

УДК 547.464.6

ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРФОРМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. М. Рохлин, Ё. Г. Абдуганиев, У. Утебаев

Рассмотрены методы получения и химические свойства производных перфторметакриловой кислоты. Для этих соединений наиболее характерны реакции с нуклеофилами, в том числе с очень слабыми; широко распространены реакции циклоприсоединения; некоторые производные перфторметакриловой кислоты вступают в полимеризацию и сополимеризацию с различными ненасыщенными соединениями.

Библиография — 83 ссылки.

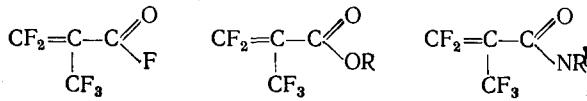
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	117
II. Способы получения	1178
III. Химические свойства	1184

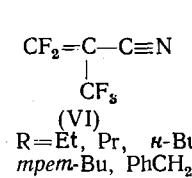
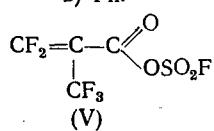
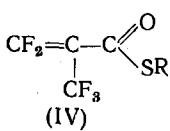
I. ВВЕДЕНИЕ

Сравнительная доступность и высокая реакционная способность производных α, β -ненасыщенных фторсодержащих карбоновых кислот делают понятным интерес, который проявляют к ним исследователи, работающие как в области «чистой», так и в области прикладной химии фторорганических соединений. Особенно реакционноспособными оказались производные перфторметакриловой кислоты (ПФМК). Интенсивное изучение этого класса соединений начато лишь в самые последние годы, но уже за короткое время удалось показать многообразие их превращений и открываемые ими широкие синтетические возможности. Не исключено, что некоторые производные ПФМК смогут найти применение в качестве мономеров.

Сама ПФМК и ее соли до сих пор не получены. Вполне возможно, что эти соединения (особенно соли) вообще не способны существовать, так как в их молекулах содержались бы одновременно нуклеофильный центр (группа COOH или COO^-) и сильно электрофильная группировка $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-$. Однако в литературе описаны производные ПФМК — фторангидрид (I), эфиры (II), диалкиламиды (III), эфиры тиоловой кислоты (IV), смешанный ангидрид ПФМК и фторсульфоновой кислоты (V) и нитрил ПФМК (VI).



R=a) Me,
б) Et,
в) Ph.



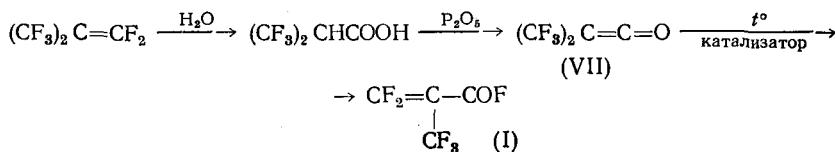
Настоящий обзор посвящен описанию способов получения и химических свойств этих производных.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПФМК

Высокая реакционная способность производных ПФМК, как правило, не позволяет применять для их получения обычные методы синтеза перфторолефинов или производных перфторкарбоновых кислот. В большинстве случаев пришлось разрабатывать специальные методы (или специальные приемы) для получения этих соединений.

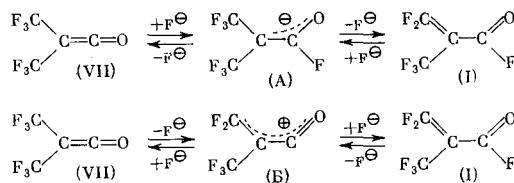
1. Изомеризация *бис(трифторметил) кетена*

Первый представитель производных ПФМК — фторангидрид (I) получен изомеризацией сравнительно доступного *бис*(трифторметил)кетена (VII)¹:



Это превращение осуществляется при пропускании газообразного бис(трифторметил)кетена над NaF при $200\text{--}300^\circ$ ⁵ или через пустую стеклянную трубку при 400° ⁶, а также при нагревании под давлением со стеклянной ватой¹, с катализитическим количеством $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ ⁷ или с дигидрированным эфирем (лучше в присутствии ZnCl_2)¹.

Реакция обратима; в результате образуются равновесные смеси, содержащие ~60% бис(трифторметил)кетена (т. кип. 5–6°) и ~40% фторангидрида ПФМК (т. кип. 51,5°). Каталитическое действие NaF указывает на промежуточное образование мезомерного фторкарбаниона (А); в отсутствие NaF небольшие количества иона F^- получаются, вероятно, за счет травления стекла⁶. Наоборот, при изомеризации под действием кислот Льюиса ($ZnCl_2$, BF_3) предполагается отщепление аниона F^- с промежуточным образованием мезомерного карбоний-катиона (Б)⁷:



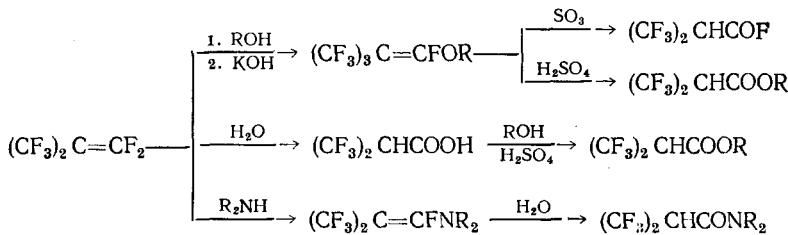
Изомеризация *бис*(трифторметил)кетена — наиболее удобный способ получения фторангидрида ПФМК. Однако, к сожалению, другие производные ПФМК обычно не могут быть получены непосредственно из фторангидрида, так как атака нуклеофилов направляется в первую очередь на β -атом углерода «акриловой» системы, а не на карбонильную группу (см. гл. III). Поэтому для получения производных ПФМК из фторангидрида (I) необходимы защита реакционноспособной группировки $\text{CF}_2=\text{C}\backslash$ (например, галогенированием), последующая реакция с нуклеофилом (например, со спиртом) и снятие защиты (см. ⁸)*. Впро-

* О способе получения метилового эфира ПФМК из фторангидрида через перфтор-метакрилоилфторсульфонат (V), см. на стр. 1184.

чем, в большинстве случаев удобнее использовать другие способы получения производных ПФМК — дегидрофторирование производных α -гидрогексафторизомасляной кислоты и электрофильное отщепление фтористых алкилов от аллоксиполифторизобутиленов.

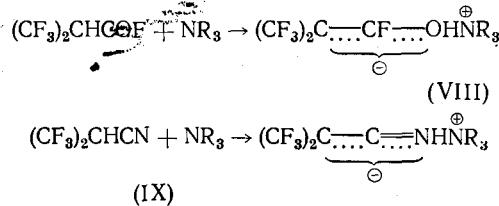
2. Дегидрофторирование производных α -гидрогексафторизомасляной кислоты

Производные α -гидрогексафторизомасляной кислоты (ГФИМК) — довольно доступные соединения; они легко получаются из перфторизобутилена (см., например, ⁹⁻¹¹):



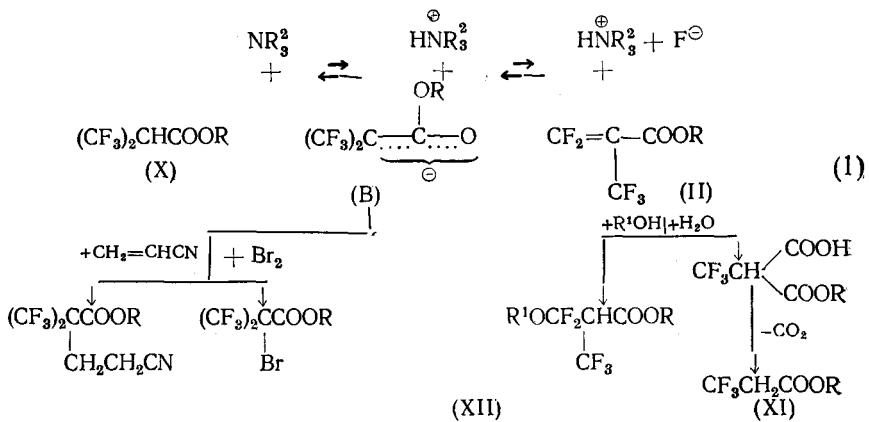
Эти производные содержат протоноподвижный атом водорода в α -положении и в принципе должны легко дегидрофторироваться в присутствии оснований. Однако обычный способ получения перфторолефинов — дегидрофторирование фторалканов при действии щелочей ¹²⁻¹⁴ — в данном случае неприменим, так как производные ПФМК очень легко подвергаются дальнейшей атаке нуклеофилом ⁷ (см. гл. III).

