропилена со спиртами образуются по независимым друг от друга путям. Превращение перфтораллилового эфира в перфторпропениловый в условиях реакции не имеет места; о механизме этой изомеризации см.<sup>522</sup> Прим. ред. перев.

ски выгодное взаимодействие  $\text{CF}_3$ -группы со свободными  $p$ -электронами через посредство олефиновой связи является причиной необычной устойчивости енол-, ентиол- и енаминоформ. Например, альдегид (LIV) в полярных растворителях (ацетонитрил, тетрагидрофуран) представляет собой <sup>228</sup> равновесную смесь со своей енольной формой (LIVa), в пиридине или триэтиламине енолизация полная. Аналогично ентиол (LV) представляет собой стабильное вещество <sup>229</sup>, неизменяющееся целый месяц. Никогда не наблюдалось его превращения в тионную форму. Серию необычно стабильных енольных форм дополняет енамин (LVI) <sup>230, 231</sup>:



#### а. Нуклеофильное присоединение по двойной связи

Как уже отмечалось, галогены очень слабо понижают электронную плотность  $\pi$ -связи, поэтому нуклеофильную реакционную способность проявляют только двойные связи, несущие несколько атомов галогена (прежде всего фтора). Моногалогидэтилены с нуклеофильными реагентами не реагируют; дигалогидэтилены, например 1,1-дифторэтилен <sup>232-237</sup>, реагируют иногда в виде исключения; тетрахлорэтилен также не способен к присоединению нуклеофилов из-за относительно малого активирующего влияния атомов хлора <sup>238, 239</sup>. Только фторированные тригалогидэтилены <sup>235, 237, 240-242</sup>  $\text{CF}_2=\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_2=\text{CHCl}$  и 1,1-дифтордихлорэтилен <sup>50, 159</sup> (XLVI) вступают в нуклеофильные реакции присоединения. В отличие от галогенов один сильно электроотрицательный заместитель ( $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{NO}_2$  и т. д.), охарактеризованный константой Гамметта  $\sigma_p > 0,5$ , в достаточной степени активирует двойную связь (акрилаты, акрилнитрил, нитроолефины и т. д.).

Количественным критерием для оценки нуклеофильной реакционной способности является величина порядка  $\pi$ -связи  $\text{C}=\text{C}$ . В табл. 25 в отдельных колонках под жирной чертой приведены замещенные этилены <sup>200-202, 243</sup>, которые вступают в реакцию присоединения с нуклеофильными реагентами. Как следует из табл. 25, двойная связь становится активной по отношению к нуклеофилам, если порядок  $\pi$ -связи становится ниже значения 0,960, т. е. примерно на 4% ниже, чем в этилене. Эта гра-

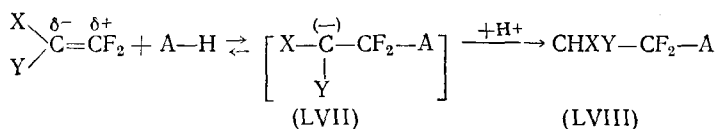
ТАБЛИЦА 25

Порядки  $\pi$ -связей  $\text{C}=\text{C}$   $\rho_{12}$  некоторых галогидоэтиленов <sup>200-202</sup> и цианэтиленов <sup>243</sup>

Олефин	$\rho_{12}$	Олефин	$\rho_{12}$	Олефин	$\rho_{12}$
$\text{HC}=\text{CH}_2$	0,991	$\text{FCIC}=\text{CCl}_2$	0,964	$(\text{CN}) \text{HC}=\text{CH}_2$	0,886
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$	0,982	$\text{F}_2\text{C}=\text{CHF}$	0,958	$(\text{CN})_2 \text{C}=\text{CH}_2$	0,802
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	0,976	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	0,948	$(\text{CN})_2 \text{C}=\text{CH}(\text{CN})$	0,704
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	0,970	$\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	0,957	$(\text{CN})_2 \text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	0,638
$\text{HFC}=\text{CH}_2$	0,982	$\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$	0,954		
$\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$	0,962	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CN}$	0,872		

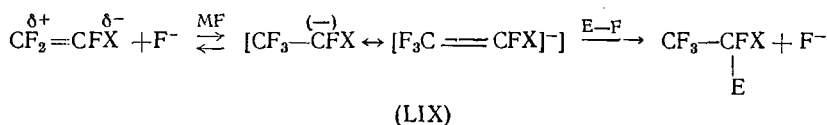
ница относится только к значениям, рассчитанным одинаковым методом, в нашем случае методом НМО<sup>31, 203</sup>.

Направление присоединения нуклеофильного реагента, а также скорость реакции зависят от величины и размещения зарядов на концах двойной связи. Нуклеофильный реагент присоединяется к атому углерода с наименьшей электронной плотностью<sup>50, 150</sup>. Во фторированных олефинах это всегда тот углерод, который связан с наибольшим числом атомов фтора:



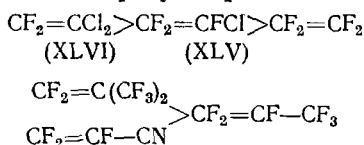
где X=F, CF<sub>3</sub>; Y=H, F, Cl, CF<sub>3</sub>; A—H=RO—H, RS—H, H<sub>2</sub>N—H, RR'N—H, RR'NNH—H, RCONR'—H, RNHO—H, RR'C=NO—H, N<sub>3</sub>—H, F<sup>−</sup> (M<sup>+</sup>), CN—H, NaSO<sub>3</sub>—H и т. д.

С фторолефинами реагирует большинство нуклеофильных реагентов, которые могут также присоединяться к карбонильной группе альдегидов и кетонов<sup>42, 150</sup>. На первой стадии реакции, как правило, образуется промежуточный карбанион (LVII), который либо стабилизируется присоединением протона<sup>50, 150</sup> (LVIII), либо подвергается дальнейшим изменениям<sup>226, 233, 237, 239, 244</sup>. Первоначальный продукт присоединения (LVIII) далее также часто изменяется<sup>224, 238, 245–247</sup> в зависимости от того, насколько устойчива образовавшаяся структура. Перфторолефины также реагируют со слабыми нуклеофильными реагентами, как, например, фторид-ион<sup>242, 248–255</sup>:



где X = F, CF<sub>3</sub>, Cl; M = K, Rb, Cs; E = H, R<sub>F</sub>CO, COF, CO<sub>2</sub> + M<sup>+</sup>, CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> + M<sup>+</sup>, SO<sub>2</sub>F.

Присоединению способствует то, что на первой стадии образуется термодинамически устойчивая трифторметильная группа, которая одновременно стабилизирует отрицательный заряд на соседнем атоме углерода. Разумеется, высшие перфторолефины (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, *i*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) реагируют гораздо легче. Переходные карбанионы типа (LIX) проявляют настолько большое стремление к нейтрализации катионом, что способны высвободить ион карбония или протон, расщепив связь C—F или связь<sup>248</sup> C—H(H—CONH<sub>2</sub>) (табл. 26). Скорость нуклеофильного присоединения прямо пропорциональна асимметрии двойной связи. На основе качественных выходов продуктов присоединения был получен<sup>50, 150</sup> следующий ряд реакционной способности фторолефинов:



В серии пергаллоидированных этиленов тетрафторэтилен менее реакционноспособен, чем трифторхлорэтилен или олефин (XLVI), несмотря на то, что его π-связь более ослаблена, чем в олефинах (XLV) и (XLVI). Трифторметильные группы существенно повышают реакционную способность перфторолефинов по сравнению с тетрафторэтиленом, группа CN в трифторакиронитриле активизирует двойную связь больше, чем

ТАБЛИЦА 26

## Продукты реакций присоединения тетрафторэтилена и трифторхлорэтилена, катализируемых анионом фтора

Олефин	Катализатор	Присоединяемое вещество	Продукт	Ссылки на литературу
$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	$\text{KF}^a$	$\text{HF}$	$\text{CF}_3-\text{CHClF}$	248
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$		$\text{HgF}_2$	$(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{Hg}$	242*
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CsF}$	$\text{COF}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{COF}$	249, 250
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CsF}$	$\text{R}_f\text{COF}$	$\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{CO}-\text{R}_f$	249, 250
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{KF}$	$\text{CO}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{COOK}$	252
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{KF}$	$\text{NOF}$	$\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{NO}$	253**
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CsF}$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$	251

<sup>a</sup> В растворителях, которые являются источниками протона (дормамид, ацетонитрил).

\* В цитируемой работе <sup>242</sup> речь идет о присоединении фторида ртути к фторпроизводным этилена в среде трифторида мышьяка. Хотя механизм реакции автор не обсуждает, сопоставление с результатами последующих публикаций не оставляет сомнений в том, что, в противоположность мнению автора обзора, эта реакция относится к типу электрофильного присоединения (Прим. ред. перев.)<sup>\*</sup>.

\*\* Присоединение фтористого нитрозила к фторпроизводным этилена катализируется трехфтористым бором и представляет собой, следовательно, процесс электрофильного присоединения; к перфторпропилену же и к другим высшим перфторолефинам фтористый нитрозил присоединяется по нуклеофильному типу. В присутствии фторидов щелочных металлов <sup>253</sup>. (Прим. ред. перев.)<sup>\*</sup>.

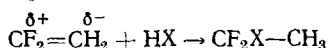
группа  $\text{CF}_3$  в перфторпропилене. Если принять во внимание электронную структуру фтор-ионов <sup>200, 201</sup>, то асимметрию двойной связи можно выразить в виде разделения зарядов на олефиновых атомах углерода. Для  $\text{C}_2\text{F}_4$  разделение равно нулю, для  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  составляет 56, для  $\text{CF}_2=\text{CCl}_4$  114 и для  $\text{CF}_2=\text{CFCN}$  199. Экспериментальный ряд реакционной способности показывает, что эти «теоретические» значения можно считать определенным критерием относительной реакционной способности фторолефинов в нуклеофильных реакциях <sup>200</sup>.

## б. Реакция электрофильного присоединения

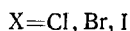
Фторированные олефины в результате снижения электронной плотности  $\pi$ -связи по сравнению с негалогенированными олефинами, проявляют незначительное сродство к электрофильным реагентам <sup>50, 150, 256</sup>. По этой причине более слабые электрофильные реагенты не реагируют с фторолефинами или реагируют в присутствии наиболее эффективных катализаторов. Затрудненность реакцией электрофильного присоединения приводит к тому, что фторолефины часто реагируют по типу нуклеофильного присоединения с такими реагентами, которые обычно рассматриваются как электрофильные\*. Присоединение галоидоводородов к

\* Эта концепция «обращения механизма присоединения в ряду фторолефинов» (или «электронной амфотерности фторолефинов») выдвинута и развита в ряде работ. В уже цитированной ранее работе <sup>253</sup> показано, как происходит обращение механизма и присоединения к фторолефинам фтористого нитрозила. В обзорах <sup>256-258</sup> рассмотрены также примеры обращения механизма для реакций гидрогалогенирования, галоидирования, алкилирования, ацилирования фторолефинов. Недавно обращение механизма продемонстрировано также для меркурирования фторолефинов. Присоединение фторной ртути к фторолефинам в трифториде мышьяка <sup>242</sup> или в безводном фтористом водороде <sup>259-264</sup> представляет собой типичный процесс электрофильного присоединения. С другой стороны, высшие фторолефины очень легко присоединяют соли ртути по нуклеофильному типу в присутствии фторидов щелочных металлов в полярных апротонных органических растворителях, причем промежуточными частицами являются перфторкарбанионы <sup>265</sup>. Прим. ред. перев.

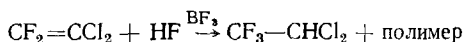
1,1-дифторэтилену <sup>218, 266</sup> протекает еще легко:



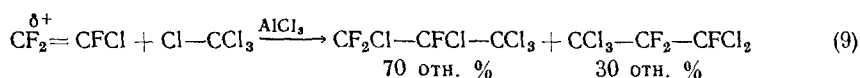
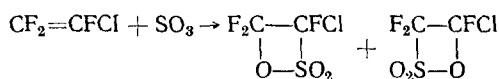
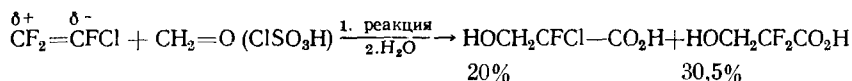
где



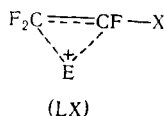
В тех же условиях фторированные тригалогидоэтилены <sup>230, 267</sup> и тетрагалогидоэтилены <sup>268</sup> ( $\text{CF}_2=\text{CHF}$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ,  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) уже не реагируют по ионному механизму даже с бромистым водородом. В присутствии активных катализаторов, какими бывают обычно кислоты Льюиса ( $\text{BX}_3$ ,  $\text{AlX}_3$  и т. д.) присоединение происходит, присоединяется даже фтористый водород <sup>269</sup>:



Особенность электрофильного присоединения состоит в том, что в отличие от абсолютной специфичности нуклеофильного присоединения электрофильный реагент присоединяется к обоим концам двойной связи и иногда даже против направления электростатического притяжения <sup>270</sup>. Было обнаружено двойственное направление реакции формальдегида <sup>270</sup> с трифторхлорэтиленом, трехокиси серы <sup>271, 272</sup> с тем же олефином, а также при нитрофторировании трифторхлорэтилена <sup>273</sup> и при реакции галогидометанов с пергалогидированными фторэтиленами <sup>151, 152, 274, 275</sup>.



Неспецифичность реакций присоединения некоторые авторы приписывают <sup>270, 276</sup> стерическому влиянию атомов хлора, которые всегда связаны с атомом углерода, имеющим избыток электронов (в реакциях нуклеофильного присоединения атом углерода с относительным недостатком электронов одновременно менее затруднен пространственно). Теперь необходимо ответить на вопрос, почему только некоторые электрофильные реагенты реагируют неспецифически. Вероятно, это неспецифическое присоединение протекает через стадию образования неклассического иона (LX), как и при электрофильном присоединении к негалогидированным олефинам <sup>211, 277, 278</sup> (за исключением присоединения диборана <sup>279, 280</sup>).

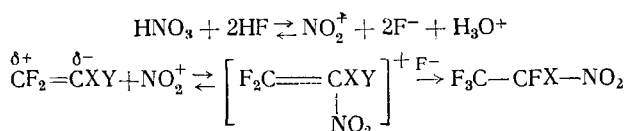


Нейтрализация иона (LX) в реакции с нуклеофильной частицей может произойти на обоих атомах углерода двойной связи с образованием двух изомерных продуктов. Интересно отметить, что не во всех реакциях электрофильного присоединения скорость падает с ростом числа атомов фтора у двойной связи. Эта тенденция пока наблюдалась <sup>200</sup> на серии пергалогидированных этиленов в реакции с фторхлорметанами <sup>152, 154, 157</sup>.

<sup>275, 276</sup>, катализированной хлористым алюминием (уравнение 9). Для этой реакции был найден следующий ряд реакционной способности:

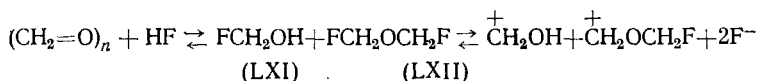


Фторированные олефины устойчивы по отношению к ионной, особенно катионной полимеризации и поэтому электрофильные реакции с ними можно проводить в среде безводного фтористого водорода. Следует обратить внимание на так называемое «нитрофторирование» и реакцию с формальдегидом. Нитрофторирование <sup>281–283</sup> осуществляется действием смеси азотной кислоты и безводного фтористого водорода (в этом случае в растворе образуется достаточно высокая концентрация ионов нитрония):



где X, Y=H, Cl, F, CF<sub>3</sub>.

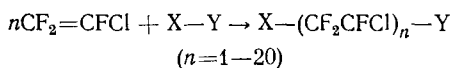
В смеси формальдегида и безводного фтористого водорода наступает равновесие <sup>284</sup> между исходным веществом, фторметанолом (LXI) и бис-фторметилловым эфиром (LXII), которые сами являются источниками электрофильных реагентов:



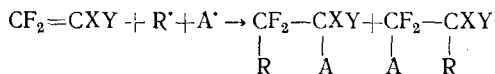
Указанные реагенты образуют с фторолефинами CF<sub>2</sub>=CXY в зависимости от условий реакции <sup>284–287</sup> замещенные эфиры CF<sub>3</sub>CXY—CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>—CXYCF<sub>3</sub> или спирты CF<sub>3</sub>—CXY—CH<sub>2</sub>OH.