При действии триэтиламина на фторангидрид ГФИМК осуществляется лишь первая стадия дегидрофторирования — отщепление протона, и образуется устойчивая соль (VIII), содержащая мезомерный перфторизобутенолят-анион ¹. Аналогично реагирует и нитрил ГФИМК (IX) ¹⁵:

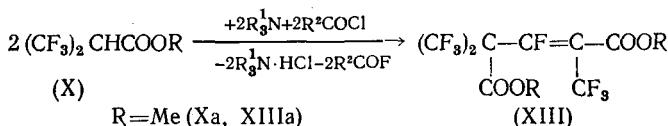


(IX)

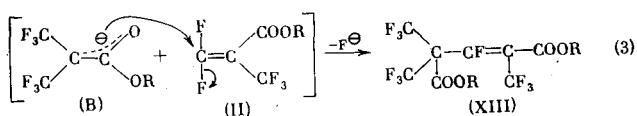
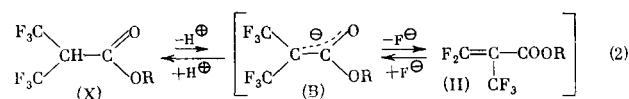
Эфиры ГФИМК (X), в которых атом водорода менее подвижен, при действии третичного амина образуют равновесные смеси, содержащие в основном исходный эфир, наряду с небольшими количествами мезомерного карбаниона (B) и эфира ПФМК (II). Добавление третьего компонента, реагирующего либо с карбанионом, либо с эфиром ПФМК, смешает равновесие в сторону образования конечных продуктов ^{6, 14}. Действительно, эфиры ГФИМК в присутствии триэтиламина или пиридина легко бромируются ^{16, 17} и цианэтилируются ¹⁸, а при действии воды и спиртов дают, соответственно, эфиры β, β -трифторпропионовой кислоты (XI) ¹⁹ и эфиры α -гидро- β -аллоксипентафторизомасляных кислот (XII) ²⁰:



Выведение из равновесия аниона F^\ominus (например, при действии ацилхлорида) должно привести к получению эфира ГФИМК. Известно, что моногидроперфторизобутан $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ при взаимодействии с триэтиламином и хлористым бензоилом дегидрофторируется, давая перфторизобутилен $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ ²⁰. Однако аналогичная реакция с эфиром ГФИМК приводит лишь к «димеру» (XIIIa)^{21, 22}:

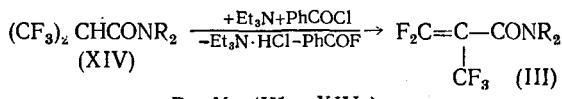


Очевидно, при этом промежуточно образуется эфир ПФМК (II), но исключительная реакционная способность этого соединения не позволяет его выделить, так как оно тотчас реагирует с фторкарбанионом (B); в результате замещения винильного атома фтора получается «димер» (XIII):



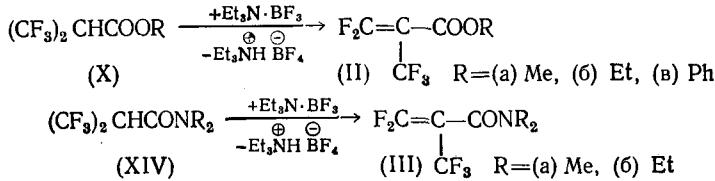
Аналогично взаимодействие перфторизобутенолята триэтиламмония (VIII) с ацилхлоридом приводит к «δ-лактон-димерам»^{8, 23} (ср. уравнение (10)).

Диметиламид ПФМК, менее реакционноспособный, чем фторангидрид и эфиры ПФМК, может быть получен из насыщенного амида (XIVa) при действии триэтиламина и хлористого бензоила⁷.

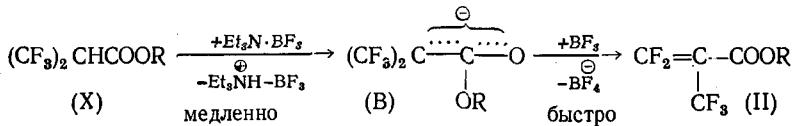


$R=Me$ (IIIa, XIVa)

аддукт триэтиламина с трехфтористым бором $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$. Эфиры и диалкиламиды ГФИМК при действии этого аддукта превращаются в производные ПФМК (II) и (III) с хорошими выходами^{7, 10, 24}:

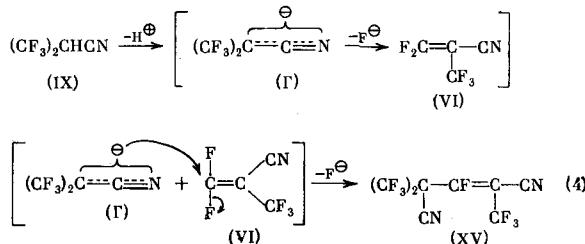


В продуктах реакции отсутствуют «димеры», даже при дегидрофотопировании эфиров ГФИМК. Очевидно, нуклеофильность аддукта $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ настолько понижена, что образование карбаниона (В) осуществляется медленно по сравнению со следующей стадией — отщеплением аниона F^- от этого карбаниона:



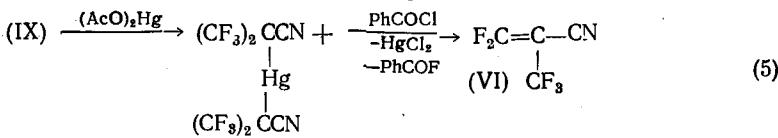
Карбанион (В) в смеси не накапливается и не успевает прореагировать с эфиром ПФМК, что привело бы к «димеру» (ХII). Дегидрофторирование диметиламида ПФМК ускоряется в присутствии триэтиламина и замедляется в присутствии $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$. Это, по-видимому, является подтверждением того, что самая медленная стадия, определяющая скорость всего процесса дегидрофторирования — гетеролиз связи $\text{C}-\text{H}$ ¹⁰.

При попытке синтеза нитрила ПФМК этим способом из нитрила ГФИМК был получен лишь «димер» (XV). Для такой сильной СН-кислоты, как нитрил (IX), равновесие гетеролиза связи С—Н сдвинуто вправо (ср. ¹⁵), так что получаются достаточные количества карбаниона (Г), который способен реагировать с нитрилом ПФМК, образуя динитрил (XV)¹⁰:



При использовании менее основного аддукта пиридина с трехфтористым бором также получен лишь «димер»¹⁰.