### в. Радикальные реакции присоединения

Присоединение радикалов к фторолефинам отличается двумя характерными чертами. Во-первых, это образование наряду с аддуктом 1:1, также и теломеров <sup>288</sup>



Другой особенностью является двойственная ориентация присоединения, в результате чего получаются изомеры:



Опыт показывает, что относительную реакционную способность фторолефинов на этот раз нельзя определить только на основе электронной структуры двойной связи. Изучение радикального присоединения к *p*-замещенным стиrolам <sup>289</sup> показало, что электроотрицательные заместители понижают реакционную способность двойной связи по отношению к радикалам. В соответствии с этим радикальное присоединение бромистого водорода к пропилену <sup>290</sup> протекает быстрее, чем к его трифторпроиз-

водному  $\text{CF}_3\text{—CH=CH}_2$ ; энергия активации радикального присоединения  $\text{CCl}_3\text{—Br}$  повышается в ряду от этилена к тетрафторэтилену с увеличением числа атомов галогена в молекуле<sup>293</sup>. Квантовохимический критерий реакционной способности в реакциях радикального присоединения, способность к радикальной суперделокализации<sup>203, 291</sup>  $\bar{S}_r$ , предсказывает в ряду фторированных этиленов возрастающую реакционную

ТАБЛИЦА 27

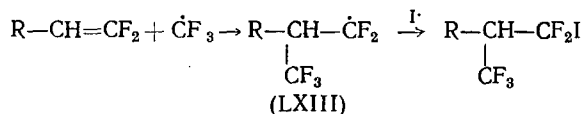
Средняя<sup>a</sup> радикальная суперделокализация  $\bar{S}_r$  для фторэтиленов<sup>201</sup>

Олефин	$\bar{S}_r$	Олефин	$\bar{S}_r$
$\text{CHF=CH}_2$	0,916	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	0,943
$\text{CF}_2=\text{CH}_2$	0,931	$\text{CFCl=CCl}_2$	0,955
$\text{CHF=CHF}$	0,938	$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$	0,968
$\text{CF}_2=\text{CHF}$	0,966	$\text{CFCl=CFCl}$	0,971
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	1,012	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	0,987

<sup>a</sup> Среднее значение для обоих атомов углерода.

$>\text{CF}_2=\text{CF}_2>\text{CF}_2=\text{CFCl}$ ; изменение энергии активации присоединения  $\text{CCl}_3\text{—Br}$  имеет обратную тенденцию в серии этилен — тетрафторэтилен<sup>293</sup>.

На ориентацию радикального присоединения к фторолефинам влияет ряд факторов: стерическая стабильность промежуточно образующегося радикала (XXX), электроотрицательность атакующего радикала, полярность двойной связи и среда. Присоединение радикала X к нефторированным олефинам типа  $\text{R—CH=CH}_2$  происходит<sup>288</sup> к  $\alpha$ -углеродному атому в соответствии с наилучшими стерическими условиями, полярностью двойной связи и в соответствии с большей стабильностью наиболее алкилированного промежуточного радикала  $\text{R—CH—CH}_2\text{X}$ . Только тогда, когда на обоих концах двойной связи находятся сравнимые заместители, как например, в замещенных стибенах<sup>294</sup>  $\text{X—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ , радикальное присоединение происходит неоднозначно. Радикальное присоединение к асимметрическим фторолефинам часто образует смеси изомерных продуктов. В ранних работах, когда лабораторная техника была несовершенной, направление присоединения считалось специфичным, однако современные исследования показывают, что это не так. Тогда удивительным казалось наблюдение<sup>295, 296</sup>, что радикальное присоединение тригалометанов к фторированным пропенам протекает вопреки стерическим факторам, в то время как бромистый водород присоединялся «нормально»:

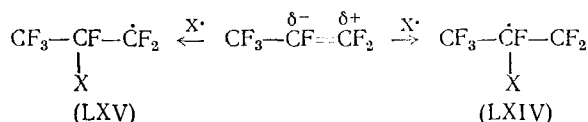


где  $\text{R}=\text{CF}_3, \text{CH}_3$ .

Было сделано неубедительное заключение о большей стабильности первичного радикала (LXIII) по сравнению с радикалом  $\text{R—CH—CF}_2\text{—CF}_3$ . Аналогично было объяснено<sup>267, 297</sup> присоединение радикалов  $\dot{\text{CF}}_3(\text{CF}_3\text{I})$  и  $\text{Br}(\text{HBr})$  к олефинам  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ .



Присоединение радикалов к перфторпропилену протекает в разных направлениях <sup>288, 298-302</sup> и образуется смесь изомеров (табл. 28), однако среди них всегда преобладает изомер, который образовался при присоединении радикала в соответствии со стерическими требованиями и стабильностью радикала <sup>288, 303</sup>.



Направление поляризации двойной связи олефина не оказывает решающего влияния на ориентацию: в олефинах типа  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , где группы  $\text{R}=\text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CO}_2\text{Me}$  поляризуют двойную связь в разных направлениях, радикальное присоединение начинается всегда на концевом атоме углерода. Однако в случае высокофторированных олефинов, например перфторпропилена, вероятно, этот фактор может оказывать влияние на ориентацию, сравнимое с влиянием стабильности промежуточного радикала.

ТАБЛИЦА 28

Выходы неспецифического радикального присоединения к перфторпропилену

$\text{X}-\text{Y}^a$	$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{CF}-\text{CF}_2 \\   \quad   \\ \text{Y} \quad \text{X} \\ \text{отн. \%} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{CF}-\text{CF}_2 \\   \quad   \\ \text{X} \quad \text{Y} \\ \text{отн. \%} \end{array}$	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\text{S}-\text{H}$	91	9	298
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S}-\text{H}$	70	30	298
$\text{CF}_3\text{S}-\text{H}$	45	55	298
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{H}$	96	4	288
$\text{Me}_2\text{HSi}-\text{H}$	95	5	288
$\text{MeH}_2\text{Si}-\text{H}$	76	24	288
$\text{H}_3\text{Si}-\text{H}$	60	40	288
$\text{H}_2\text{P}-\text{H}$	66	34	299
$\text{CF}_3-\text{I}$	80	20	288
$\text{Cl}-\text{SF}_5$	50	50	300
$\text{Cl}-\text{SCF}_3$	63	37	301
$\text{BrH}$	62	38	302

<sup>a</sup> Реакции индуцируются радикалом  $\text{X}^\bullet$ .

При изучении присоединения тиолов к перфторпропилену было найдено <sup>298</sup>, что количество изомера (LXY) увеличивается по мере того, как повышается электрофильность радикала  $\text{X}^\bullet$ , т. е. в ряду  $\text{CH}_3\text{S}^\bullet < \text{CF}_3\text{CH}_2\text{S}^\bullet < \text{CF}_3\text{S}^\bullet$  (табл. 28). Аналогичная зависимость наблюдалась <sup>288</sup> при присоединении силанов, электрофильность которых увеличивается в ряду:  $\text{Me}_3\text{Si}^\bullet < \text{Me}_2\text{SiH}^\bullet < \text{MeH}_2\text{Si}^\bullet < \text{H}_3\text{Si}^\bullet$  (табл. 28). Двойственная ориентация наблюдалась также при радикальном присоединении к трифторэтилену <sup>298, 304</sup>, тогда как присоединение к олефинам  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  и  $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$  при тех же условиях происходило специфично.

На основе корреляции скорости присоединения радикала  $\text{CCl}_3^\bullet$  с квантово-химическими величинами для серии фторэтиленов было найдено <sup>305</sup>, что ориентация присоединения определяется относительной прочностью новой связи, которая образуется при присоединении радикала. Для опре-

деления ориентации присоединения галоидоалкильных радикалов существует правило<sup>288, 306</sup>, которое вытекает из электроотрицательностей Полинга и атомных рефракций.

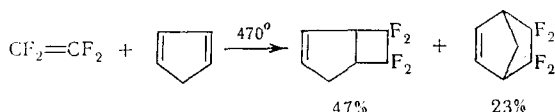
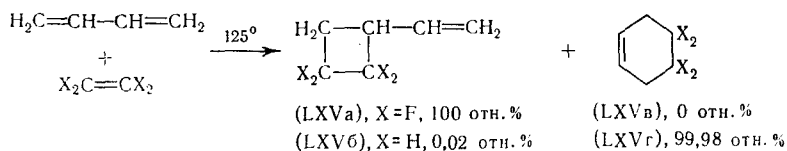
### г. Реакции присоединения с образованием циклов

Фторолефины проявляют характерные свойства в полицентровых реакциях: в отличие от нефторированных олефинов легко димеризуются<sup>307, 308</sup> или реагируют с другими олефиновыми соединениями<sup>308, 309</sup> с образованием циклобутанов. Аналогично реагируют фторолефины с карбонильной и нитрозо- или имино-группой фторированных соединений:



где  $\text{XY}=\text{Hal}, \text{CF}_3, \text{H}, \text{CN}$ ;  $\text{A}=\text{B}=\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{N}, \text{N}=\text{O}, \text{C}=\text{C}$

Соединения с «нефторированной» олефиновой связью димеризуются с образованием циклов или дают продукты 1,2-циклоприсоединения только в исключительных случаях<sup>307, 310, 311</sup>. Это свойство фторолефинов особенно проявляется в реакциях с диенами. Например, тетрафторэтилен образует с бутадиеном фторированный винилциклобутан (LXVa)<sup>309</sup>, а в результате реакции тетрафторэтилена с таким реакционноспособным диеном как циклопентадиен преобладает продукт 1,2-циклоприсоединения<sup>312, 313</sup>.

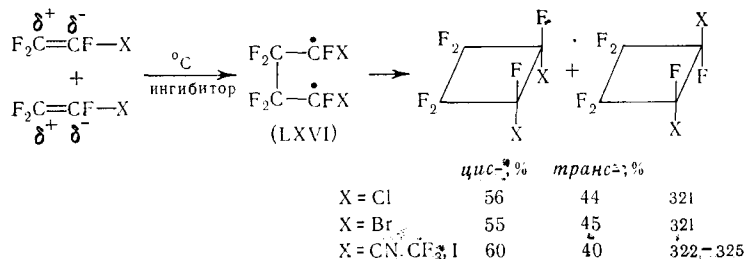


В то же время этилен образует с бутадиеном (175°) лишь 0,02% винилциклобутана (LXVб)<sup>313</sup>, продукта 1,2-циклоприсоединения, остальное (LXVв) является продуктом диенового присоединения (1,4-циклоприсоединения).

До сих пор не выяснены теоретические причины способности фторолефинов к реакциям 1,2-циклоприсоединения. Физико-химические данные дают хотя бы возможность сравнить 1,2-циклоприсоединение и диеновое присоединение с точки зрения термодинамики. Например, винилтетрафторциклобутан (LXVa), образующийся в результате 1,2-циклоприсоединения, термодинамически неустойчив по сравнению с изомерным циклогексеном (LXVг), продуктом 1,4-циклоприсоединения, однако перегруппировка вещества (LXVa) в изомер (LXVг) происходит<sup>315</sup> при температурах гораздо более высоких, чем само 1,2-циклоприсоединение. Теплота реакции тетрафторэтилена с бутадиеном составляет ~50 ккал/моль<sup>316</sup>, тогда как для аналогичной реакции этилена было вычислено значение 16 ккал/моль. Значения теплот реакций свидетельствуют о высоком содержании энергии двойной связи в тетрафторэтилене по сравнению с другими фторолефинами<sup>307</sup>, как и следовало из квантово-химических

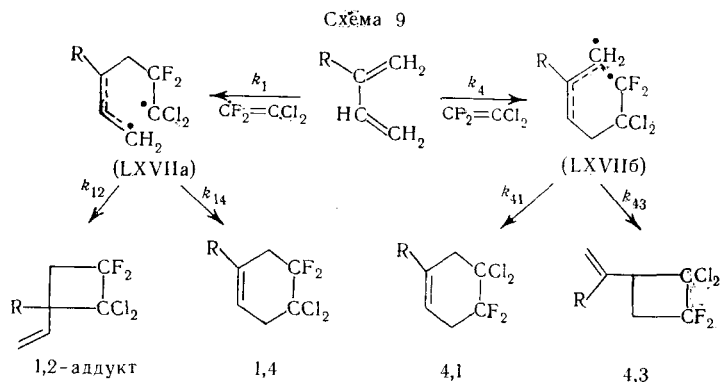
расчетов<sup>200</sup>. Вероятно, по этим причинам тетрафторэтилен является самым реакционноспособным в серии пергалондированных и полифторированных олефинов: его циклодимеризация происходит почти в пять раз быстрее, чем циклодимеризация трифторхлорэтилена<sup>317</sup>. Способность фторированной двойной связи к реакциям 1,2-циклоприсоединения была наглядно продемонстрирована на реакциях бутадиена с серией фторэтиленов<sup>315</sup> (табл. 29). Скорость 1,2-циклоприсоединения с увеличением числа атомов фтора в молекуле возрастает максимально в  $10^7$  раз, тогда как скорость диенового присоединения (1,4-циклоприсоединение) лишь примерно в 100 раз. При изучении реакций циклоприсоединения стирола с трифторвинильными производными следующий ряд реакционной способности дал возможность получить представление о влиянии заместителей на реакционную способность фторированной двойной связи в реакции 1,2-циклоприсоединения<sup>318</sup>:  $\text{CF}_2=\text{CFCl} > \text{CF}_2=\text{CF}-\text{CN} > \text{CF}_2=\text{CFBr} > \text{CF}_2=\text{CFI} \gg \text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3 \simeq \text{CF}_2=\text{CFH}$ .

Фторолефины, которые реагируют с двойными связями по схеме 1,2-циклоприсоединения, способны к циклодимеризации<sup>319-324</sup>, которая происходит по типу «голова к голове» и, кроме того, нестереоспецифична, так что в случае асимметрических фторолефинов образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров:

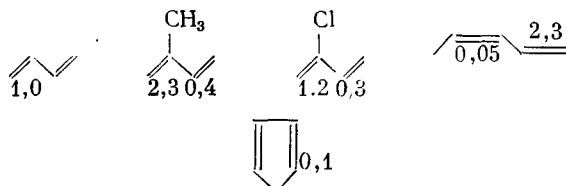


(в случае мало реакционноспособных фторолефинов, как например,  $\text{CF}_2=\text{CHF}$  и  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$  иногда происходит присоединение по типу «голова к хвосту»<sup>517-519</sup>). Поляризация двойных связей не оказывает влияния на димеризацию олефинов, что исключает ионный механизм 1,2-циклоприсоединения. Нестереоспецифичность 1,2-циклоприсоединения или циклодимеризации исключает возможность реакции по циклическому («concerted») механизму, такому, как диеновое присоединение (1,4-циклоприсоединение), которое характеризуется высокой специфичностью<sup>310, 326-330</sup>. Далее отметим, что 1,2-циклоприсоединение необходимо проводить в присутствии ингибиторов радикальной полимеризации, которую фторированные олефины легко претерпевают. Все эти факты позволили сделать вывод, что 1,2-циклоприсоединение протекает по двухступенчатому радикальному механизму. На первой ступени возникает бирадикал типа (LXVI), в котором может происходить вращение заместителей X и F вокруг связи C<sup>1</sup>—C<sup>2</sup>, соотв. C<sup>3</sup>—C<sup>4</sup>. Этим подавляется специфичность присоединения. Соединение олефинов на первой ступени реакции происходит так, что образуется радикал на атоме углерода, который связан с наименьшим числом атомов фтора, т. е. самый стабильный радикал.

Влияние структуры диена на течение реакций циклоприсоединения было изучено на примере реакции 1,1-дифтордихлорэтилена (ДДЭТ) с различными диенами<sup>315, 331–339</sup>. Присоединение ДДЭТ к замещенному диену происходит таким образом, что образуется стабильный переходный бирадикал. Например, промежуточный продукт (LXVIIa) (схема 9) ста-



билизован заместителем R в «аллильном положении» в отличие от би-радикала (LXVIIb), для структуры которого невозможна аллильная стабилизация. В продукте реакции преобладают циклоаддукты, которые образовались из наиболее стабилизированного переходного бирадикала. На основании выходов изомерных циклоаддуктов была вычислена<sup>333</sup> относительная реакционная способность двойных связей диенов (по отношению к бутadiену):

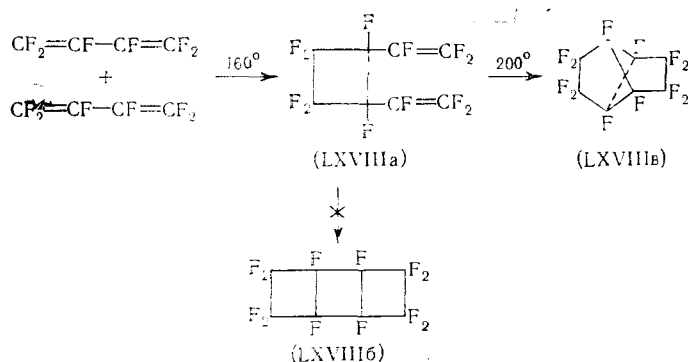


Изучение реакции замещенных диенов с ДДЭТ дало возможность найти границы между областью 1,2- и 1,4-циклоприсоединения с точки зрения структуры диена. Оказалось, что с увеличением объема заместителя R при втором атоме углерода диена возрастает доля 1,4-циклоаддукта. Например, у изопрена<sup>335</sup> ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) в реакции с ДДЭТ эта доля составляет 1,6 отн.%, в случае 2-трет-бутилбутadiена<sup>335</sup> уже 45 отн.%. Поскольку речь идет о «диеновых» аддуктах, можно предположить, что в этих случаях 1,4-аддукты образуются по «бирадикальному» механизму.

Объем заместителя заставляет диен принять *цис*-конформацию, которая способствует<sup>335–337</sup> возникновению диеновых аддуктов 1,4 и 4,1. Преимущество *цис*-конформации станет более явным, если сравнить соотношения 1,2- и 1,4-циклоприсоединения для фиксированных *цис*-диенов<sup>337</sup> (табл. 30). Однако и здесь может преобладать 1,2-циклоприсоединение, как видно на примере 1,2-бис(метил)-циклобутана и 1,3-циклогексадиена (табл. 30). Это расхождение, по-видимому, обусловлено тем, что концы двойных связей более удалены друг от друга, чем, например, в цикlopentadiене<sup>337</sup>. Это один из важных факторов при конденсации Дильса — Альдера.

Интересным образом происходит димеризация перфторбутadiена<sup>341, 346</sup>. На первой ступени реакции образуется продукт 1,2-циклоприсоедине-

ния «голова к голове» (LXVIIIa). При повышенной температуре образуют цикл остающиеся две двойные связи:



Продукту полной циклодимеризации перфторбутадиена ранее была ошибочно приписана структура (LXVIIIб) с тремя конденсированными циклобутановыми кольцами<sup>307, 340</sup>. На самом деле, как показали рентгеноструктурные исследования, он имеет строение (LXVIIIб)<sup>341</sup>.

ТАБЛИЦА 30

Реакция циклоприсоединения  
1,1-дифтордихлорэтилена<sup>337</sup> (ДДЭТ)  
к жестким *цис*-диенам при 80°

Диен	1,2-Циклоприсоединение, отн. %	1,4-Циклоприсоединение, отн. %	Отношение циклоприсоединения 1,2:1,4
	99	1	99
	70	30	2,3
	44	56	0,8
	16	84	0,19
	94	6	15,7

#### д. Комплексы с соединениями металлов

Как известно, соединения переходных металлов способны давать комплексы с олефиновыми лигандами, устойчивость которых определяется характером связей между атомом металла и лигандом: фторолефины часто образуют более прочные комплексы, чем нефторированные олефины (см. 340–343). Можно выделить четыре типа реакций фторолефинов с соединениями переходных металлов:

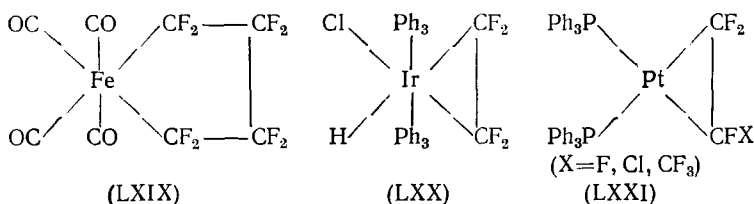
а) реакция с образованием  $\sigma$ -связей (LXIX—LXXI);

б) образование комплексов с образованием  $\pi$ -связей (LXXII, LXXIII);

в) присоединение металлоорганических соединений к фторолефинам;

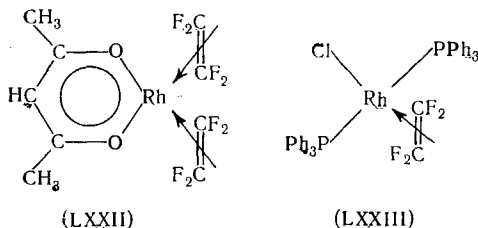
г) винильное замещение атома фтора металлами.

Первое соединение с  $\sigma$ -связями между олефином и металлом было получено реакцией пентакарбонила железа с двумя молекулами тетрафторэтилена<sup>345</sup>. Здесь происходит соединение двух молекул фторолефина с атомом металла в пятичленный цикл.

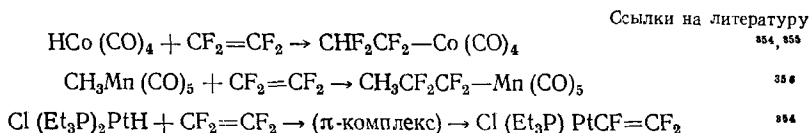


Подобным образом реагируют с фторолефинами карбонилы других переходных металлов <sup>346–348</sup>. Другие соединения переходных металлов, например, иридия <sup>349, 350</sup> (LXX) и платины <sup>351</sup> (LXXI) образуют с фторолефинами производные, содержащие трехчленный цикл с  $\sigma$ -связями. Указанные вещества, как правило, являются стабильными.

Гораздо меньшей, хотя относительно достаточной, стабильностью отличаются  $\pi$ -комплексы фторолефинов с соединениями переходных металлов. Обычно эти соединения можно получить заменой нефторированного лиганда фторолефином, например, при получении комплекса (LXXII) реакцией 2,4-пентадионат-бис(этилен) родия с тетрафторэтиленом <sup>352</sup>. Связь фторолефина в комплексе гораздо прочнее, чем связь олефинового углеводорода. Например, в комплексах (LXXIII) этилен на месте тетрафторэтилена легко замещается <sup>352</sup> на амины, нитрилы и т. д., тогда как связь металла с фторолефинами этими реагентами не разрушается. Устойчивые  $\pi$ -комплексы с фторолефинами образуют рутений <sup>353</sup>, никель <sup>349</sup> и другие металлы <sup>342</sup>.



Некоторые гидриды и алкилпроизводные переходных металлов в реакциях с фторолефинами ведут себя как нуклеофильные реагенты и присоединяются по двойной связи, например гидриды кобальта <sup>354–356</sup>, платины <sup>354</sup> или марганца <sup>355</sup> и алкилпроизводные марганца <sup>356</sup>:

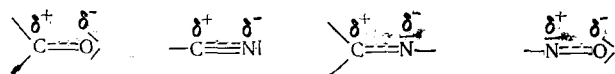


Присоединение металлоорганических соединений переходных металлов к нефторированным олефинам бывает обычно обратимым, и олефин можно снова выделить. В реакциях с фторолефинами иногда происходит необратимое замещение винильного атома фтора с образованием связи углерод — металл <sup>348, 354, 357</sup>.

## 2. Карбонильная группа и ее аналоги ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , $\text{C}=\text{N}$ , $\text{N}=\text{O}$ )

Карбонильная, нитрильная, имино- и нитрозо-группы состоят из атомов с различной электроотрицательностью и поэтому, в отличие от  $\text{C}=\text{C}$ -связи, поляризованы в одном направлении. Заместители, связанные с этими группами, влияют на их поляризацию лишь частично, основное же

направление поляризации не зависит от влияния заместителей, так что на атомах с меньшей электроотрицательностью<sup>358–360</sup> всегда меньшая электронная плотность:

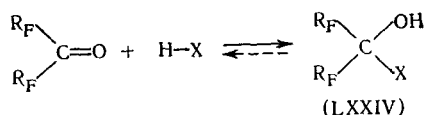


Под влиянием электроотрицательности одного из атомов у этих кратных связей происходит понижение электронной плотности  $\pi$ -связи, и поэтому указанные группы приобретают сродство к нуклеофильным реагентам. Фторированные алкильные группы, которые связаны с атомом углерода карбонильной, нитрильной и соответственно иминной группы, уменьшают электронную плотность на атоме углерода, существенно повышая нуклеофильную реакционную способность этих групп. Кроме положительного влияния на нуклеофильную реакционную способность, перфторалкильные группы стабилизируют геминальные продукты присоединения

типа  $\text{HO}-\text{C}(\text{R}_\text{F})_2-\text{NHR}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{R}_\text{F})_2-\text{NHR}$  и т. п., которые обычно неустойчивы и не могут быть выделены.

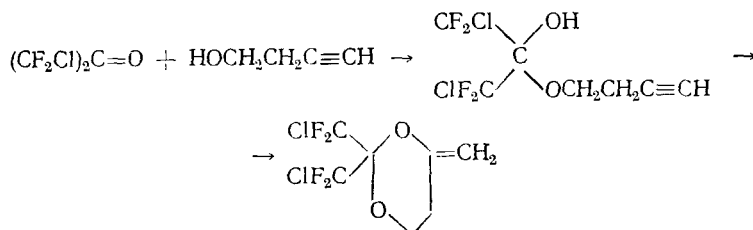
#### а. Нуклеофильное присоединение

Нуклеофильное присоединение к гетерогенным ненасыщенным связям во фторированных соединениях по сравнению с нефторированными аналогами происходит очень легко. Присоединение к карбонильной группе<sup>361–363</sup> фторированных альдегидов и кетонов приводит к гидроксильным производным типа (LXXIV):



где  $\text{X}=\text{OR}$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NHCOR}$ ,  $\text{NHNHR}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{R}_\text{F}\text{CH}_3$ <sup>364</sup>,  $\text{AsH}_2$ <sup>364</sup>,  $\text{R}=\text{H}$ , алкил, арил.

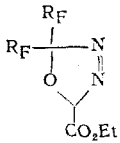
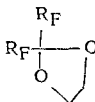
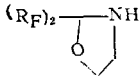
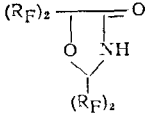
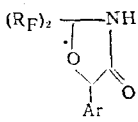
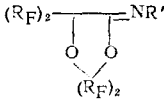
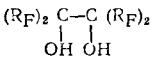
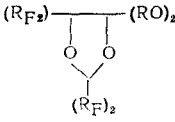
Давно известны стабильные гидраты<sup>365, 366</sup>, полуацетали<sup>361, 367</sup>, геминальные аминспирты<sup>367</sup> и тиогликоли<sup>368</sup>. В щелочной среде диолы образуют циклические кетали, которые устойчивы и в кислой среде. Аналогично гидразины вместо ожидаемых гидразонов дают аддукты типа (LXXIV)<sup>369, 370</sup>, подобным образом присоединяются и амиды карбоновых кислот<sup>371</sup>. Если реагент, вступающий в реакцию присоединения, содержит большое число реакционноспособных групп и связей, то аддукт (LXXIV) является первой стадией многоступенчатой реакции, которая обычно кончается замыканием в гетероцикл<sup>372</sup> (табл. 31):



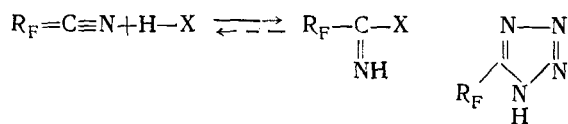
Нитрильная группа во фторалкилцианидах реагирует подобно карбонильной<sup>378–386</sup>. При присоединении спиртов к этой группе образуются

ТАБЛИЦА 31

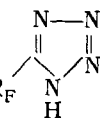
Продукты некоторых реакций нуклеофильного присоединения к карбонильной группе гексафторацетона ( $R_F-CO-R_F$ )

Реагент	Продукт	Ссылки на литературу
$N_2CH-CO_2Et$		362
$HO(CH_2)_2Cl, K_2CO_3$		362, 367
$H_2N(CH_2)_2Cl$		362, 367
$NaCN$		362, 373
$HO \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH-Ar$ $NC$		362, 372
$R'-N=CCl$		362, 374
$P(OEt)_3, H^+$		362, 375, 376
$CH(OEt)_3$		377

устойчивые иминоэфиры<sup>378</sup>, а их серные аналоги<sup>379</sup> при перегонке без разложения образуют амидины<sup>380, 381</sup> типа (LXXV), гидразидины<sup>382</sup>  $R_F C(=NH)NHNH_2$  и т. д.:



(LXXV)



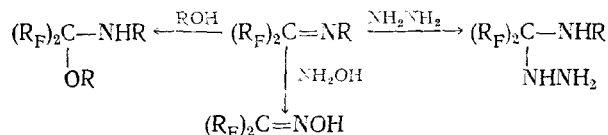
(LXXVI)

где  $X=OR, SR, O-NR_2, NR_2NHNH_2, N_3, RCOO$ ;  $R=H$ , алкил, арил;  $R_F$ -перфторалкил, полифторхлоралкил.

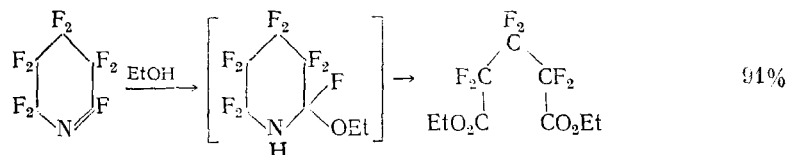
В реакции нитрилов с солями азоимидов после реакции присоединения происходит многостадийное превращение первичного продукта присоеди-



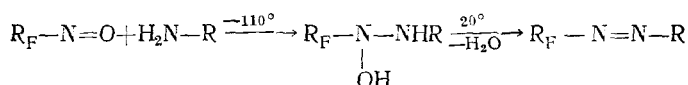
нения в тетразолы (LXXVI)<sup>383-385</sup>. Связь  $\text{>C=N-}$  проявляет меньшую реакционную способность в нуклеофильных реакциях присоединения<sup>387-390</sup>; одновременно проявляются ее специфические свойства:



Если связь  $\text{>C=N-}$  находится в перфторированном гетероциклическом соединении<sup>389, 390</sup>, то за первоначальным нуклеофильным присоединением к этой связи следует расщепление кольца:

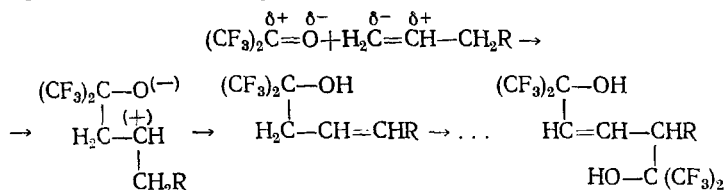


Нитрозогруппа в пергалондированных нитрозоалканах реагирует так же, как иминогруппа<sup>391–396</sup>. В реакции с первичными аминами<sup>391, 392, 394</sup> образуются азосоединения, причем при низких температурах можно получить бесцветный продукт первичного присоединения — производное гидросиламина<sup>391</sup>:



Производные же гидроксилamina типа  $R_F-N(OH)-P(=O)(OR)_2$ , которые образуются путем присоединения кислых фосфитов<sup>396</sup>, являются стабильными веществами.

Нуклеофильное присоединение к карбонильной и нитрильной группам в перфторированных производных происходит довольно легко и часто является удобным методом синтеза различных циклических и алифатических соединений<sup>361, 362, 373, 397–399</sup>. Реакционная способность карбонильной группы фторированных кетонов проявляется при конденсации альдольного типа, которая происходит без катализатора<sup>361, 400</sup>. Исключительная реакционная способность карбонильной группы проявляется в реакции присоединения олефинов аллильного типа<sup>401, 402</sup>.



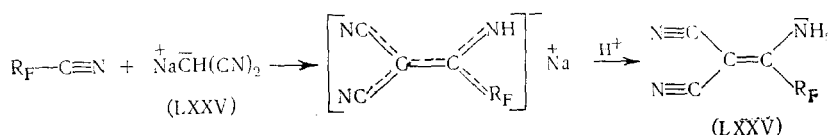
Присоединение реактива Гриньяра к карбонильной группе фторированных альдегидов и кетонов сопровождается восстановлением, которое становится основной реакцией, если алкильная группа реактива Гриньяра содержит связи С—Н в  $\beta$ -положении<sup>403-406</sup> (табл. 32). Эфиры перфторкарбоновых кислот образуют с реактивами Гриньяра только соответствующие кетоны<sup>406</sup>.

Неожиданный продукт дает присоединение производных малоновой кислоты к перфторнитрилам, когда вместо предполагаемого имина обра-

ТАБЛИЦА 32

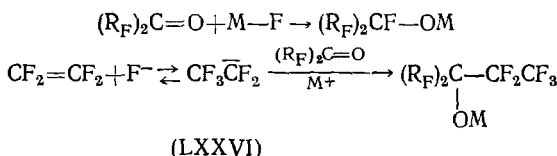
Реакция реактивов Гриньяра с фторированными альдегидами<sup>403</sup> при 0°

Реагент RMgX, R=	CF <sub>3</sub> -CHO		C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> -CHO	
	CF <sub>3</sub> CH(R)OH, %	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, %	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH(R)OH, %	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH, %
Метил	67	0	87	0
Этил	60	20	33	55
Изопропил	0	87	0	90
Трет.-бутил	7	84	14	76
Фенил	88	0	86	0
Бензил	81	0	83	0

зуются енамины типа (LXXV)<sup>407</sup>:

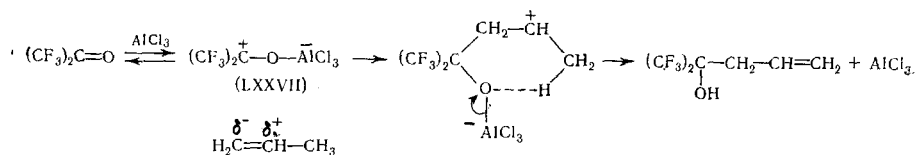
Структура (LXXV) представляет собой расширенную  $\pi$ -молекулярную систему, необыкновенно высокая стабильность которой обусловлена тем, что сильно электроотрицательные группы CN и R<sub>F</sub> сопряжены с электронодонорной группой NH<sub>2</sub>.