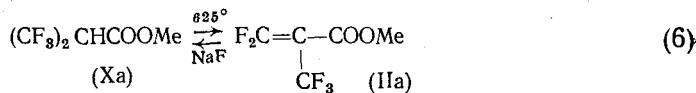
Нитрил ПФМК удается получить из насыщенного нитрила (IX) необходимым путем — через ртутьноорганическое производное²⁶:



* Аналогично из эфира трифторметилмалоновой кислоты получен эфир дифторметиленмалоновой кислоты $F_2C=C(COOMe)_2$ ²⁵.

Еще один способ получения производных ПФМК из соответствующих производных ГФИМК — термическое дегидрофторирование в паровой фазе над катализатором. При дегидрофторировании фторангидрида ГФИМК реакция осложняется изомеризацией и димеризацией. Так, при пропускании паров фторангидрида ГФИМК над NaF получена смесь фторангидрида ПФМК и *бис*(трифторметил)кетена⁹. В других условиях при действии KF образуются «δ-лактон-димеры» (ср. уравнение 10), а при 400° над стеклянной ватой получается смесь, содержащая, помимо фторангидрида ПФМК и *бис*(трифторметил)кетена, еще 2-гидроперфторпропен и другие продукты⁸.

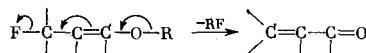
Метиловый эфир ПФМК получают дегидрофторированием метилового эфира ГФИМК над NaF ^{9, 27}:



При этом образуется равновесная смесь, содержащая почти равные количества продукта дегидрофторирования и исходного насыщенного эфира; разделение смеси перегонкой затруднительно из-за близких температур кипения этих двух соединений. Имеется указание (без экспериментальных данных) на целесообразность применения в этой реакции NaF совместно с кварцем^{27 *}.

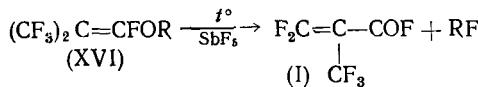
3. Электрофильное отщепление фтористых алкилов от алcoxиполифторизобутиленов

Один из возможных путей создания фторсодержащей сопряженной α,β -ненасыщенной карбонильной системы — отщепление фтористого алкила от алкооксифторолефина²⁹⁻³¹:



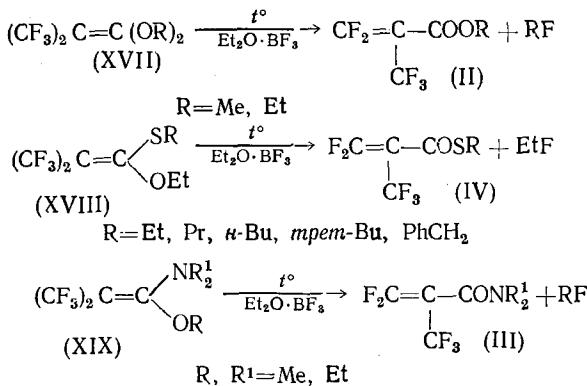
Этот метод, не получивший широкого распространения в других случаях, успешно применяется для получения производных ПФМК из сравнительно доступных аллоксиполифторизобутиленов^{7, 32-34}.

Так, нагревание алкилперфторизобутиловых эфиров (XVI) в присутствии катализитических количеств SbF_5 или $Et_2O \cdot BF_3$, с одновременной отгонкой образующегося продукта, приводит к фторангидриду ПФМК³³. При нагревании диалкилацеталей *бис*(трифторметил)кетена (XVII), диалкилтиоацеталей (XVIII) или O, N, N -триалкиламиноацеталей (XIX) с катализитическим количеством $Et_2O \cdot BF_3$ образуются соответственно эфиры³³, тиоловые эфиры³⁴ или диалкиламиды ПФМК³³ **:

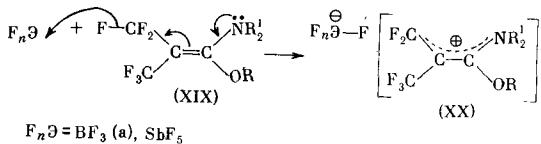


* При дегидрофторировании фторангидрида α -гидротетрафторпропионовой кислоты CF_3CHFCOF использование NaF и кварца позволяет получить фторангидрид перфторакриловой кислоты с хорошим выходом. Трубку набивают попаременно этими двумя катализаторами, располагая их слоями²⁸.

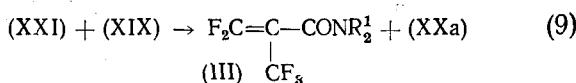
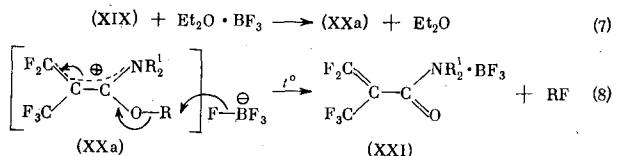
** Аналогично из эфиров $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFOR}$ получен фторангидрид перфторакриловой кислоты^{7, 33}, а из ацеталей карбалькоокситрифторметилкетенов — эфиры дифторметилен-малоновой кислоты $\text{CF}_2=\text{C}(\text{COOR})\text{COOR}'$ ³⁵.



Эти превращения осуществляются при температуре ~ 100 — 140° . Обычно фтористый этил отщепляется в несколько более мягких условиях, чем фтористый метил^{7, 33}. При нагревании до 200° аминоацеталь (XIX), $R=R^1=Me$, расщепляется и без добавления катализатора. Роль кислоты Льюиса, очевидно, заключается в отщеплении аллильного атома фтора от аллоксиолефина, что приводит к образованию мезомерного карбоний-катиона. В случае аминоацеталей (XIX) были получены устойчивые соли (XX), содержащие такие катионы^{7, 33}:



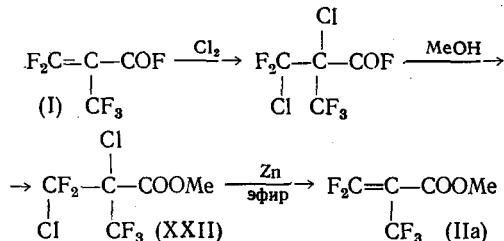
Расщепление аминоацеталей при нагревании с катализитическим количеством кислоты Льюиса осуществляется по следующей схеме (каждая стадия подтверждена экспериментально): образование соли (XXa) (7); расщепление этой соли при нагревании, за счет алкилирования комплексного аниона BF_4^- мезомерным карбоний-катионом (8); обменная реакция между аддуктом диалкиламида ПФМК с трехфтористым бором (XXI) и следующей молекулой аминоацетала, в результате чего образуется конечный продукт — диалкиламид ПФМК (III) и регенерируется соль (XXa) (9). Последняя снова расщепляется, и так далее, пока практически весь аминоацеталь не превратится в алкилфторид и диалкиламид ПФМК^{7, 33}.



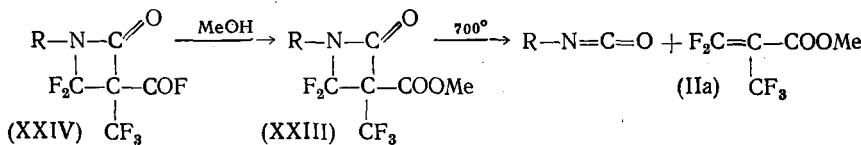
Механизм расщепления эфиров (XVI), ацеталей (XVII) и тиоацеталей (XVIII), вероятно, отличается в деталях от приведенной схемы, но роль кислоты Льюиса как агента для отщепления иона F^{\ominus} сохраняется⁷.