Карбонильная группа аналогично перфторолефинам реагирует с анионом фтора<sup>408, 409</sup>, источником которого является фторид щелочного металла:



где R<sub>F</sub> = F, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl, CFCl<sub>2</sub>; M = K, Rb, Cs, Et<sub>4</sub>N.

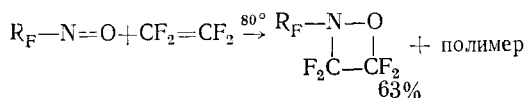
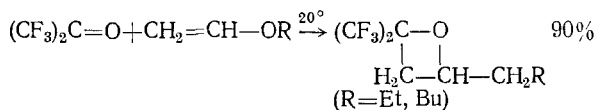
Эта способность использована для присоединения фтора к карбонильной группе по ионному механизму<sup>410, 411</sup>, а при модифицированном алкилировании — даже перфторалкильных групп<sup>412, 413</sup>. При этом алкилировании сначала образуется перфторкарбанион (LXXVI) по реакции перфторолефина с анионом фтора, который затем присоединяется к карбонильной группе. Присоединение очень слабых нуклеофильных реагентов к карбонильной группе фторкетонов можно осуществить при помощи кислотных катализаторов, например, галогенидов алюминия и бора. Координация катализатора с кислородом карбонила приводит к дальнейшему уменьшению электронной плотности на атоме углерода. Сильный электрофильный реагент (LXXVII) далее способен реагировать с такими богатыми электронами  $\pi$ -системами, как алкилэтилены<sup>414, 415</sup> или алкилбензолы<sup>416-418</sup>.



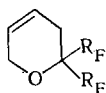
Аналогично реагирует иминогруппа с замещенными бензолами<sup>419</sup>.

### б. Многоцентровые реакции

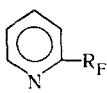
Карбонильная <sup>420–422</sup> и нитрозогруппы <sup>423–425</sup> легко вступают в реакции циклоприсоединения, в результате которых первые образуют с олефинами производные оксэтана, а вторые с фторолефинами — оксазетидина:



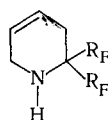
По способности легко вступать в реакции циклоприсоединения даже с нефторированной олефиновой связью <sup>421, 422</sup> фторированные кетоны приближаются к фторированным олефинам. В отличие от фторолефинов фторкетоны являются также хорошими диенофилами и с диенами довольно легко претерпевают циклизацию Дильса — Альдера (1,4-циклоприсоединение) <sup>426</sup>. Аналогично реагируют нитрильная <sup>427–429</sup>, имино- <sup>430</sup> и нитрозо <sup>431</sup>-группы. Фторированные кетоны в результате такой термической реакции с диенами образуют дигидропираны (LXXVIII), с нитрилами карбоновых кислот циклизуются в  $\alpha$ -фторалкилпиридины (LXXIX) с кетонимидами образуют пиперидины (LXXX), а фторированные нитрозо-соединения — дигидро-1,2-оксазины (LXXXI):



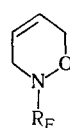
(LXXVIII)



(LXXIX)



(LXXX)



(LXXXI)

### в. Енолизация фторкетонов

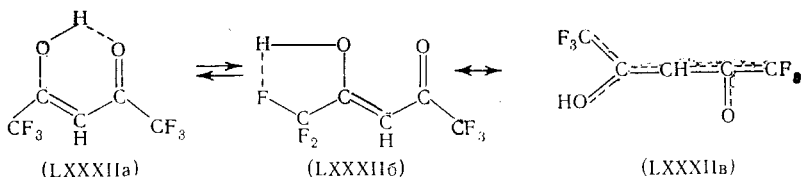
Фторированные дикетоны и кетозефире отличаются содержанием большого количества енольной формы. В этом отношении интересно, что присутствие енольной формы не удалось установить в трифторацетоне  $\text{CF}_3\text{COCH}_3$ , тогда как 4,4,4-трифторацетоуксусный эфир енолизирован примерно на 80% <sup>361</sup> (ацетоуксусный эфир на 6%); в  $\beta$ -дикетонах, содержащих перфторалкильные заместители, преобладает енольная форма

ТАБЛИЦА 33

Содержание енольной формы в  $\beta$ -дикетонах и  $\beta$ -кетозефирах (в  $\beta$ -дикетонах всего 200%)

Вещество	Енол, %	Ссылки на литературу	Вещество	Енол, %	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$	6	361	$\text{ROCO}-\text{CO}-\text{CHF}-\text{CO}_2\text{R}$	3	436
$\text{CH}_2\text{F}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$	18	436	$\text{CF}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	92,5	435
$\text{CF}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$	66–89	361	$\text{C}_2\text{F}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	120	435
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHF}-\text{CO}_2\text{R}$	1	436	$\text{C}_2\text{F}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	118,5	435
$\text{ROCO}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$	15	436	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	120	435

<sup>432-435</sup> (табл. 33). Преобладание енольной формы бесспорно связано с электроноакцепторным свойством перфторалкильных групп, которое обуславливает прототропию. Большое количество енольной формы в  $\beta$ -дикетонах, кроме того, объясняется стабилизацией этого таутомера водородными мостиками связи O—H с карбонилем (LXXXIIa) и атомами фтора (LXXXIIб) <sup>435</sup>:



Другим фактором, который, вероятно, стабилизирует енольную форму, является возникновение обширнейшей  $\pi$ -системы (LXXXIIв) с гидроксилом у двойной связи. Такие структуры способны к существованию, если у двойной связи одновременно находятся группы с сильным отрицательным конъюгационным влиянием, как перфторалкильные группы, CN,  $\text{NO}_2$  и т. д. (см. XLIXa, LIVa, LV, LVI, LXXV).

### 3. Ароматические системы

Заместители в ароматическом ядре существенным образом влияют на его реакционную способность. Обычно они классифицируются в зависимости от их влияния на заместители I и II рода. С другой точки зрения, их можно разделить в зависимости от того, повышается или понижается

ТАБЛИЦА 34

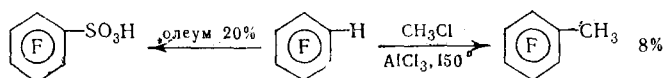
Относительная скорость реакции нитрования производных бензола<sup>437-439</sup>  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$  и константы Гамметта<sup>20-22</sup>  $\sigma_p$  заместителей R

R	Скорость реакции	$\sigma_p$
$\text{CH}_3$	24,5	-0,17
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	15,7	-0,20
H	1,00	0,00
$\text{CH}_2\text{Cl}$	0,302	0,184
I	0,18	0,28
F	0,15	0,06
Cl	0,033	0,23
Br	0,030	0,23
CN		0,68
$\text{NO}_2$		0,78
$\text{CF}_3$		0,55

при электрофильном замещении реакционная способность ароматической системы. При оценке заместителей с этой точки зрения величина и сила направляющего влияния не являются основными факторами, например, галогены, которые своим направляющим влиянием превосходят алкилы, дезактивируют бензольное ядро<sup>437, 438</sup> (табл. 34). Активирующими заместителями являются такие, у которых в целом преобладают электронодонорные свойства, т. е. заместители с отрицательными константами Гамметта  $\sigma_p$ , как например, алкильные группы. К сильно дезактивирующим заместителям относятся группы с отрицательным индукционным ( $-I$ ) и одновременно отрицательным конъюгационным эффектом ( $-K$ ), как CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{CF}_3$

и т. д. (табл. 34), отличающиеся высоким положительным значением константы  $\sigma_p$ . Слабое дезактивирующее влияние проявляют галогены, особенно фтор, константа  $\sigma_p$  которого очень низка. Из табл. 34 следует, что константы Гамметта  $\sigma_p$  могут служить в определенной степени количественной мерой влияния заместителей на общую электрофильную реакционную способность ароматического ядра. С увеличением степени фторирования ароматического ядра снижается его электрофильная реакцион-

ная способность, тем не менее электрофильное замещение не прекращается даже в пентафторбензоле, однако при этом необходимы гораздо более жесткие условия:



Например, его сульфирование <sup>440</sup> протекает только при действии олеума, для алкилирования по Фриделю — Крафтсу <sup>441, 442</sup> требуется высокая температура и эквивалентное количество хлористого алюминия, нитрование пентафторбензола <sup>443</sup> осуществляется комплексом  $\text{BF}_3 - \text{HNO}_3$ . Электроноакцепторные свойства атомов фтора в высокофторированных бензолах, влияющие на  $\sigma$ -связи, придают кислотные свойства связям  $\text{C}-\text{H}$ , что проявляется в повышенной скорости изотопного обмена <sup>444, 445</sup> по сравнению с бензолом (табл. 35).

ТАБЛИЦА 36

ТАБЛИЦА 35

Константы скорости изотопного обмена  $k_2$  водорода на тритий<sup>444, 445</sup> (40°)

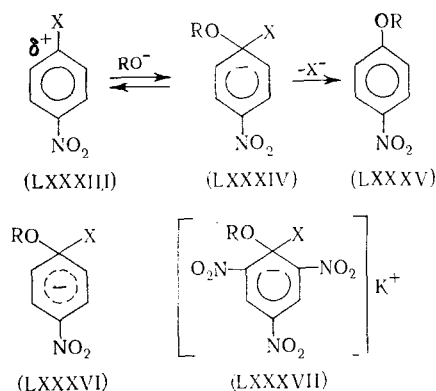
Фторированный бензол	$K_2 \cdot 10^4$ , (л. моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup> )
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$
$1,2,3,5\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$	$5,88 \cdot 10^{-4}$
$1,3\text{-C}_6\text{F}_4\text{H}_2$	$5,79 \cdot 10^{-7}$

Константы скорости  $K_2$  (л. моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>) и энергии активации  $\Delta E^\ddagger$  (ккал/моль) реакции галогидбензолов<sup>448</sup> с  $\text{MeONa}(\text{MeOH}, 50^\circ)$

Галогидбензол	$\log k_2$	$\Delta E^\ddagger$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	-11,67	34,9
$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$	-3,52	20,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	-15,92	39,9
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	-6,52	24,5

В том направлении, в каком ядро электрофильно дезактивировано, повышается его реакционная способность по отношению к нуклеофильным реагентам. Как правило, достаточно одной сильной электроотрицательной группы ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$  и т. д.), чтобы бензольное ядро проявляло нуклеофильную реакционную способность <sup>438, 446</sup>, хотя и довольно низкую. Один атом галогена активирует бензольное ядро в этом направлении очень слабо, поэтому моногалогидбензолы при обычных условиях реакции практически инертны <sup>447, 448</sup> по отношению к нуклеофильным реагентам (табл. 36). Отчетливую нуклеофильную реакционную способность проявляют даже тетрафторбензолы <sup>449, 450</sup>, очень легко протекает нуклеофильное замещение в гексагалогидбензолах <sup>448</sup>,  $\text{C}_6\text{F}_6$  и  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  (табл. 36 и 39).

Реакционная способность одного галогена в бензольном ядре резко повышается, если ядро одновременно активировано электроотрицательным заместителем, находящимся в орто- и пара-положениях. Нуклеофильное замещение галогена тогда протекает легко <sup>437, 446, 451</sup>. Нитрогруппы, находящиеся в этих положениях, кроме общего ослабления  $\pi$ -системы, создают пониженную электронную плотность на галогидированном атоме углерода (LXXXIII) и снижают энергию активации реакции. Нуклеофильный обмен галогенов происходит либо по двухступенчатому механизму через промежуточный продукт «присоединения» (LXXXIV), либо реже, как следует из некоторых работ <sup>452, 453</sup> по одноступенчатому механизму с переходным состоянием (LXXXVI), который напоминает бимолекулярное алифатическое нуклеофильное замещение.



В пользу двухступенчатого механизма с промежуточным продуктом свидетельствует то, что при подходящих условиях были выделены так называемые комплексы Мейзенгеймера (LXXXVII) <sup>454</sup>. Устойчивость этих структур обусловлена дезактивацией бензольного ядра большим числом нитрогрупп и снижением его резонансной энергии. Поскольку при двух-

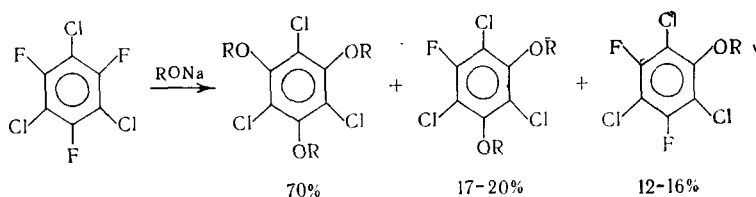
ТАБЛИЦА 37

Относительная реакционная способность фтора и  
хлора в нитрогалоидбензолах<sup>452</sup>

Замещенный бензол	Реагент <sup>a</sup>	Темпера- тура °C	Отношение F:Cl
1-X-2-нитро	OEt <sup>-</sup>	90	1,0·10 <sup>3</sup>
1-X-2-нитро	Пиперидин	90	4,1·10 <sup>2</sup>
1-X-4-нитро	OEt <sup>-</sup>	90,8	2,3·10 <sup>2</sup>
1-X-4-нитро	Пиперидин	90	2,1·10 <sup>2</sup>
1-X-2,4-динитро	PhNH <sub>2</sub>	50	6,2·10
1-X-2,4-динитро	PhNHMe	50	7,3·10 <sup>-1</sup>
1-X-2,4-динитро	I <sup>-</sup>	109	6,3·10 <sup>-2</sup>

<sup>a</sup> В среде этанола.

ступенчатом нуклеофильном обмене связь между реагентом и атомом углерода образуется раньше (LXXXIV), чем разрывается связь углерод — галоген (LXXXV), фтор в таких случаях гораздо более реакционноспособен, чем другие галогены. Для реакции нитрогалоидбензолов с алкохолями <sup>454</sup>, аминами <sup>456-491</sup> и тиолятами <sup>459</sup> ряд реакционной способности галогенов следующий: F ≫ Cl > Br > I (табл. 37). Фтор сохраняет наибольшую реакционную способность среди галогенов также в пергалоидированных бензолах <sup>447, 448</sup> (табл. 39) и в *сим.*-трифтортрихлорбензоле <sup>460</sup>:

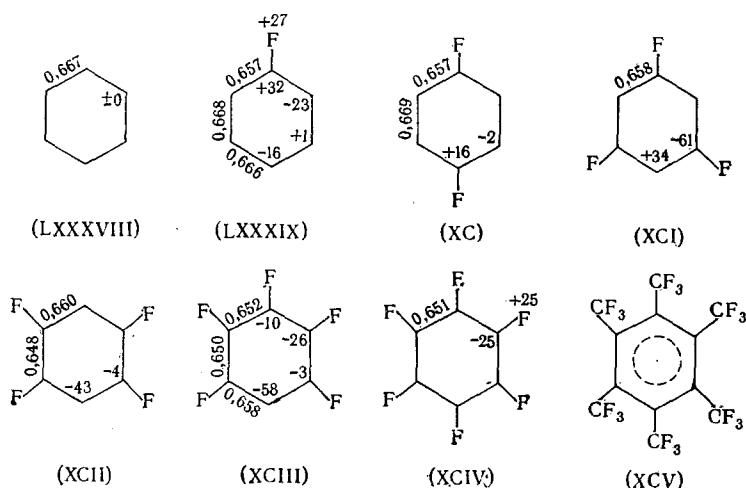


На нуклеофильное замещение галогенов в нитрогалогидбензолах влияет полярность заместителя<sup>461, 462</sup>, однако наибольшее влияние на механизм реакции оказывает сам нуклеофильный реагент. Если происходит замещение стерически затрудненными аминами или иодид-ионом, то фторпроизводные реагируют медленнее других (табл. 37), то есть ряд реакционной способности галогенов<sup>453, 463</sup> здесь  $F < Cl < Br < I$ . На основании этих наблюдений был сделан вывод<sup>452, 453</sup>, что реакция в таких случаях протекает по одноступенчатому механизму. Попытки подтвердить тот или другой механизм квантово-химическими расчетами<sup>464</sup> не дали однозначного ответа.

Нуклеофильная реакционная способность производных бензола в сущности обусловлена теми же причинами, что и повышенная реакционная способность олефиновых двойных связей по отношению к нуклеофильным реагентам в результате достаточного ослабления олефиновой  $\pi$ -связи. В ряду галогидированных бензолов можно наблюдать аналогичную зависимость между нуклеофильной реакционной способностью и ослаблением  $\pi$ -системы, которое по сравнению с бензолом (LXXXIII) проявляется в понижении порядка  $\pi$ -связей и возрастании средней электронной плотности на атомах углерода (схема 11).