4. Прочие способы получения производных ПФМК

Эфир ПФМК впервые получен дехлорированием эфира α, β -дихлорпентафтторизомасляной кислоты (XXII) ⁸:

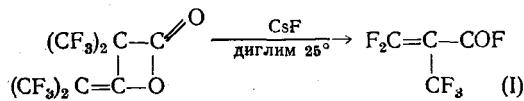


Этот же эфир с небольшим выходом образуется при термическом расщеплении азетидинонкарбонового эфира (XXIII), полученного из 1,2-циклоаддукта фторангидрида ПФМК с алкилизоцианатом (XXIV)^{5, 36} (см. стр. 1199):



Недавно предложен новый способ получения эфира ПФМК — взаимодействием перфторметакрилоилфторсульфоната (V) с Me_2O^{37} (см. уравнение (15)). Недостатком этого способа является трудность разделения смеси, содержащей эфир ПФМК и FSO_3Me . Смешанный ангидрид (V) получен при действии SO_3 на фторангидрид ПФМК (см. уравнение (22)).

Фторангидрид ПФМК образуется с небольшим выходом, наряду с другими продуктами, при действии CsF на « β -лактон-димер бис(три-фторметил)кетена»³:

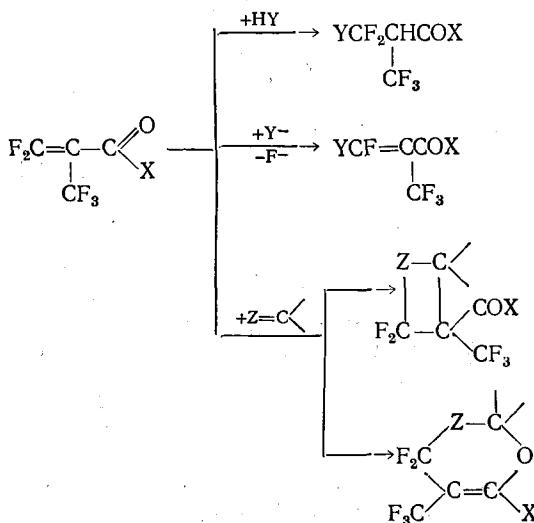


Механизм этой реакции не ясен. Возможно, что димер, хотя бы частично, распадается с образованием бис(трифторметил)кетена, который изомеризуется во фторангидрид ПФМК.

О получении нитрила ПФМК из *bis*(α -циангексафторизопропил) ртути см. выше (уравнение 5).

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПФМК

Химические свойства производных ПФМК, как правило, определяются реакционной способностью сильно электрофильной концевой дифторметиленовой группировки. Поэтому для них наиболее характерны реакции с нуклеофилами, приводящие, в зависимости от исходных соединений и реагентов (а иногда и от условий), к присоединению по связи $C=C$, «ванильному» замещению, 1,2- или 1,4-циклоприсоединению;

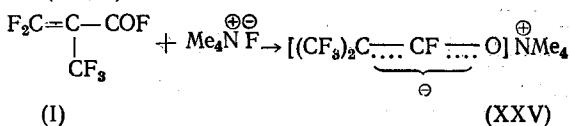


Таким образом, производные ПФМК в основном ведут себя подобно фторолефинам (см. ^{38, 39}), но обычно проявляют еще большую реакционную способность по отношению к нуклеофильным агентам. При сравнении с нефторированными α, β -ненасыщенными карбонильными соединениями ^{40, 41}, производные ПФМК также обнаруживают значительно большую электрофильность.

Реакции производных ПФМК с электрофилами почти неизвестны, а гомолитические реакции изучены мало.

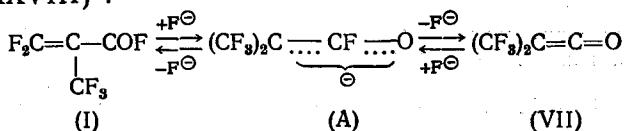
1. Реакции с галогенид-анионами

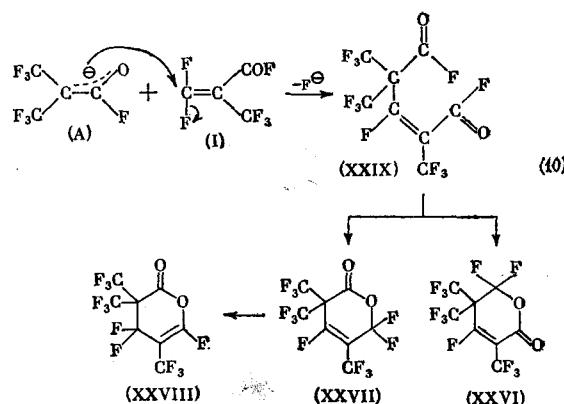
Фторангидрид ПФМК легко реагирует с анионом F^- , образуя мезомерный фторкарбанион — перфторизобутенолят-анион (A)⁶. В зависимости от условий реакции, дальнейшая судьба этого карбаниона может быть различной. Так, при взаимодействии фторангидрида ПФМК со фтористым тетраметиламмонием в ацетонитриле образуется тетраметиламмониевая соль (XXV)⁴²:



При нагревании до 300° над NaF фторангидрид ПФМК изомеризуется в *бис*(трифторметил) кетен ²⁻⁵; эта реакция обратима (см. стр. 1178).

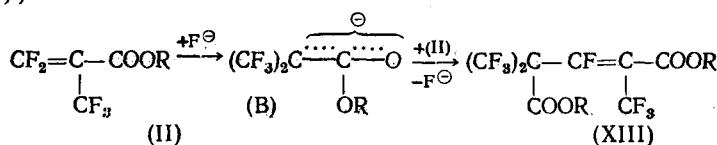
При действии фторидов щелочных металлов или триэтиламина на фторангидрид ПФМК или изомерный ему *бис*(трифторметил) кетен образуются « δ -лактон-димеры» (XXVI), (XXVII) и (XXVIII)^{3, 21, 43}. Очевидно, вначале получается мезомерный карбанион (A), который реагирует с фторангидридом ПФМК, замещая винильный атом фтора, а затем образующийся *бис*-фторангидрид (XXIX) циклизуется в « δ -лактон-димеры» (XXVI) и (XXVII); изомеризация (XXVII) приводит к соединению (XXVIII)⁶:





Димеризация в «б-лактон-димеры» осуществляется также в присутствии хлористого тетраэтиламмония^{3, 44} или хлористого цинка⁴⁵.

Эфиры ПФМК очень легко димеризуются в присутствии иона F^- , образуя дикарбоновые эфиры (XIII)^{10, 46, 47 *} (см. также уравнения (3), (14), (21));



Нитрил ПФМК димеризуется еще легче и не может быть получен даже в присутствии аддукта $R_3N \cdot BF_3$ ¹⁰ (см. уравнение (4)). Менее реакционноспособные диалкиламиды ПФМК не склонны к димеризации^{7, 46}.

Перфтор-трет-бутил-анион ($(CF_3)_3C^{\ominus}$), образующийся при присоединении иона F^{\ominus} к перфторизобутилену, реагирует с самыми различными электрофилами, давая соединения $(CF_3)_3CR$ ⁴⁹⁻⁵². Мезомерные карбанионы, полученные из производных ПФМК и аниона F^{\ominus} , также способны присоединять электрофильные частицы, хотя такие реакции гораздо менее изучены, чем в случае перфторизобутилена.

Более жестко, чем в случае перфторизобутилена.

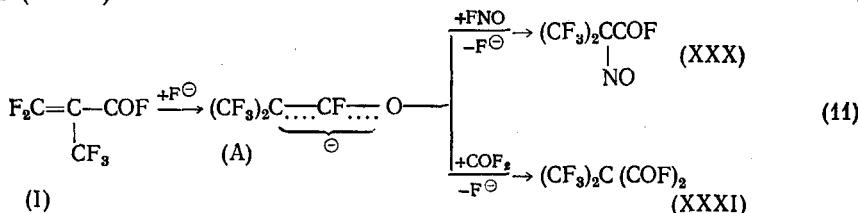
В результате присоединения протона образуются производные ГФИМК. Так, метиловый эфир ПФМК присоединяет фтористый водород в присутствии NaF , причем реакция обратима^{9, 27 **} (уравнение (6)). Подобно перфторизобутилену^{53, 54}, эфиры ПФМК в присутствии третичных аминов могут играть роль дегидрофторирующих агентов (уравнение (19)). Диметиламид ПФМК реагирует со фтористым водородом, выделяющимся при замещении винильного атома фтора действием фенолов или меркаптанов (уравнения 13, 18).

Взаимодействие фтористого нитрозила с фторангидридом ПФМК, приводящее к фторангидриду α -нитрозокарбоновой кислоты (XXX), вероятно, также начинается с присоединения аниона F^- по связи $C=C^{55}$ (ср. ³⁸). При действии дифторфосгена в присутствии KF фторангидрид ПФМК превращается в дифторангидрид *бис*(трифторметил)малоновой

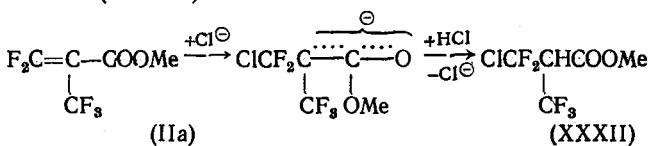
* Так же легко димеризуются эфиры дифторметиленмалоновой кислоты^{21, 35}. Описана также аналогичная димеризация перфторизобутилена⁴⁸ и эфира перфторакриловой кислоты⁹.

** Фторангидрид перфторакриловой кислоты также присоединяет HF в присутствии NaF⁹.

кислоты (XXXI)^{56 *}:

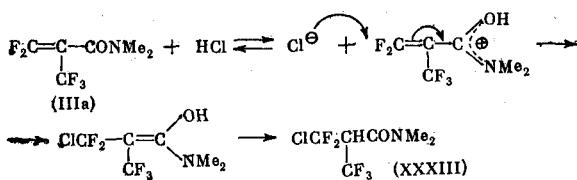


Метиловый эфир ПФМК не реагирует с хлористым водородом при комнатной температуре без катализатора, но в присутствии катализитического количества хлоргидрата пиридина легко дает эфир хлорпентафторизомасляной кислоты (XXXI)⁵⁷**:

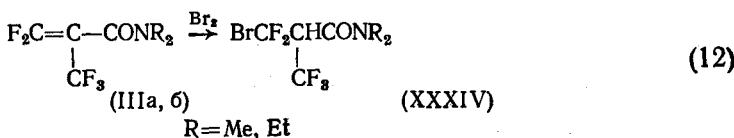


Нитрил ПФМК в отсутствие катализатора не взаимодействует с хлористым и бромистым водородом даже при 150° ²⁸.

В отличие от эфира и нитрила, диметиламид ПФМК легко присоединяет хлористый водород в неполярном растворителе в отсутствие катализатора, давая амид хлорзамещенной кислоты (XXXIII)⁵⁷. Очевидно, здесь имеет место «внутримолекулярный основной катализ». Протонирование амидной функции приводит к тому, что, с одной стороны, активируется молекула диалкиламида ПФМК, а с другой — в смеси появляется достаточно нуклеофильный анион Cl^\ominus , способный атаковать β -атом углерода^{46, 57}:



Продукты присоединения бромистого водорода (XXXIV) получены с небольшими выходами при попытках бромирования диалкиламидов ПФМК⁷:



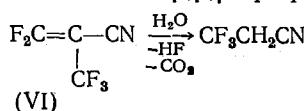
2. Реакции с О-нуклеофилами

Фторангидрид ПФМК легко реагирует с водой, превращаясь в три-фторметилмалоновую кислоту $\text{CF}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$ ⁷. При взаимодействии эфиров ГФИМК с водой в присутствии триэтиламина промежуточно

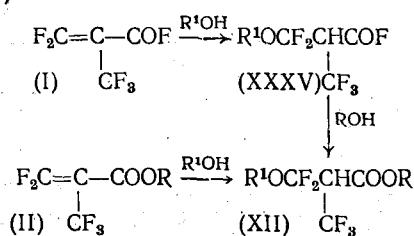
* Подобным образом фторангидрид перфторакриловой кислоты дает дифтор-ангидрид α -фтор- α -трифторметилмалоновой кислоты⁵⁶. Об аналогичной реакции с эфиром ПФМК см. стр. 1198.

** Перфоризобутилен также присоединяет галогеноводороды в присутствии оснований⁵⁸.

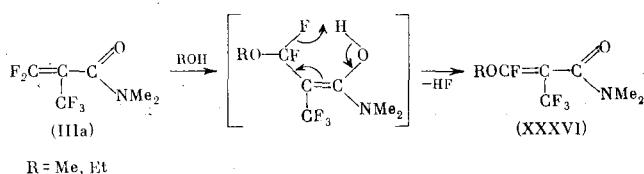
образующиеся эфиры ПФМК превращаются в эфиры β,β,β -трифторпропионовой кислоты за счет декарбоксилирования¹⁹ (уравнение 1). Нитрил ПФМК при действии воды дает β,β,β -трифторпропионитрил²⁰:



Двойная связь $\text{C}=\text{C}$ во фторангидриде ПФМК настолько электрофильна, что она реагирует с оксисоединениями быстрее, чем фторангидридная функция. При действии эквимолярных количеств спиртов (MeOH , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{COOMe}$) в мягких условиях фторангидрид ПФМК превращается в продукты присоединения (XXXV)^{8, 27} (см. также уравнение 17)*. С избытком спирта реагирует и группа COF , причем образуются эфиры α -гидро- β -алкоксипентафторизомасляных кислот (XII)^{4, 8, 21, 59}. Эфиры ПФМК также легко присоединяют спирты, давая аддукты (XII)^{8, 59 **}:



В отличие от фторангидрида и эфиров, диметиламид ПФМК при взаимодействии со спиртами дает лишь продукты замещения винильного атома фтора — диметиламиды α -трифторметил- β -фтор- β -алкоксипропионовых кислот (XXXVI) (в виде смесей *цис*- и *транс*-изомеров)^{59 ***}. Это отличие объясняется, вероятно, заметной основностью группы CONMe_2 , которая может связывать протон и препятствовать его присоединению к карбанионному центру^{7, 46, 59}:



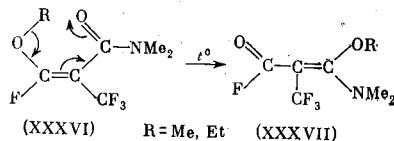
Известно, что перфторизобутилен легко реагирует со спиртами, образуя в основном продукты присоединения, наряду с небольшими количествами продуктов замещения^{61, 62}. Методом конкурирующих реакций показано, что метиловый эфир ПФМК реагирует со спиртом гораздо быстрее, чем перфторизобутилен или диметиламид ПФМК⁴⁶.