Схема 10

(заряды на атомах в тысячных долях заряда электрона)



С увеличением содержания фтора в молекуле бензола<sup>465-469</sup> (LXXXIX—XCIV) понижается сумма порядков  $\pi$ -связей C—C (табл. 38), хотя некоторые из этих связей во фторбензоле (LXXXIX) и дифторбензоле (XC) имеют более высокий порядок, чем в бензоле (LXXXVIII). Ослабление  $\pi$ -системы ядра отражается на резонансной энергии галогидированного ядра. На основании результатов термохимических измерений было вычислено<sup>469</sup>, что по сравнению с бензолом резонансная энер-

ТАБЛИЦА 38

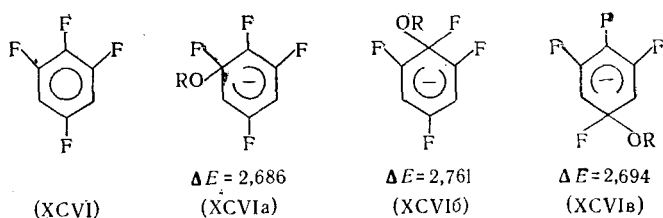
Суммы порядков  $\pi$ -связей C—C ( $\Sigma p_{ij}$ ) во фторированных бензолах<sup>201</sup>

Фторированный бензол	$\Sigma p_{ij}$	Разница
$C_6H_6$	4,000	
$C_6H_5F$	3,982	—0,018
$C_6H_4F_2$	3,965 <sup>a</sup>	—0,017
$C_6H_3F_3$	3,949 <sup>a</sup>	—0,016
$C_6H_2F_4$	3,936 <sup>a</sup>	—0,013
$C_6HF_5$	3,920	—0,016
$C_6F_6$	3,906	—0,014

<sup>a</sup>Среднее значение для отдельных изомеров.

гия гексафтор- и гексахлорбензола значительно ниже (бензол <sup>470</sup> 40 ккал,  $C_6Cl_6$  16 ккал). Интересны значения электронных плотностей на атомах углерода (вычисленные методом НМО <sup>465</sup>): начиная с тетрафторбензола (XCII) в полифторированных производных (XCIII и XCIV) на всех атомах углерода отрицательный заряд. Если одновременно принять во внимание, что в серии полигалогидбензолов нуклеофильная реакционная способность имеет значение практически только начиная с тетрафторбензола, то можно сделать вывод, что с точки зрения общей нуклеофильной реакционной способности локализация заряда на атомах ядра не является решающей. Таким образом, мы встречаемся с аналогичным случаем, который имел место в ряду пергалонидированных фторхлорэтиленов. Очень активные электроотрицательные заместители, находящиеся у ароматического ядра в большом количестве, дезактивируют его настолько, что производные бензола теряют и такие «внешние» свойства, как характерная растворимость. Например, гексакис-(трифторметил)бензол <sup>471</sup> (XCV) мало растворим в бензоле и гораздо лучше растворяется в полярных растворителях.

Реакционную способность атомов фтора в полифторированных бензолах можно предвидеть из квантово-химических расчетов. Показано <sup>465</sup>, что удовлетворительным критерием для суждения о реакционной способности отдельных положений фторированного бензольного ядра является так называемая энергия локализации Виленда <sup>203</sup>  $\Delta E$ . Эта величина представляет собой разницу между энергией  $\pi$ -системы исходного вещества (XCVI) и энергией уменьшенной  $\pi$ -системы, которая наиболее близка к переходному состоянию при нуклеофильном замещении (XCVIa и в).



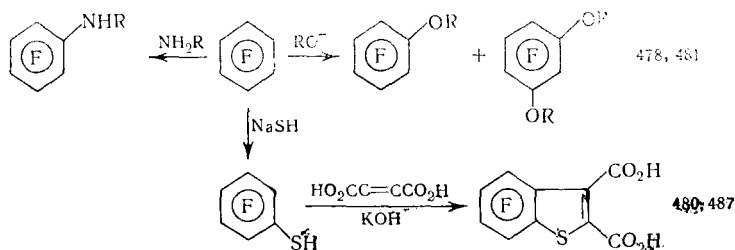
Места преимущественного направления реакции определяются минимальным значением  $\Delta E$  (XCVIa). Здесь расчет полностью соответствует экспериментальным выводам <sup>449</sup>. Аналогичные соотношения были найдены <sup>472</sup> при протонировании фторбензолов.

Из экспериментальных данных следует <sup>449</sup>, что медленнее всего протекает нуклеофильный обмен того атома фтора, который в пара-положении конъюгирован с другим атомом фтора (XCVIb). Неблагоприятное влияние фтора, конъюгированного в орто-положении, существенно слабее (XCVIc). В духе теории резонанса и на основании поведения галогидных заместителей в возбужденных электронных состояниях <sup>473</sup> для взаимного влияния конъюгированных атомов фтора было предложено дополнительное понятие, так называемое « $I_\pi$ -отталкивание» <sup>474-476</sup>. По этой концепции «отталкивание» проявляется также и у остальных галогенов <sup>473-475</sup> и других заместителей <sup>476</sup> с положительным эффектом конъюгации, которые находятся в орто- и пара-положениях.

Гексафторбензол по температуре кипения (81–82°) приближается к бензолу <sup>477</sup>, однако его химические свойства совершенно другие, даже можно сказать противоположные. Характерной реакцией гексафторбен-

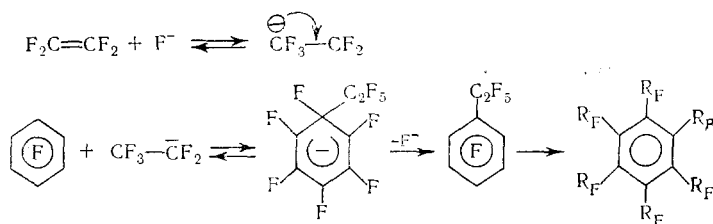


зола является нуклеофильное замещение, которое происходит при взаимодействии со щелочными гидроокисями<sup>478</sup>, с алкоолятами<sup>478, 479</sup>, тио-



лятами<sup>480</sup>, с производными аминного азота<sup>478, 481–483</sup>, с металлоорганическими реагентами<sup>484–486</sup> и т. п.

Подобно фторолефинам гексафторбензол реагирует с карбанионами, которые образуются в реакциях фторолефинов с анионом фтора. Таким способом можно получить даже гексакис-производные<sup>488, 489</sup>:

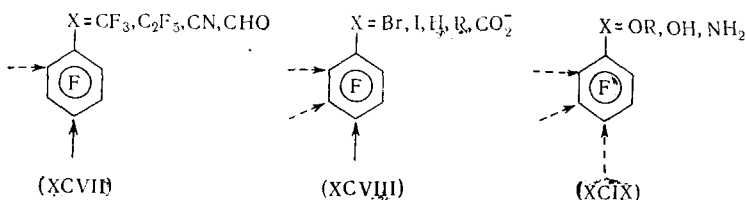


Если рассматривать гексафторбензол как исходное соединение, то остальные фторированные замещенные бензолы ( $C_6F_5-R$ ,  $C_6F_5-Cl$ ,  $C_6F_4(CF_3)_2$ ,  $C_6F_5H$  и т. д.) можно считать его замещенными производными и, с одной стороны, рассмотреть влияние заместителей на скорость нуклеофильного обмена фтора, а с другой,— исследовать направляющее влияние заместителей.

В зависимости от величины влияния на скорость нуклеофильного замещения фтора заместители делятся на три отчетливые группы. К первой группе относятся заместители, значительно активирующие пентафторфенильный остаток, для которых константа Гамметта  $\sigma_p$  более 0,5, затем следуют заместители, умеренно активизирующие или умеренно дезактивирующие с константой  $\sigma_p$  от 0,3 до —0,2. Противоположностью первой группе являются сильно дезактивирующие заместители с константой Гамметта  $\sigma_p$  менее —0,3. Наиболее часто встречающиеся заместители по активирующему влиянию располагаются в ряд:  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $CF_3 \gg Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CO_2^-$ ,  $H$ ,  $CH_3 > OCH_3$ ,  $OH$ ,  $O^-$ ,  $NH_2$ .

На ряд активности отдельных заместителей внутри групп (табл. 39 и 40) влияют другие реакционные факторы, например, объем заместителей<sup>490</sup>, соседние группы и т. д.

Направляющее влияние заместителей в производных гексафторбензола тесно связано с их влиянием на реакционную способность. Сильно активирующие заместители направляют<sup>448, 491–495</sup> нуклеофильное замещение прежде всего в пара-положение и слабее в орто-положение (XCVII):



В случае заместителей со слабым или умеренным кинетическим влиянием предпочтительным местом атаки нуклеофила является пара-положение (XCVIII), либо замещение протекает с умеренным преобладанием мета-ориентации (для групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OR}$ )<sup>448, 520, 521</sup>. Влияние сильно дезактивирующих заместителей простирается прежде всего на пара- и орто-положения, поэтому нуклеофильный обмен у таких производных гексафторбензола протекает преимущественно в мета-положениях (XCIX).

ТАБЛИЦА 39

Константы скорости нуклеофильного обмена фтора в замещенных пентафторбензолах под действием  $\text{MeONa}$  в метаноле<sup>448</sup>

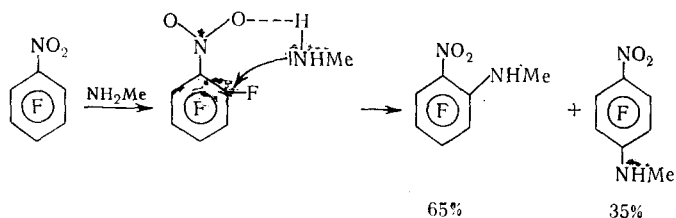
Вещество	Температура, °C	$k_2$ , л. моль <sup>-1</sup> .сек <sup>-1</sup>
$\text{C}_6\text{F}_6$	60,8	$8,45 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{H}$	60,8	$2,38 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{Br}$	60,8	$4,46 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{OCH}_3$	86,2	$3,17 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{CF}_3$	5	$6,07 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{CN}$	5	$9,56 \cdot 10^{-1}$

ТАБЛИЦА 40

Константы скорости нуклеофильного обмена фтора в замещенных пентафторбензолах под действием  $\text{MeONa}$  в смеси диоксан—метанол (5:1)<sup>448</sup>

Вещество	Температура, °C	$k_2$ , л. моль <sup>-1</sup> .сек <sup>-1</sup>
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{H}$	55	$6,28 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{Br}$	55	$9,83 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{I}$	55	$5,93 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{CH}_3$	51	$3,26 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{OCH}_3$	110	$8,56 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{NH}_2$	120	$1,52 \cdot 10^{-2}$

В некоторых случаях взаимодействие нуклеофильного реагента с заместителем может изменить его направляющее влияние, как наблюдалось в реакции нитропентафторбензола с аммиаком<sup>496</sup> и аминами<sup>496, 497</sup>:

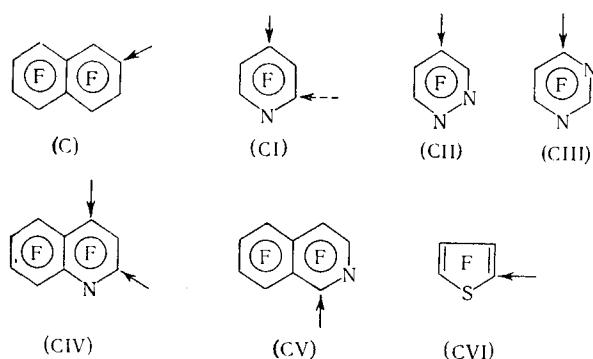


Стерические требования также могут изменить направляющее влияние заместителя против направления, которое бы следовало на основании величины его константы  $\sigma_p$ . Например, диметиламиногруппа в перфторированном бензольном ядре ( $\text{C}_6\text{F}_5-\text{NMe}_2$ ) из-за стерического взаимодействия с атомами фтора в орто-положениях выведена из плоскости ядра<sup>490</sup>, так что эффект конъюгации этой группы теряет силу и действует только электроакцепторное влияние атома азота. Группа  $-\text{NMe}_2$  становится активирующим заместителем с направляющим влиянием в пара-положение.

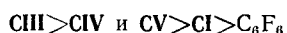
В высших незамещенных перфторароматических и перфторгетероциклических соединениях ориентация нуклеофильного замещения фтора

определяется самой структурой циклов. Перфторнафталин<sup>498</sup> (C) с нуклеофильными реагентами образует 2-замещенные производные, что согласуется с более низкой энергией локализации переходного комплекса Виланда для этого положения и с эмпирическим правилом, чтобы в пара-положении к замещению не находился атом фтора<sup>465</sup>.

В азотистых и других перфторгетероциклах гетероатомы определяют направление нуклеофильного замещения, которое происходит в те же положения, что и в нефторированных соединениях, однако гораздо быстрее и легче. Пентафторпиридин образует прежде всего 4-производные (CI)<sup>504</sup>, точно так же замещение в перфторпиридазине<sup>500</sup> (CII) и в перфторпиримидине (CIII)<sup>501</sup> приводит к 4-производным. Реакционная способность азотистых перфторгетероциклов вообще выше, чем у перфторароматических соединений благодаря атомам азота, которые действуют как сильно активирующая группа:

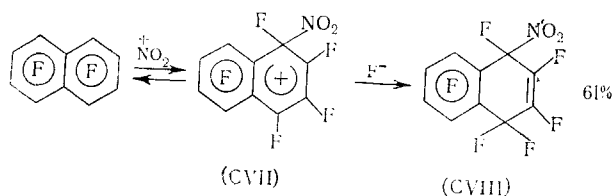


По реакционной способности азотистые гетероциклы располагаются в ряд:



Наибольшая реакционная способность тетрафторпиримидина (CIII) обусловлена тем, что активирующее действие обоих атомов азота согласовано между собой. Перфторфуран является нестабильным веществом, подвергающимся полимеризации при 20°, перфтортиофен уже стабильное вещество, замещение у него происходит<sup>502</sup> в  $\alpha$ -положении (CIV).

Электрофильное замещение в перфторароматических соединениях не происходит, электрофильное замещение фтора невозможно из-за конкуренции с иными возможностями. Тем не менее эти соединения реагируют с некоторыми сильными электрофильными реагентами, как например, ионом нитрония  $^+\text{NO}_2$ , образующимся в значительной концентрации в смеси азотной кислоты и безводного фтористого водорода<sup>281</sup>. Реакция перфторнафталина с указанной смесью<sup>503</sup> начинается в положении 1, когда образуется переходный  $\sigma$ -комплекс (CVII), который стабилизируется в результате реакции с анионом фтора в пара-положении, давая хиноидное соединение (CVIII), которое является инверсным аналогом аддукта Мейзенгеймера:

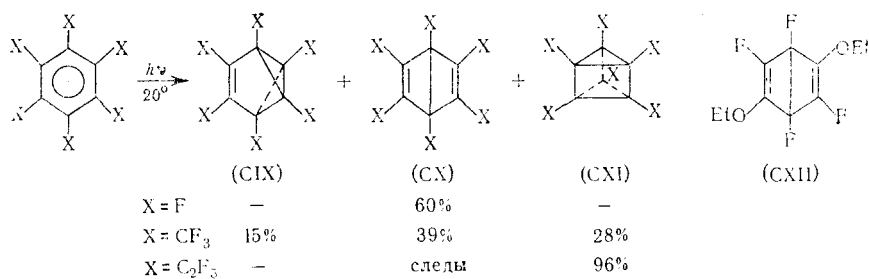


Побочными продуктами этой реакции являются перфтор-*о*- и *р*-нафтохинон (13%) как следствие гидролиза групп  $\text{CF}_2$  и  $\text{CFNO}_2$  по соседству с ненасыщенными связями. Гексафторбензол с нитрующей смесью образует с небольшим выходом перфторбензохинон<sup>443</sup>. Получение перфторированного «дигидропроизводного» (CVIII) возможно благодаря значительному ослаблению ароматической системы перфторнафталина, когда в условиях реакции нарушение ароматического цикла энергетически выгоднее, чем другая реакция, например, элиминирование катиона фтора, приводящее к возобновлению ароматической системы.

Гексафторбензол в результате реакции с радикалами<sup>504, 505</sup> образует, на ряду с другими продуктами, немного монозамещенного производного.

Нарушенный ароматический характер гексафторбензола и гексакис-(фторалкил) бензолов делает возможным возникновение *транс*-циклических связей при образовании полициклических структур.

При облучении УФ светом гексафторбензол образует<sup>507, 508</sup> гексафторбицикло [2,2,0]-гекса-2,5-диен (CX), известный как перфторированный «бензол Дьюара».