* Аналогичная реакция фторангидрида перфторакриловой кислоты с метанолом осуществляется в присутствии NaF и приводит к смеси, содержащей $\text{MeOCF}_2\text{CHFCOOMe}$, $\text{MeOCF}_2\text{CHFCOF}$, а также следы $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCOOMe}$ и $\text{CF}_3\text{CHFCOOMe}$.

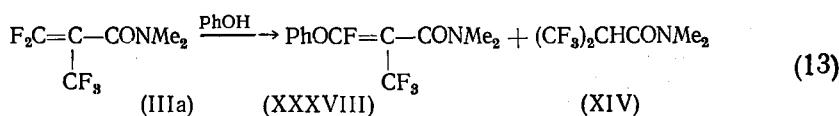
** В работе²⁰ указано, что нитрил ПФМК очень легко реагирует со спиртами, однако строение образующихся продуктов не приводится. Метиловый эфир перфторакриловой кислоты реагирует со спиртами в несколько более жестких условиях⁶⁰.

*** Гексафторизопропиоловый спирт $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ не реагирует с диметиламидом ПФМК при комнатной температуре⁵⁷.

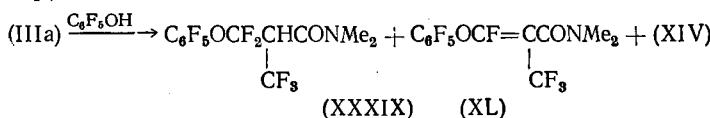
β-Алкоксиамиды (XXXVI) оказались малоустойчивыми соединениями. При нагревании они перегруппировываются во фторангидриды (XXXVII) за счет 1,5-перемещения алкила от «енольного» атома кислорода к карбонильному атому кислорода аллоксивинилкарбонильной системы⁵⁹:



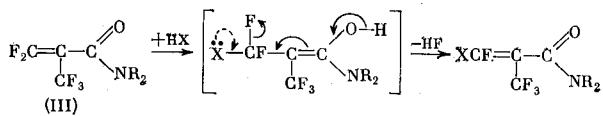
В отличие от реакции со спиртами, при взаимодействии с фенолами эфир ПФМК менее активен, чем диметиламид ПФМК. Метиловый эфир ПФМК не реагирует с фенолом и пентаафторфенолом при комнатной температуре*, а диметиламид ПФМК в этих условиях вступает в реакцию, правда, медленнее, чем в аналогичную реакцию со спиртами⁵⁷. С незамещенным фенолом образуется продукт «винильного» замещения (XXXVIII) (*цис*- и *транс*-изомер); выделяющийся фтористый водород присоединяется к исходному амиду (IIIa), давая диметиламид ГФИМК (XIV):



Пентафторфенол в основном образует продукт присоединения (XXXIX) и лишь в небольших количествах — продукт замещения (XL) (*цис*- и *транс*-изомер):



Сравнение активности различных О- и S-нуклеофилов в реакциях с диметиламидом ПФМК показало, что скорость реакции уменьшается в ряду, совершенно не совпадающем с порядком изменения кислотности: AlkOH ($\text{p}K_a \sim 18$) $>$ RCOOH^{**} ($\text{p}K_a$ 0,23—4,75) $>$ PhSH^{***} ($\text{p}K_a$ 8,0) $>$ $>$ $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ ($\text{p}K_a$ 5,5) $>$ $\text{PhCH}_2\text{SH}^{***}$ ($\text{p}K_a \sim 12$) $>$ PhOH ($\text{p}K_a$ 9,9) \gg \gg $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ ($\text{p}K_a$ 9,3). Очевидно, при значительном изменении природы нуклеофила (кислотность, нуклеофильность реакционного центра) изменяется механизм реакции, причем влияние основных свойств амидной функции оказывается в разной степени^{46, 57}. В образовании продуктов «ванильного» замещения существенную роль играет, по-видимому, $+M$ -эффект заместителя X , способствующий разрыву связи $\text{C}-\text{F}$:



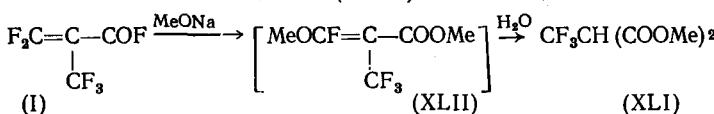
* Фторангирид ПФМК реагирует с фенолом при 100°, давая аддукт $\text{PhOC}_2\text{CH}(\text{CF}_3)\text{COF}^9$.

** См. уравнение (16).

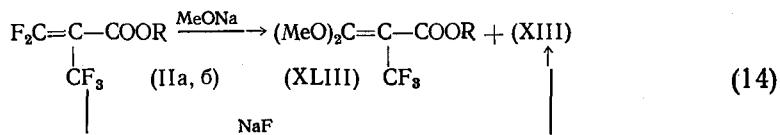
*** См. уравнение (18).

Если этот эффект незначителен, в большем количестве образуется продукт присоединения, благодаря атаке протона на центральный атом углерода.

Сведения о взаимодействии производных ПФМК с алкоголятами и фенолятами немногочисленны. Фторангидрид ПФМК при реакции с метилатом натрия и последующем гидролизе дает эфир трифторметилмалоновой кислоты (XLII)⁹. Вероятно, при этом первоначально образуется продукт «ванильного» замещения (XLII):

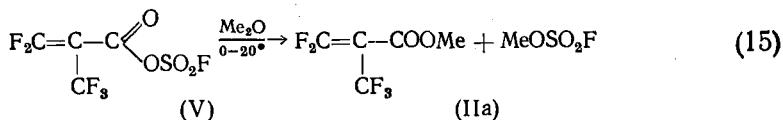


Из эфиров ПФМК при действии метилата натрия образуются ацетали замещенных кетенов (XLIII), наряду с «димерами» (XIII)⁴⁷:

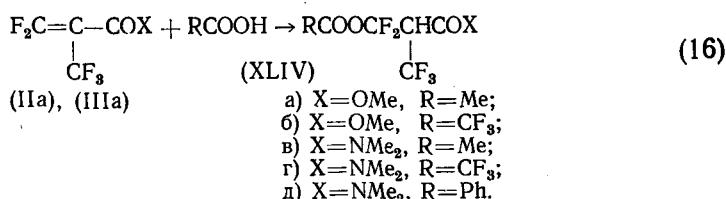


Из диметиламида ПФМК и фенолята натрия получен продукт «ванильного» замещения (XXXVIII)⁵⁷.

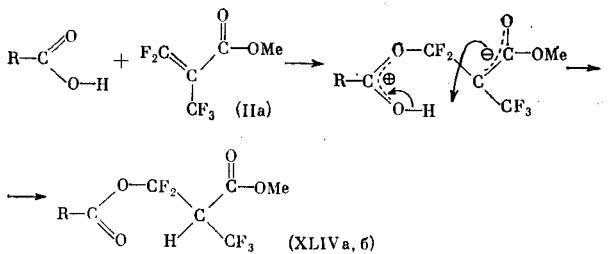
Смешанный ангидрид ПФМК и фторсульфоновой кислоты (V) легко взаимодействует с диметиловым эфиром. В отличие от всех других реакций производных ПФМК с нуклеофилами, при этом β -атом углерода не затрагивается и, таким образом, одно производное ПФМК превращается в другое; в результате получаются эфир ПФМК и метилфторсульфонат³⁷:



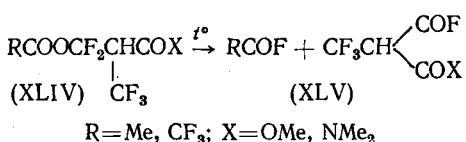
Производные ПФМК способны присоединять даже очень слабо нуклеофильные карбоновые кислоты в отсутствие основных катализаторов. Метиловый эфир ПФМК легко реагирует с уксусной или трифтормукусной кислотой, образуя продукты присоединения (XLIVa, б). Аналогичные реакции диметиламида ПФМК привели к β -ацилоксиамидам (XLIVb, г, д)⁵⁷:



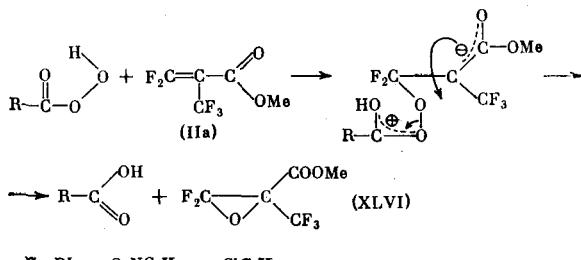
Если для реакции с диметиламидом ПФМК можно предположить «внутримолекулярный основной катализ», то в случае эфира ПФМК это гораздо менее вероятно (см. стр. 1187); возможно, что карбоновая кислота, даже трифтормукусная, в реакции с эфиром ПФМК выступает в качестве нуклеофила⁵⁷. Присоединение осуществляется, вероятно, через шестичленное циклическое переходное состояние, что облегчает реакцию⁴⁸:



Присоединение карбоновых кислот не характерно для обычных α, β -ненасыщенных карбонильных соединений⁴¹. То же можно сказать и об электрофильных перфторолефинах. Лишь в присутствии основания — триэтиламина — перфторизобутилен реагирует с уксусной кислотой, однако образующийся аддукт тут же разлагается на фтористый ацетил и фторангидрид ГФИМК²³. Аналогичное расщепление аддуктов (XLIV) происходит при нагревании и приводит к производным трифторметилмалновой кислоты, содержащим одну фторангидридную функцию (XLV)⁵⁷:



Надкислоты, по-видимому, являются более сильными нуклеофилами, чем карбоновые кислоты⁶³. Поэтому неудивительно, что надкислоты взаимодействуют с эфиром ПФМК еще быстрее. Однако они дают при этом не продукты присоединения, а эпоксид — фторсодержащий глицидный эфир (XLVI)^{48, 64}:

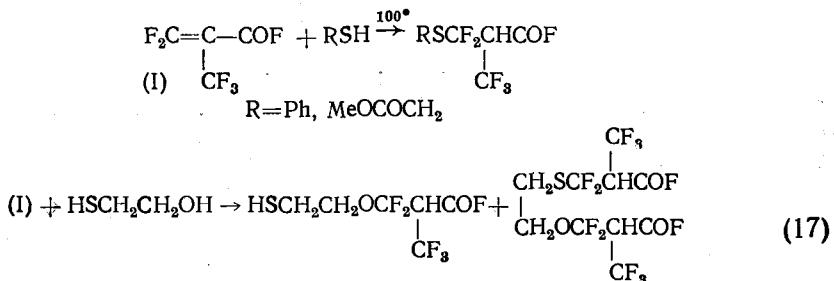


Известно, что при обычном эпоксидировании этиленовых соединений надкислотами (реакция Прилежаева) последние выступают в качестве электрофилов, и введение электронооттягивающих заместителей в молекулу ненасыщенного соединения затрудняет его эпоксидирование⁶³. Однако оказалось, что эфир ПФМК эпоксируется легче, чем перфторизобутилен или метилакрилат⁶⁴. Очевидно, при эпоксидировании сильно электрофильного эфира ПФМК происходит своеобразное обращение механизма реакции Прилежаева, и надкислота выступает как нуклеофил.

К числу О-нуклеофилов, способных реагировать с производными ПФМК, относятся также некоторые карбонильные соединения. Реакции с ними, приводящие к циклоаддуктам или продуктам их превращений, рассмотрены в отдельном разделе (стр. 1196).

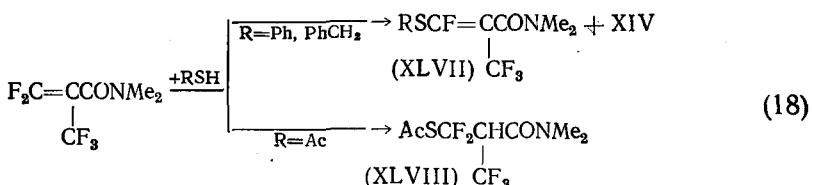
3. Реакции с S-нуклеофилами

Реакции производных ПФМК с меркаптосоединениями изучены мало. Фторангидрид ПФМК дает продукты присоединения по связи C=C при взаимодействии с тиофенолом и с эфиром меркаптоуксусной кислоты⁹; в отличие от взаимодействия со спиртами, эта реакция осуществляется лишь при нагревании. 2-Меркаптоэтиловый спирт присоединяется к фторангидриду ПФМК, образуя аддукты 1:1 и 1:2⁹:



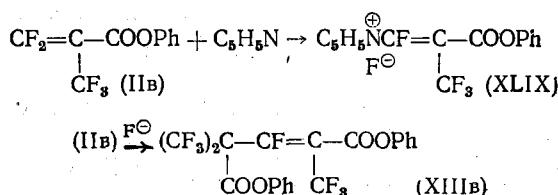
По-видимому, «жесткая» оксигруппа несколько более реакционноспособна по отношению к атому углерода группы $\text{CF}_2=$, чем «мягкая» меркаптогруппа.

диметиламид ПФМК при взаимодействии с тиофенолом или бензилмеркаптаном дает продукты «винильного» замещения (XLVII) (*цик-* и *транс*-изомеры), наряду с диметиламидом ГФИМК (XIV) (о скорости реакции см. стр. 1189). Тиоуксусная кислота легко реагирует с диметиламидом ПФМК, однако при этом получена смесь продуктов, из которой удалось выделить с небольшим выходом лишь тиолацетильное производное (XLVIII)⁵⁷.



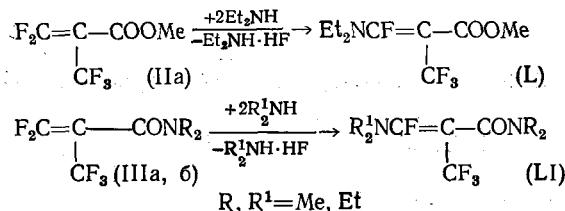
4. Реакция с N-нуклеофилами

При действии третичных аминов производные ПФМК обычно легко димеризуются (см. стр. 1185). Например, фениловый эфир ПФМК (II_v) в присутствии катализитического количества пиридина при комнатной температуре превращается в дикарбоновый эфир (XIII_v)¹⁰. Возможно, реакция начинается с замещения винильного атома фтора на остаток пиридиния, а отщепляющийся анион F^o далее катализирует димеризацию:

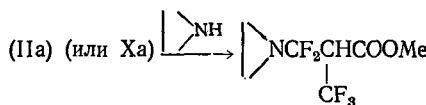


Однако такая схема остается пока чисто умозрительной, поскольку никаких прямых доказательств образования соединений типа (XLIX) не имеется. Подобно третичным аминам, некоторые диалкиламиды карбоновых кислот также катализируют димеризацию эфиров ПФМК (см. стр. 1198).