При облучении гексакис(трифторметил)бензола образуется<sup>508</sup> смесь бензвалена (CIX), бензола Дьюара (CX) и призмана (CXI). При увеличении времени реакции растет относительное количество структур (CX и CXI). Гексакис(пентафторэтил)бензол образует исключительно призманы (CXI)<sup>508</sup>. В отличие от нефторированного бензола Дьюара, который можно приготовить только косвенным путем и который мало стабилен<sup>509</sup>, его

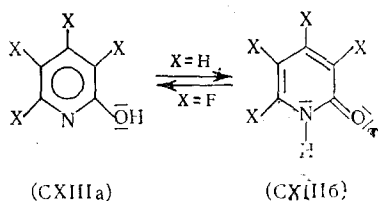
ТАБЛИЦА 41

Кислотности некоторых  
перфторированных ароматических  
оксипроизводных<sup>513, 515, 516</sup> (вода)

Вещество	$pK_a$	Температура, °C
Фенол	9,98	20
Пентафторфенол	5,53	25
Пентахлорфенол	5,26	25
4-Оксипиридин	11,08	20
Тетрафтор-4-оксипиридин	3,21	20

перфторированный аналог не изменяется при комнатной температуре, а при повышенной температуре (свыше 40°) превращается опять в гексафторбензол (теплота реакции 51 ккал/мол)<sup>510, 511</sup>. Еще более стабилен трифторметильный аналог бензола Дьюара, полупериод превращения которого в соответствующий бензол при 170° составляет 135 часов. В мягких условиях с обычными реагентами перфторированный бензол Дьюара ведет себя как высокофторированный олефин, например, реагирует с бромом с образованием дибромпроизводного<sup>507</sup>, с алкоholes<sup>506</sup> и металлоорганическими соединениями<sup>512</sup> образует продукты винильного замещения фтора (CXII). На таутомерное равновесие оксипроизводных гетероциклических соединений существенно влияет фторирование ядра. Как известно, 2-окси- и 4-оксипиридин, а также 2-оксихинолин и 1-оксихинолин и в растворе, и в твердой фазе в основном суще-

ствуют в оксоформе (СХIIIб). С другой стороны, тетрафтор-2-оксипиридин встречается только в окси-форме (СХIIIа) <sup>513, 514</sup>, существование оксо-формы здесь не удалось установить.



Аналогично в перфторированном 2-оксихинолине и 1-оксизохинолине преобладает в таутомерном равновесии окси-форма <sup>514</sup>. Большая стабильность окси-форм, вероятно, обусловлена теми же причинами, что и необычная стабильность енол-, ентиол- и енамино-форм в алифатическом ряду.

Галоидированные арилы влияют на гидроксил как электроотрицательные группы. Поэтому кислотность галоидированных ароматических оксисоединений выше по сравнению с негалоидированными (табл. 41). Пентафторфенил  $\text{C}_6\text{F}_5$  влияет на гидроксил как сильно электроотрицательная группа <sup>447, 448</sup> ( $\sigma_p = 0,976$ ), которая в этом отношении слабее, чем пентахлорфенил  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  ( $\sigma_p = 1,217$ ). Пентахлорфенол поэтому является более сильной кислотой <sup>447, 515</sup>, чем пентафторфенол <sup>516</sup>. Аналогичное явление наблюдается на паре кислот перхлор- и перфторакриловой, из которых первая приблизительно в пять раз кислее. Атомы азота в перфторированных гетероциклах благодаря своим электроноакцепторным свойствам еще больше повышают электроотрицательность арилов, поэтому кислотность тетрафтор-4-оксипиридина по сравнению с пергалоидированными фенолами еще более повышена (табл. 41) <sup>513</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Nesmejanov, E. J. Kahn, Ber., **67**, 370 (1934).
2. G. A. Oláh, S. J. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2380 (1960).
3. G. A. Oláh, A. Pavláth, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **3**, 203 (1953).
4. H. Gilman, G. K. Jones, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1458 (1943).
5. J. R. Mohring, K. Keegstra, Там же, **89**, 5492 (1967).
6. L. C. Krogh, T. S. Reid, H. A. Brown, J. Org. Chem., **19**, 1124 (1954).
7. F. G. Bordwell, W. T. Brannen, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4645 (1964).
8. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
9. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University, Ithaca, 1947.
10. N. B. Hannay, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **68**, 171 (1946).
11. L. Pauling, J. Phys. Chem., **56**, 361 (1952).
12. M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4123 (1953).
13. E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Henry Holt, N. Y., 1959.
14. H. Becker, Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, Wissenschaften, Berlin, 1964.
15. D. Osteroth, Chemie und Technologie aliphatischer fluororganischer Verbindungen, F. Encke, Stuttgart 1964, стр. 167.
16. J. A. Howe, J. Chem. Phys., **40**, 3744 (1964).
17. G. Favini, Gazz. chim. Ital., **92**, 244 (1962).
18. J. A. Howe, J. S. Muirhead, J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., **36**, 841 (1962).
19. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
20. H. H. Jaffé, Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
21. F. L. J. Sixma, Rev. trav. chim., **72**, 673 (1953).

22. G. B. Barlin, D. D. Perrin, *Quart. Rev.*, **20**, 75 (1966).
23. J. D. Roberts, W. T. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2167 (1953).
24. Р. В. Тафт, в кн. *Пространственные эффекты в органической химии*, М., 1960, стр. 562.
25. R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3120 (1952).
26. R. W. Taft, Там же, **75**, 4231 (1953).
27. J. Hintze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffé, Там же, **85**, 148 (1963).
28. J. E. Huheey, *J. Org. Chem.*, **31**, 2365 (1966).
29. A. Streitwieser, J. H. Hammond, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **3**, 41 (1965).
30. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
31. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists.*, J. Wiley, N. Y., 1961.
32. J. A. Pople, M. A. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967).
33. K. Wiberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968).
34. W. T. Ford, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2612 (1968).
35. О. Палета, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **34**, 1766 (1969).
36. S. Andreades, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2003 (1964).
37. A. Streitwieser, D. Holtz, Там же **89**, 692 (1967).
38. D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, N. Y., 1965, стр. 68.
39. S. F. Campbell, R. Stephens, J. C. Tatlow, *Chem. Commun.*, **1965**, 134.
40. J. Hine, N. W. Burske, M. Hine, P. B. Langford, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1406 (1957).
41. J. Hine, N. W. Burske, Там же, **78**, 3337 (1956).
42. W. J. Feast, D. R. A. Perry, R. Stephens, *Tetrahedron*, **22**, 433 (1966).
43. G. Del Re, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4031.
44. S. S. Васапов, *Elektronegativita prvků a chemická vazba*, SNTL, Praha, 1965, стр. 100.
45. H. A. Adolph, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4761 (1966).
46. J. Hine, там же, **85**, 3239 (1963).
47. J. Jander, H. Nagel, *Ann.*, **669**, 1 (1963).
48. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 1847.
49. R. J. Koshar, T. C. Simmons, F. W. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1741 (1957).
50. О. Палета, *Chem. listy*, **60**, 1364 (1966).
51. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1353.
52. И. Л. Кнунянц, С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1965**, 1910.
53. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, там же, **1964**, 1630.
54. А. В. Фокин, В. А. Комаров, К. В. Фросина, Ч. А. Абдулганнева, *ЖОХ*, **37**, 152 (1967).
55. Л. С. Герман, А. В. Подольский, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **173**, 1328 (1967).
56. A. L. Henne, J. B. Hinkamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1197 (1945).
57. H. W. Davies, A. M. Whaley, Там же, **72**, 4637 (1950).
58. J. A. Kerr, A. W. Kirk, B. V. O'Grady, D. C. Philips, A. F. Trotman-Dickenson, *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 263 (1967).
59. D. C. Philips, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, (A), **1968**, 1144.
60. A. Maccoll, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **3**, 106 (1965).
61. A. Scipioni, G. Gambaretto, G. Troilo, *Ann. Chim.*, (Roma) **57**, 817 (1967).
62. A. Maccoll, *Studies on Chemical Structure and Reactivity*, Methuen, London, 1966.
63. W. H. Saunders, S. R. Fahrenholtz, E. A. Caress, J. P. Lowe, M. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3401 (1965).
64. R. A. Barisch, J. F. Bunnett, Там же, **90**, 408 (1968).
65. J. F. Bunnett, *Angew. Chem.*, **74**, 731 (1962).
66. A. Pošta, V. Bártl, (неопубликованные результаты).
67. C. Walling, *Free Radical in Solution*, J. Wiley, N. Y., 1957.
68. T. Migita, M. Kosugi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 920 (1967).
69. F. A. Bower, J. W. Heberling, *Ам. пат.* 2899472 (1959); *C. A.*, **54**, 9762 (1960).
70. R. Muraoka, H. Hani, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, **25**, 503 (1967); *C. A.*, **67**, 90337a (1967).
71. T. Migita, M. Kosugi, Y. Nagai, Yuki Gosei Kagaku Kyokao Shi, **24**, 1237 (1966); *C. A.*, **66**, 54740x (1967).
72. Ю. Ю. Ротштейн, Б. Е. Красоткина, Н. Г. Соколовская, *ЖОХ*, **3**, 1363 (1967).
73. I. Galiba, J. M. Tedder, R. A. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1321.

74. М. А. Энглин, С. П. Макаров, Ю. Л. Кругляк, Б. П. Моисеев, А. Ф. Видейко, А. Н. Анисимова, А. Ю. Якубович, ЖОХ, **36**, 1966 (1966).
75. E. T. McBee, W. F. Marzluff, O. R. Pierce, J. Am. Chem. Soc., **74**, 444 (1967).
76. R. Stewart, R. Van der Linden, Canad. J. Chem., **38**, 399 (1960).
77. R. Filler, R. M. Schure, J. Org. Chem., **32**, 1217 (1967).
78. B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, I. L. Knunyants, Tetrahedron, **21**, 2991 (1965).
79. W. J. Middleton, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4948 (1964).
80. R. T. C. Brownlee, R. E. J. Hutchinson, A. R. Katrizky, T. T. Tidwell, R. D. Tompson, Там же, **90**, 1764 (1968).
81. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, З. М. Каневская, А. С. Голберкова, Теорет. и эксперим. химия, **2**, 266 (1966).
82. И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 276 (1962).
83. F. A. Cotton, R. M. Wing, Organometal. Chem., **9**, 511 (1967).
84. G. v. D. Tiers, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2914 (1956).
85. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Л. Т. Ланцева, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 179.
86. A. L. Henne, C. L. Fox, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2323 (1951).
87. A. L. Henne, C. L. Fox, Там же, **76**, 479 (1954).
88. H. Becker, Einführung in die Elektronentheorie organischchemischer Reaktionen, Wissenschaften, Berlin, 1964, стр. 118.
89. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Покорение неприступного элемента, стр. 101, Изд. АН СССР, 1963.
90. M. Hudlický, Chemie organických sloučenin fluoru. NCSAV, Praha, 1958.
91. A. L. Henne, J. J. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1901 (1955).
92. А. В. Подольский, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1967**, 1134.
93. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Там же, 1965, 926.
94. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, там же, **1965**, 1901.
95. D. M. Gale, C. G. Krespan, J. Org. Chem., **33**, 1002 (1968).
96. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1951**, 102.
97. E. A. Kauck, J. H. Simons. Ам. пат. 2016927 (1952); С. А., **47**, 8771 (1953).
98. W. J. Middleton, C. G. Krespan, J. Org. Chem., **30**, 1398 (1965).
99. C. L. Bumgardner, K. J. Martin, J. P. Freeman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 97 (1963).
100. E. A. Lawton, J. Q. Weber, Там же, **81**, 4755 (1959).
101. R. D. W. Kemmitt, O. W. A. Sharp, Adv. in Fluorine Chemistry, Butterworths, London, 1965, т. 4, стр. 142.
102. W. H. Graham, J. P. Freeman, J. Am. Chem. Soc., **89**, 716 (1967).
103. H. G. Bryce, Fluorine Chemistry (J. H. Simons, editor), Academic Press, N. Y., 1964, т. 5, стр. 311.
104. F. V. Bloch, D. R. MacKenzie, 3—rd Intern. Symp. on Fluorine Chem., München, **30**, 8—29, 1965.
105. J. Kučera, Chem. listy, **54**, 764 (1960).
106. Т. Л. Котрел, Прочность химических связей, ИЛ., М. 1956.
107. L. A. Errede, J. Org. Chem., **27**, 3425 (1962).
108. C. R. Patrick, Adv. in Fluorine Chem. Butterworths, London, 1961, т. 2, стр. 1.
109. A. Rajput, G. K. Pandey, S. Chandra, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2424 (1967).
110. J. L. Hencher, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5527 (1967).
111. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, Wiley, N. Y., 1955.
112. J. F. A. Williams, Tetrahedron, **18**, 1477 (1962).
113. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, Quantum chemistry, Interscience, N. Y., 1959.
114. R. E. Parker, Advances in Fluorine Chemistry, Butterworths London, 1963, т. 3, стр. 63.
115. M. Hudlický, Chemie organických sloučenin fluoru, NCSAV, Praha, 1958.
116. E. Cherbuliez, A. Yazgi, J. Rabinowitz, Helv. chim. acta, **43**, 1135 (1960).
117. E. Cherbuliez, B. Bachler, A. R. Sussmann, J. Rabinowitz, Там же, **43**, 1133 (1960).
118. R. L. Dannley, R. G. Taborsky, J. Org. Chem., **22**, 77 (1957).
119. K. E. Rapp, J. T. Barr, R. L. Pruett, C. T. Bahner, J. D. Gibson, R. H. Lafferty, J. Am. Chem. Soc., **74**, 749 (1952).
120. R. L. Pruett, J. T. Barr, K. E. Rapp, C. T. Bahner, J. D. Gibson, R. H. Lafferty, там же, **72**, 3646 (1950).
121. М. А. Ракша, Ю. В. Попов, ЖОХ, **34**, 3465 (1964).
122. Н. Н. Яровенко, М. А. Ракша, Там же, **29**, 2159 (1959).

123. J. A. Young, P. Tarrant, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1860 (1950).
124. J. A. Young, P. Tarrant, там же, **71**, 2432 (1949).
125. Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Stuttgart 1962, V/3, стр. 465.
126. A. L. Henne, M. A. Smook, A. L. Pelley, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4756 (1950).
127. J. D. Roberts, G. B. Kline, R. E. Simmons, Там же, **75**, 4765 (1953).
128. E. J. Smutny, J. D. Roberts, Там же, **77**, 3420 (1955).
129. E. J. Smutny, M. C. Caserio, J. D. Roberts, Там же, **82**, 1793 (1960).
130. S. L. Manatt, M. Vogel, D. Knutson, J. D. Roberts, Там же, **86**, 2649 (1964).
131. J. Bornstein, Chem. a. Ind., **1959**, 1193.
132. Houben—Weyl, см. 125, стр. 474.
133. R. Mechoulam, S. Cohen, A. Kaluszyner, J. Org. Chem., **21**, 801 (1956).
134. D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer, M. S. Raasch, J. Am. Chem. Soc., **71**, 490 (1949).
135. P. L. Barrick, Ам. пат. 243289 (1944); C. A., **42**, 4199 (1948).
136. M. W. Buxton, M. Stacey, J. C. Tallow, J. Chem. Soc., **1954**, 366.
137. L. H. Knox, E. Velarde, S. Berger, D. Cuadriello, A. D. Cross, J. Org. Chem., **29**, 2187 (1964).
138. L. H. Knox, E. Velarde, A. D. Cross, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2533 (1963).
139. J. C. Kauer, A. K. Schneider, Там же, **82**, 852 (1960).
140. G. M. LeFave, Там же, **71**, 4148 (1949).
141. O. Schere, Ам. пат. 2180772 (1936); C. A., **34**, 1689 (1940).
142. G. A. Oláh, S. J. Kuhn, J. Org. Chem., **29**, 2317 (1964).
143. N. O. Calloway, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1474 (1937).
144. J. Bernstein, J. S. Roth, W. T. Miller, Там же, **70**, 2310 (1948).
145. J. H. Simons, G. C. Bassler, Там же, **63**, 880 (1941).
146. J. Novák, J. Zemlička, Preparativní reakce v organické chemii, NČSAV, Praha, 1962, т. VII, стр. 32.
147. Y. Yamase, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 487 (1961).
148. D. D. Coffman, R. Cramer, G. V. Rigby, J. Am. Chem. Soc., **71**, 979 (1949).
149. A. L. Henne, D. W. Kraus, Там же, **73**, 5303 (1951).
150. R. D. Chambers, R. H. Mobbs, Advances in Fluorine Chemistry, Butterworths, London 1965, т. 4, стр. 50.
151. W. Barendrecht, Chem. Weekblad, **54**, 404 (1958).
152. A. Pošta, O. Paleta, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **31**, 2389 (1966).
153. O. Paleta, A. Pošta, Там же, **31**, 3584 (1966).
154. O. Paleta, A. Pošta, Там же, **32**, 1427 (1967).
155. O. Paleta, A. Pošta, Там же, **33**, 1294 (1968).
156. O. Paleta, A. Pošta, V. Bártl, A. Balhar, там же, **32**, 3888 (1967).
157. O. Paleta, там же, **33**, 3571 (1968).
158. O. Paleta (Неопубликованные результаты).
159. A. Pošta, O. Paleta, I. Hemer, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **32**, 2301 (1967).
160. W. T. Miller, E. W. Fager, P. H. Griswald, J. Am. Chem. Soc., **72**, 705 (1950).
161. J. D. Burton, Thesis, Cornell University, 1961.
162. H. Madai, R. Müller, J. Prakt. Chem., **19**, 83 (1962).
163. O. Scherer, H. Kühn, Пат. ФРГ 1041937 (1957); C. A., **54**, 24392 (1960).
164. M. Hudlický, I. Lejhancová, V. Malý, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **28**, 2744 (1963).
165. W. S. Murray, Ам. пат. 2426638 (1947); C. A., **42**, 199 (1948).
166. C. B. Miller, J. D. Calfee, Ам. пат. 2676996 (1951); C. A., **49**, 1770 (1955).
167. J. R. Pailthorp, Ам. пат. 2694739 (1951); C. A., **49**, 12526 (1955).
168. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, Reinhold, N. Y., 1954, стр. 96.
169. G. V. D. Tiers, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6703 (1955).
170. G. V. D. Tiers, Там же, **77**, 4837 (1955).
171. G. V. D. Tiers, Там же, **77**, 6704 (1955).
172. C. B. Miller, C. Woolf, Англ. пат. 794075 (1958); C. A., **53**, 4137 (1959).
173. J. Mason, J. Chem. Soc., **1960**, 4695.
174. J. Hine, C. H. Thomas, S. J. Ehrenson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3886 (1955).
175. G. Kohnstam, D. Routledge, D. L. H. Williams, Chem. Commun., **1966**, 113.
176. R. A. Davis, E. R. Larsen, J. Org. Chem., **32**, 3478 (1967).
177. E. T. McBee, R. D. Battershell, H. P. Braendlin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3157 (1962).
178. M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry. Oxford University Press, London, 1949.



179. J. Streitwieser, *Solvolytic Displacement Reactions*, McGraw—Hill, N. Y., 1962.
180. J. U. Nef, *Ann.*, **308**, 329 (1899).
181. J. Banus, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 60.
182. W. C. Korfon, F. B. Kirby, Ch. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **28**, 873 (1963).
183. A. Scipioni, G. Gambaretto, G. Troilo, *Ann. Chim. (Roma)*, **57**, 817 (1967).
184. V. Bártil, *Дипломная работа, Высш. хим. технол. школа, Прага*, 1968.
185. A. Pošta, O. Paleta, V. Bártil, *Чехосл. пат.*, PV 4504 (1968).
186. A. E. Platt, B. Tittle, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1150.
187. C. Heublein, *J. Prakt. Chem.*, **31**, 76 (1966).
188. F. G. Thorpe, *Stud. Chem. Struct. reactiv.*, **1966**, стр. 247.
189. R. N. Haszeldine, E. G. Walashewski, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3607.
190. W. T. Miller, E. Bergman, A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4159 (1957).
191. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3423.
192. R. N. Haszeldine, *Там же*, **1954**, 1273.
193. E. T. McBee, R. D. Battershell, H. P. Braendlin, *J. Org. Chem.*, **28**, 1131 (1963).
194. H. Gilman, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2038 (1943).
195. A. H. Fainberg, E. Park, M. Hauptschein, *Ам. пат.* 3290333 (1963).
196. A. Pošta (Неопубликованные данные).
197. O. Wichterle, *Organická chemie*, CSAV, Praha, 1955.
198. A. L. Henne, C. J. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 479 (1954).
199. W. K. R. Musgrave, *Quart. Revs.*, **8**, 346 (1954).
200. O. Paleta, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **34**, 1766 (1969).
201. O. Paleta (Неопубликованные данные).
202. И. В. Мартынов, С. С. Дубов, М. А. Ландау, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **12**, 119 (1967).
203. R. Zahradnik, *Kvantová organická chemie*, SPN, Praha, 1963.
204. J. R. Locher, K. Lea, C. Walden, G. C. Olson, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3231 (1950).
205. J. R. Lacher, L. Casali, J. D. Park, *J. Chem. Phys.*, **60**, 608 (1956).
206. J. R. Lacher, J. J. McKinley, C. M. Snow, L. Michel, G. Nelson, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1330 (1949).
207. J. R. Lacher, J. J. McKinley, C. Walden, K. Lea, J. D. Park, *Там же*, **71**, 1334 (1949).
208. F. W. Kirkbride, *J. Appl. Chem.*, **6**, 11 (1956).
209. J. R. Lacher, A. Kianpour, J. D. Park, *J. Phys. Chem.*, **61**, 584 (1957).
210. K. S. Pitzer, J. L. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1493 (1954).
211. P. C. Fahey, *там же*, **88**, 4681 (1966).
212. N. C. Craig, E. A. Entemann, *Там же*, **83**, 3047 (1961).
213. S. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1483 (1962).
214. L. Burnelle, *Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg.*, **47**, 357 (1961); *C. A.*, **57**, 9632 (1962).
215. J. D. Roberts, R. L. Webb, E. A. McElhill, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 408 (1950).
216. W. A. Sheppard, *Там же*, **87**, 2411 (1965).
217. O. Exner, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **31**, 65 (1966).
218. A. L. Henne, S. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3369 (1950).
219. A. L. Henne, M. A. Smook, R. L. Pelley, *Там же*, **72**, 4756 (1950).
220. J. P. Chesick, *Там же*, **88**, 4800 (1966).
221. W. H. Pearlson, L. I. Hals, *Ам. пат.* 264367 (1953); *C. A.*, **48**, 6461 (1954).
222. A. T. Morse, P. B. Ayscough, L. C. Leitch, *Canad. J. Chem.*, **33**, 453 (1955).
223. E. E. Lewis, M. A. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1968 (1947).
224. D. C. England, L. R. Melby, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey, *Там же*, **82**, 5116 (1960).
225. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1353.
226. И. Л. Кнунянц, Е. Г. Быховская, *ДАН* **131**, 1338 (1960).
227. Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *Там же*, **131**, 320 (1957).
228. Ю. А. Чебурков, Ю. Е. Аронов, П. В. Петровский, Н. Н. Шапетко, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1967**, 1395.
229. F. W. Stacey, J. F. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 963 (1963).
230. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3490.
231. F. G. Pearson, *Ам. пат.* 2558875 (1951); *C. A.*, **46**, 1580 (1952).
232. W. T. Miller, E. T. Fager, P. H. Griswold, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 431 (1948).
233. S. Dixon, *J. Org. Chem.*, **21**, 400 (1956).
234. J. D. Park, H. L. Cummings, J. R. Lacher, *Там же*, **23**, 1785 (1958).

235. A. Stefani, J. D. Lacher, J. D. Park, Там же, **25**, 676 (1960).  
236. P. Tarrant, J. A. Young, J. Am. Chem. Soc., **75**, 932 (1953).  
237. P. Tarrant, D. A. Warner, Там же, **76**, 1624 (1954).  
238. D. D. Coffman, M. S. Raasch, G. W. Rigby, P. L. Barrack, W. E. Hanford, J. Org. Chem., **14**, 747 (1949).  
239. R. Meier, F. Böhler, Chem. Ber., **90**, 2344 (1957).  
240. P. Tarrant, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1781 (1951).  
241. P. Tarrant, H. C. Brown, Там же, **73**, 5831 (1951).  
242. C. G. Krespan, Ам. пат. 2844614 (1958); С. А., **53**, 3061 (1959); J. Org. Chem., **25**, 105 (1960).  
243. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. химии, **36**, 1081 (1967).  
244. И. Л. Кнунянц, Р. Н. Стерлин, В. В. Тюленева, Л. И. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1123.  
245. G. W. Rigby, Ам. пат. 2484528 (1949).  
246. R. L. Pruett, J. T. Baar, K. E. Rapp, C. T. Bahner, J. D. Gibson, R. H. Lafferty, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3646 (1950).  
247. R. A. Carboni, R. V. Lindsey, Там же, **80**, 5793 (1958).  
248. C. G. Krespan, J. Org. Chem., **27**, 1813 (1962).  
249. F. S. Fawcett, C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4275 (1962).  
250. R. D. Smith, F. S. Fawcett, D. D. Coffman, Там же, **84**, 4285 (1962).  
251. D. P. Graham, J. Org. Chem., **31**, 995 (1966).  
252. D. P. Graham, W. B. McCormack, Там же, **31**, 958 (1966).  
253. B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, R. A. Bekker, S. R. Sterlin, I. L. Knunyants, Tetrahedron, **23**, 4291 (1967).  
254. S. Temple, J. Org. Chem., **33**, 344 (1968).  
255. И. Л. Кнунянц, С. Т. Кочарян, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, Е. М. Рохлин, ДАН, **165**, 827 (1965).  
256. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц, Усп. химии, **35**, 979 (1966).  
257. B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, I. L. Knunyants, Fluorine Chem. Rev., т. 3, стр. 45 (1969).  
258. Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **15**, 5 (1970).  
259. E. G. Howard, W. J. Middleton, Ам. пат. 2970173 (1961); С. А., **55**, 14312 (1961).  
260. P. E. Aldrich, E. G. Howard, W. J. Linn, W. J. Middleton, W. H. Sharkey, J. Org. Chem., **28**, 184 (1963).  
261. W. T. Miller, M. B. Freedman, J. H. Fried, H. F. Koch, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4105 (1961).  
262. W. T. Miller, M. B. Freedman, Там же, **85**, 180 (1963).  
263. W. J. Middleton, W. T. Miller, Англ. пат. 886598 (1962); С. А., **57**, 11234 (1962).  
264. А. Я. Якубович, С. М. Розенштейн, П. О. Гитель, ЖОХ, **37**, 278 (1967).  
265. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. I. Martynov, I. L. Knunyants, Tetrahedron Letters, **1970**, 1387.  
266. R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, J. Chem. Soc., **1951**, 61.  
267. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, Там же, **1957**, 2193.  
268. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, Там же, **1954**, 3747.  
269. A. L. Henne, R. C. Arnold, J. Am. Chem. Soc., **70**, 758 (1948).  
270. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц, ДАН, **139**, 106 (1961).  
271. D. C. England, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6181 (1960).  
272. D. C. England, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey, Chem. Eng. News, **1960** (9), 63.  
273. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1946.  
274. O. Paleta, A. Pošta, V. Bártl, A. Balhar, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **32**, 3888 (1967).  
275. O. Paleta, A. Pošta, Там же, **33**, 1294 (1968).  
276. И. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. П. Макаров, ЖОХ, **33**, 3386 (1963).  
277. P. B. D. de la Mare, R. Bolton, Electrophilic Additions to Unsaturated Systems. Elsevier, Amsterdam, 1966.  
278. P. B. D. de La Mare, Sci. Prog., Oxf., **56**, 243 (1968).  
279. H. C. Brown, R. L. Sharp, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5851 (1966).  
280. J. R. Phillips, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., **1962**, 94.  
281. А. И. Титов, ДАН, **149**, 330 (1963).  
282. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1946.

283. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, В. А. Комаров, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **8**, 709 (1963).
284. V. Weinmayer, J. Org. Chem., **28**, 492 (1963).
285. V. Weinmayer, Ам. пат. 2992276 (1961); C. A., **55**, 23347 (1961).
286. V. Weinmayer, Ам. пат. 2999884 (1961); C. A., **56**, 325 (1962).
287. Imperial Chemical Industries Ltd, Франц. пат. 1496633 (1967); C. A., **69**, 51584 (1968).
288. J. I. G. Cadogan, M. J. Perkins, Chemistry of Alkenes (Editor S. Patai). Interscience, London, 1964.
289. C. Walling, D. Seymour, K. Wolfstern, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2559 (1948).
290. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1952**, 2804.
291. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, J. Chem. Phys., **27**, 1247 (1957).
292. R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, J. Chem. Soc., **1956**, 61.
293. J. M. Tedder, J. C. Walton, Trans. Faraday Soc., **62**, 1859 (1966).
294. J. I. G. Cadogan, E. G. Duell, J. Chem. Soc., **1962**, 4154.
295. R. N. Haszeldine, Там же, **1953**, 3565.
296. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, Там же, **1955**, 3005.
297. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, Там же, **1954**, 923.
298. J. F. Harris, F. W. Stacey, J. Am. Chem. Soc., **83**, 840 (1961).
299. R. Fields, H. Goldwhite, R. N. Haszeldine, J. Kirman, J. Chem. Soc., (C), **1966**, 2075.
300. J. R. Case, N. H. Ray, H. L. Roberts, Там же, **1961**, 2070.
301. J. F. Harris, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3148 (1962).
302. F. W. Stacey, J. F. Harris, J. Org. Chem., **27**, 4089 (1962).
303. J. I. G. Cadogan, D. H. Hey, Quart. Rev., **8**, 308 (1954).
304. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, J. Chem. Soc., **1957**, 2800.
305. J. M. Tedder, J. V. C. Walton, Proc. Chem. Soc., **1964**, 420.
306. A. M. Lovelace, W. Postelnek, D. A. Rausch, Aliphatic Fluorine Compounds, Reinhold, N. Y., 1958, стр. 37.
307. R. Huisgen, R. Grashey, J. V. Sauer, См. 288, стр. 739.
308. W. H. Sharkey, Fluorine Chem. Rev. (Editor P. Tarrant), M. Dekker, N. Y., 1968, т. 2, стр. 1.
309. D. D. Coffman, R. D. Barrick, R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **71**, 490 (1949).
310. J. Sauer, Angew. Chem., **79**, 76 (1967).
311. J. D. Roberts, C. M. Sharts, Org. Reactions, **12**, 1 (1962).
312. J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, H. K. Sinclair, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **80**, 245 (1958).
313. H. P. Braendlin, G. A. Grindahl, Y. S. Kim, E. T. McBee, Там же, **84**, 2112 (1962).
314. P. D. Bartlett, K. E. Schneller, Там же, **90**, 6071 (1968).
315. P. D. Bartlett, Science, **159**, 833 (1968).
316. B. Arkinson, A. B. Trenwith, J. Chem. Soc., **1953**, 2082.
317. J. R. Lacher, G. W. Tompkin, J. D. Park, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1693 (1952).
318. P. Tarrant, E. W. Johnson, W. S. Brey, J. Org. Chem., **27**, 602 (1962).
319. J. D. Park, H. V. Holler, J. R. Lacher, Там же, **25**, 990 (1960).
320. B. Arkinson, M. Stedman, J. Chem. Soc., **1962**, 512.
321. W. C. Solomon, L. A. Dee, J. Org. Chem., **29**, 2790 (1964).
322. W. R. Cullen, P. Singh, Canad. J. Chem., **41**, 2397 (1963).
323. J. D. La Zerte, D. A. Rausch, R. J. Koshar, J. D. Park, W. H. Pearlson, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5639 (1956).
324. M. Hauptschein, A. H. Fainberg, M. Braid, Там же, **80**, 842 (1958).
325. A. L. Henne, R. P. Ruh, Там же, **69**, 279 (1947).
326. W. R. Roth, Chem. Weekbl., **63**, 9 (1966).
327. N. Tyutyul'kov, P. Markov, Monatsh. Chem., **99**, 861 (1968).
328. I. R. Epstein, Trans. Faraday Soc., **63**, 2085 (1967).
329. L. Salem, J. Am. Chem. Soc., **90**, 543 (1968).
330. L. Salem, Там же, **90**, 553 (1968).
331. P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, B. Seidel, Там же, **86**, 616 (1964).
332. L. K. Montgomery, K. Schneller, P. D. Bartlett, Там же, **86**, 622 (1964).
333. P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, Там же, **86**, 628 (1964).
334. P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich, L. K. Montgomery, J. Org. Chem., **32**, 1290 (1967).
335. P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich, A. S. Wingrove, J. S. Swenton, L. K. Montgomery, B. D. Kramer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2049 (1968).
336. J. S. Swenton, P. D. Bartlett, Там же, **90**, 2056 (1968).
337. P. D. Bartlett, A. S. Wingrove, R. Owyang, Там же, **90**, 6067 (1968).
338. P. D. Bartlett, C. J. Dempster, L. K. Montgomery, K. E. Schneller, G. E. H. Wallbillich, Там же, **91**, 405 (1969).

339. P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich, Там же, **91**, 409 (1969).  
340. M. Prober, W. T. Miller, Там же, **71**, 598 (1949).  
341. I. L. Karle, J. Karle, T. B. Owen, R. W. Broge, A. H. Fox, J. L. Hoard, Там же, **86**, 2523 (1964).  
342. R. Jones, Chem. Revs., **68**, 785 (1968).  
343. J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc., **1953**, 2939.  
344. R. Cramer, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4621 (1967).  
345. K. F. Watterson, G. Wilkinson, Chem. a. Ind., **1959**, 991.  
346. R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, Proc. Chem. Soc., **1961**, 69.  
347. P. M. Treichel, J. H. Morris, G. H. A. Stone, J. Chem. Soc., **1963**, 720.  
348. P. W. Jolly, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, Там же, **1965**, 5830.  
349. G. W. Parshall, F. N. Jones, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5356 (1965).  
350. J. P. Collman, J. W. Kang, Там же, **89**, 844 (1967).  
351. M. Green, R. B. L. Osborn, A. J. Rest, F. G. A. Stone, Chem. Commun., **1966**, 502.  
352. R. Cramer, G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1392 (1965).  
353. M. J. Mays, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1965**, 6629.  
354. H. C. Clark, W. S. Tsang, J. Am. Chem. Soc., **89**, 529 (1967).  
355. J. B. Wilford, A. Foster, G. F. A. Stone, J. Chem. Soc., **1965**, 6519.  
356. J. B. Wilford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Organometal. Chem., **2**, 119 (1964).  
357. M. I. Bruce, F. G. A. Stone, Angew. Chem., **80**, 835 (1968).  
358. J. Kuthan, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **31**, 3593 (1966).  
359. G. Berthier, J. Serre, The Chemistry of the Carbonyl Group (Editor S. Patai), Interscience, London 1966, стр. 1.  
360. D. Peters, J. Chem. Soc., **1963**, 2015, 4017.  
361. H. R. Braendlin, E. T. V. McBee, Advances in Fluorine Chemistry, Butterworths, London, 1963, т. 3, стр. 1.  
362. N. P. Gambarjan, E. M. Rochlin, J. V. Zeifman, Cing Cing-Juan, I. L. Knunyants, Angew. Chem., **78**, 1008 (1966).  
363. C. G. Krespan, Science, **150**, 13 (1965).  
364. А. Б. Брукер, Е. И. Гринштейн, Л. З. Соборовский, ЖОХ, **36**, 1136 (1966).  
365. M. Hauptschein, R. A. Braun, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4930 (1955).  
366. D. E. McGreger, R. Stewart, M. M. Mosck, Canad. J. Chem., **41**, 1024 (1963).  
367. H. E. Simons, D. W. Wiley, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2288 (1960).  
368. J. F. Harris, J. Org. Chem., **30**, 2190 (1965).  
369. H. Fukuhara, L. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., **63**, 788 (1941).  
370. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **10**, 235 (1965).  
371. P. E. Newallis, E. J. Rumanowski, J. Org. Chem., **29**, 3114 (1964).  
372. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1622, 1688.  
373. W. J. Middleton, C. G. Krespan, J. Org. Chem., **32**, 951 (1967).  
374. W. J. Middleton, D. C. England, C. G. Krespan, Там же, **32**, 948 (1967).  
375. Н. П. Гамбарян, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1526.  
376. Е. М. Рохлин, Ю. И. Зейфман, Ю. А. Чебурков, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН, **161**, 1356 (1965).  
377. R. A. Braun, J. Org. Chem., **31**, 1147 (1966).  
378. H. C. Brown, Ch. R. Wetzel, Там же, **30**, 3724 (1965).  
379. H. C. Brown, R. Pater, Там же, **27**, 2858 (1962).  
380. W. L. Reilly, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6032 (1956).  
381. J. C. Grivas, A. Tauris, Canad. J. Chem., **39**, 761 (1961).  
382. H. C. Brown, D. Pilipovich, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4700 (1960).  
383. W. G. Finnegan, R. A. Henry, R. Lofquist, Там же, **80**, 3908 (1958).  
384. W. P. Norris, J. Org. Chem., **27**, 3248 (1962).  
385. H. C. Brown, R. J. Kassal, Там же, **32**, 1871 (1967).  
386. W. S. Durrel, J. A. Young, R. D. Dresdner, Там же, **28**, 831 (1963).  
387. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН, **153**, 1334 (1963).  
388. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 450.  
389. R. E. Banks, W. H. Cheng, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1962**, 3407.  
390. B. C. Bishop, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3409 (1962).  
391. С. П. Макаров, А. С. Филатов, А. Ю. Якубович, ЖОХ, **37**, 158 (1967).  
392. А. С. Филатов, С. П. Макаров, А. Ю. Якубович, Там же, **37**, 837 (1967).  
393. С. П. Макаров, А. Ю. Якубович, А. С. Филатов, М. А. Энглин, Т. Ю. Никифорова, Там же, **38**, 705 (1968).  
394. В. А. Гинзбург, Н. Ф. Привезенцева, Там же, **38**, 832 (1968).

395. М. А. Энглин, А. С. Филатов, Там же, **38**, 1409 (1968).  
396. И. Л. Кнунянц, Е. Г. Быховская, Б. Л. Дяткин, Н. В. Фросин, А. А. Геворкян, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **10**, 472 (1965).  
397. T. Mill, J. O. Rodin, R. M. Silverstein, C. Woolf, J. Org. Chem. **29**, 3715 (1965).  
398. W. J. Middleton, C. G. Krespan, Там же, **33**, 3625 (1968).  
399. M. E. Hermes, R. A. Braun, Там же, **31**, 2568 (1966).  
400. Л. А. Симонян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева, **11**, 467 (1966).  
401. W. H. Urry, J. H. Y. Nin, L. G. Lundsted, J. Org. Chem., **33**, 2302 (1968).  
402. R. L. Adelman, Там же, **33**, 1400 (1968).  
403. E. T. McBee, O. R. Pierce, J. F. Higgins, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1736 (1952).  
404. O. R. Pierce, J. C. Sign, E. T. McBee, Там же, **75**, 6324 (1953).  
405. E. T. McBee, O. R. Pierce, D. D. Meyer, Там же, **77**, 917 (1955).  
406. K. N. Campbell, J. O. Knobloch, B. K. Campbell, Там же, **72**, 4380 (1950).  
407. A. D. Josey, J. Org. Chem., **29**, 707 (1964).  
408. M. E. Redwood, C. J. Willis, Canad. J. Chem., **45**, 389 (1967).  
409. F. W. Evans, M. H. Litt, A. M. Weidler-Kubanek, E. P. Avonda, J. Org. Chem., **33**, 1837 (1968).  
410. J. K. Ruff, A. R. Pitochelli, M. A. Lustig, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4531 (1966).  
411. M. Lustig, A. R. Pitochelli, J. K. Ruff, Там же, **89**, 2841 (1967).  
412. D. P. Graham, J. Weinmayr, J. Org. Chem., **31**, 957 (1966).  
413. F. W. Evans, M. H. Litt, A. M. Weidler-Kubanek, F. P. Avonda, Там же, **33**, 1839 (1968).  
414. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 355.  
415. Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлина, Ю. В. Зейфман, Там же, **1965**, 1466.  
416. Б. Р. Лившиц, И. А. Дьяченко, В. П. Палий, Н. П. Гамбарян, Там же, **1967**, 614.  
417. W. A. Sheppard, J. Org. Chem., **33**, 3297 (1968).  
418. J. J. Murray, Там же, **33**, 3306 (1968).  
419. D. M. Gale, C. G. Krespan, Там же, **33**, 1002 (1968).  
420. J. F. Harris, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1553 (1962).  
421. И. А. Дьяченко, Б. Р. Лившиц, Н. П. Гамбарян, В. А. Комаров, Ч. А. Абдулганиева, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 590 (1966).  
422. Н. П. Гамбарян, Л. А. Симонян, П. В. Петровский, Изв. АН СССР, ОХН, **1967**, 918.  
423. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1955**, 1881.  
424. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, Там же, **1956**, 3416.  
425. S. Andreades, J. Org. Chem., **27**, 4163 (1962).  
426. W. J. Linn, Там же, **29**, 3111 (1964).  
427. J. M. Jarvie, W. E. Fitzgerald, G. J. Janz, J. Am. Chem. Soc., **78**, 978 (1956).  
428. G. J. Janz, A. R. Monahm, J. Org. Chem., **29**, 569 (1964).  
429. G. J. Janz, A. R. Monahm, Там же, **30**, 1249 (1965).  
430. Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 1472.  
431. И. Ю. Якубович, С. М. Розенштейн, С. Е. Васюков, Б. И. Тетельбаум, В. И. Якутин, ЖОХ, **36**, 728 (1966).  
432. A. L. Henne, M. S. Newman, L. S. Quill, R. A. Staniforth, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1819 (1947).  
433. J. C. Reid, M. Calvin, Там же, **72**, 2948 (1950).  
434. T. J. Price, H. A. LaZertte, J. R. Lacher, Там же, **75**, 2698 (1953).  
435. J. D. Park, H. C. Brown, J. R. Lacher, Там же, **75**, 4753 (1953).  
436. E. D. Bergmann: Sjezd Cs. spolecnosti chemické, Praha, **7.7.** 1966.  
437. L. M. Stock, H. C. Brown, Adv. Phys. Org. Chem., **1**, 35 (1963).  
438. C. K. Ingold, Otázky struktury a mechanismu v organické chemii, CSAV, Praha **1957**, стр. 277.  
439. L. M. Stock, A. Himoe, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4605 (1961).  
440. E. Nield, R. Stephens, J. Tatlow, J. Chem. Soc., **1959**, 166.  
441. W. F. Beckert, J. V. Lowe, J. Org. Chem., **32**, 582 (1967).  
442. W. F. Beckert, J. V. Lowe, Там же, **32**, 1212 (1967).  
443. P. L. Coe, A. E. Jukes, Tetrahedron **24**, 5913 (1968).  
444. A. Streitwieser, F. Mares, J. Am. Chem. Soc., **90**, 644 (1968).  
445. A. Streitwieser, J. A. Hudson, F. Mares, Там же, **90**, 648 (1968).  
446. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, Chem. Revs., **49**, 273 (1951).  
447. J. Miller, H. W. Yeung, Austral. J. Chem., **20**, 379 (1967).  
448. K. C. Ho, J. Miller, Там же, **19**, 423 (1966).  
449. J. Burdon, W. B. Hollyhead, J. Chem. Soc., **1965**, 6326.

450. J. Burdon, D. R. King, J. C. Tatlow, *Tetrahedron*, **22**, 2541 (1966).  
451. S. D. Ross, *Progress in Physical Organic chemistry*, Interscience, N. Y., 1963, т. 1, стр. 31.  
452. E. R. Parker, *Advances in Fluorine Chemistry*, Butterworths London 1963, т. 3, стр. 63.  
453. G. S. Hammond, L. R. Parks, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 340 (1955).  
454. J. Meisenheimer, *Ann.*, **323**, 205 (1902).  
455. J. Miller, K. W. Wong, *Austral. J. Chem.*, **18**, 117 (1965).  
456. T. O. Bamhole, W. L. Bewan, J. Hirst, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 119.  
457. R. E. Parker, T. O. Read, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 9.  
458. N. B. Chapman, R. E. Parker, Там же, **1951**, 3301.  
459. J. F. Bunnett, W. D. Meritt, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5967 (1957).  
460. С. В. Соколов, Л. Н. Пушкина, Н. Ю. Губкина, Г. П. Татауров, Г. П. Коллеров, *ЖОХ*, **37**, 181 (1967).  
461. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1628 (1963).  
462. J. Miller, A. J. Parker, Там же, **83**, 117 (1961).  
463. D. J. C. Fierens, A. Halleuz, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **64**, 717 (1955).  
464. S. Carrá, M. Raimondi, M. Simonetta, *Tetrahedron*, **22**, 2673 (1966).  
465. J. Kuthan, V. Skála (Неопубликованные данные).  
466. R. W. Taft, F. Prosser, L. Goodman, G. T. Davis, *J. Chem. Phys.*, **38**, 380 (1963).  
467. D. W. Davies, *Mol. Phys.*, **13**, 465 (1967).  
468. G. L. Caldow, Там же, **11**, 71 (1966).  
469. J. D. Coz, H. A. Gundry, A. J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 653 (1964).  
470. R. Daudel, *Vínová mechanika v modern chemii*, SNTL, Praha 1960.  
471. H. C. Brown, H. L. Gewanter, D. M. White, W. G. Woods, *J. Org. Chem.*, **25**, 634 (1960).  
472. G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5692 (1967).  
473. D. T. Clard, J. N. Murrel, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1250.  
474. D. P. Craig, G. Doggett, *Mol. Phys.*, **8**, 485 (1964).  
475. J. Burdon, *Tetrahedron*, **21**, 3373 (1965).  
476. M. Godfrey, *J. Chem. Soc. (B)*, **1967**, 799.  
477. A. E. Pawlath, A. J. Leffler, *Aromatic Fluorine Compounds*. Reinhold, N. Y., 1962.  
478. L. A. Wall, J. Pummer, J. E. Fearn, J. M. Antonucci, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **67A** (5), 481 (1963); *C. A.*, **60**, 9170 (1964).  
479. J. Burdon, V. A. Damodaran, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 763.  
480. P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, J. C. Tatlow, Там же, **1960**, 4754.  
481. G. M. Brooke, J. Burdon, M. Stacey, J. C. Tatlow, Там же, **1960**, 1768.  
482. J. Burdon, J. Castamer, J. C. Tatlow, Там же, **1964**, 5017.  
483. D. G. Holland, J. G. Moore, Ch. Tamborski, *J. Org. Chem.*, **29**, 1562 (1964).  
484. M. T. Chaudhry, R. Stephens, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4281.  
485. R. J. Harper, E. J. Soloski, Ch. Tamborski, *J. Org. Chem.*, **29**, 2385 (1964).  
486. Г. Г. Якобсон, Т. Д. Петрова, Л. И. Канн, Т. И. Савченко, А. К. Петров, Н. Н. Воронцов, *ДАН*, **153**, 926 (1964).  
487. G. M. Brooke, M. A. Quasem, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 865.  
488. R. D. Chambers, J. A. Jakson, W. K. R. Musgrave, R. A. Storey, Там же, **1968**, 2221.  
489. W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, J. E. G. Kemp, *Chem. Commun.*, **1969**, 203.  
490. J. G. Allen, J. Burdon, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6329.  
491. D. J. Alsop, J. Burdon, J. C. Tatlow, Там же, **1962**, 1801.  
492. B. R. Letchford, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, Там же, **1964**, 1776.  
493. V. C. R. McLoughlin, J. Thrower, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 1557.  
494. R. J. DePasquale, Ch. Tamborski, *J. Org. Chem.*, **33**, 1658 (1968).  
495. E. V. Aroskar, P. J. N. Brown, R. G. Plesey, R. Stephens, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 1569.  
496. G. M. Brooke, J. Burdon, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 802.  
497. J. G. Allen, J. Burdon, J. C. Tatlow, Там же, **1965**, 1045.  
498. B. Gething, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, Там же, **1962**, 186.  
499. R. D. Chambers, J. Hutchinson, W. K. R. Musgrave, Там же, **1964**, 3736.  
500. R. D. Chambers, J. A. H. MacBride, W. K. R. Musgrave, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 2116.  
501. R. E. Banks, D. S. Field, R. N. Haszeldine, Там же, **1967**, 1822.  
502. J. Burdon, J. G. Campbell, I. W. Parsons, J. C. Tatlow, *Chem. Commun.*, **1969**, 27.  
503. В. Д. Штейнгарц, Г. Г. Якобсон, Н. Н. Ворожцов, Там же, **170**, 1348 (1966).

504. S. W. Charles, J. T. Pearson, E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1156 (1963).
505. P. A. Claret, G. R. Williams, J. Coulson, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 341.
506. G. Camaggi, F. Gozzo, G. Gevidalli, *Chem. Commun.*, **1966**, 313.
507. I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2070 (1966).
508. M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, R. Hubbard, *Chem. Commun.*, **1969**, 202.
509. E. E. Van Tamelien, C. P. Popas, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3298 (1964).
510. I. Haller, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2882 (1968).
511. E. Ratajczak, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 509.
512. J. Cook, M. Green, N. Mayne, F. G. A. Stone, *Там же*, **1968**, 1771.
513. R. E. Banks, R. E. Burgess, W. M. Cheng, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 575.
514. R. D. Chambers, M. Hole, W. K. R. Musgrave, R. A. Storey, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 53.
515. G. J. Tiessens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.*, **48**, 1068 (1929).
516. E. J. Forbes, R. D. Stacey, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2019.
517. C. Füller, J. C. Tatlow, *Там же*, **1961**, 3198.
518. H. A. Fainberg, M. Hauptschein, M. Braid, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 842 (1958).
519. D. I. McCane, I. M. Robinson, *Ам. пат.* 3316312 (1967).
520. G. M. Brooke, J. Burdon, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3253.
521. J. Burdon, W. Hollyhead, J. C. Tatlow, *Там же*, **1965**, 5152.
522. Б. Л. Дяткин, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, *ДАН*, **176**, 94 (1967).

Кафедра органической химии,  
Химико-технологический институт,  
Прага, ЧССР