При реакциях со вторичными аминами обычно образуются продукты «винильного» замещения (L), (LI)^{59, 65 *}:

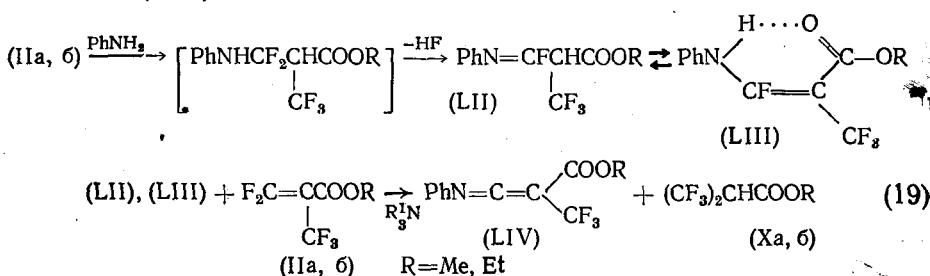


В отличие от диметил- и диэтиламина, этиленимин при взаимодействии с эфиром ПФМК дает продукт присоединения. Тот же продукт получен из эфира ГФИМК⁶⁷:



Здесь эфир ПФМК ведет себя подобно перфторизобутилену, который с диалкиламинаами дает продукты замещения, а с этиленимином — продукт присоединения⁶⁷.

Взаимодействие перфторизобутилена с ариламинаами в присутствии третичных аминов приводит к имидоилфторидам и кетениминам⁵³. Эфиры ПФМК реагируют с анилином по аналогичной схеме, образуя имидоилфториды (LII) (в виде таутомерных смесей с енаминаами (LIII)) и кетенимины (LIV)⁶⁸:

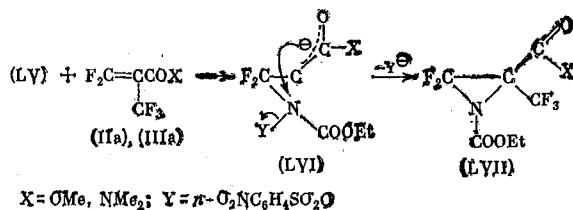
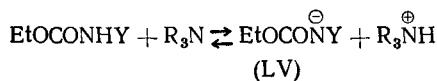


Избыток эфира ПФМК действует в этой реакции как дегидрофторирующий агент. Енамины (LIII) сравнительно устойчивы благодаря водородной связи между группами NH и COOR.

Активным N-нуклеофилом является анион (LV), образующийся из *n*-нитробензольсульфоноксуретана при действии триэтиламина. Подобно перфторизобутилену, метиловый эфир ПФМК и диметиламид ПФМК легко реагируют с этим анионом; получающиеся при этом карбанионы (LVI) стабилизируются не отщеплением аниона F[⊖] (как при «винильном» замещении), и не захватом протона (как при присоединении), а

* Нитрил ПФМК при взаимодействии с диэтиламином и последующем гидролизе дает амидонитрил $\text{Et}_2\text{NCOCH}(\text{CF}_3)\text{CN}$ ²⁶. Метиловый эфир перфторакриловой кислоты при действии вторичных аминов образует неустойчивые продукты присоединения, которые подвергаются дальнейшим превращениям⁶⁶.

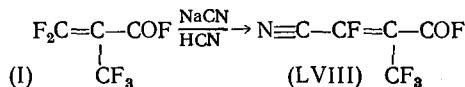
циклизацией с отщеплением *n*-нитробензолсульфоноксигруппы, легко уходящей в виде аниона. Таким образом достигается нуклеофильное эпиминирование производных ПФМК с образованием замещенных азидионов (LVII)⁶⁴.



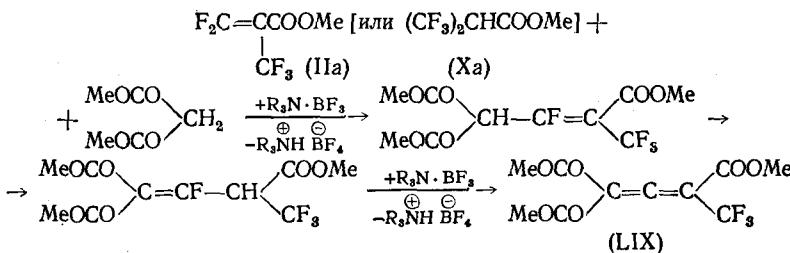
О реакциях циклоприсоединения таких N-нуклеофилов, как нитрилы и изоцианаты, к фторангидриду ПФМК см. ниже, раздел 7.

5. Реакции с С-нуклеофилами

Продукт «ванильного» замещения (LVIII) получен с небольшим выходом при взаимодействии фторангидрида ПФМК с цианид-анионом³⁶:



При действии эфира малоновой кислоты на эфир ПФМК в присутствии аддукта $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ также образуется продукт «ванильного» замещения; изомеризация и последующее дегидрофторирование приводят к 1-трифторметил-1,3,3-трист (карбометокси)аллену (LIX). Тот же продукт получен и из эфира ГФИМК, который в условиях реакции превращается в эфир ПФМК²⁵:



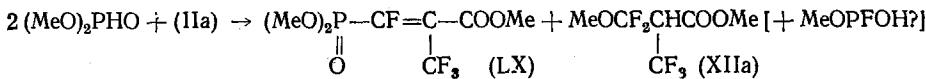
Здесь, как и во многих других реакциях, эфир ПФМК ведет себя подобно перфторизобутилену⁶⁵.

Еще один тип реакций производных ПФМК с С-нуклеофилами — димеризация, где винильный атом фтора замещается при действии мезомерного карбаниона типа (A), (B) или (Г) (уравнения (2), (4), (10)).

Некоторые С-нуклеофилы вступают в реакции циклоприсоединения с фторангидридом ПФМК (см. ниже, раздел 7).

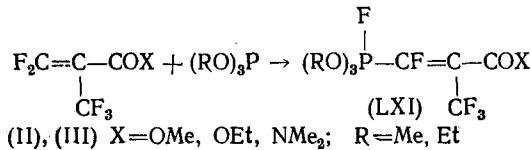
6. Реакции с Р-нуклеофилами

Метиловый эфир ПФМК реагирует с диметилфосфитом при комнатной температуре, образуя продукт «ванильного» замещения (LX), наряду с продуктом присоединения метанола (XIIa)⁴⁷:



Механизм этой реакции не ясен.

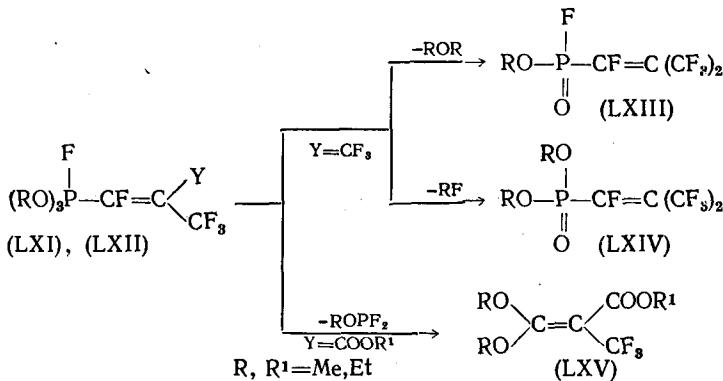
Эфиры и диалкиламиды ПФМК очень легко реагируют с триалкилфосфитами, образуя замещенные перфторалкенилтриалкоксифторфосфораны (LXI)^{47, 70 *}:



Аналогичная реакция известна для перфторизобутилена, который с триэтилфосфитом дает устойчивый промежуточный продукт перегруппировки Арбузова ($\text{EtO})_3\text{P}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ (LXII)⁷¹. Как и при взаимодействии с другими нуклеофилами, метиловый эфир ПФМК оказался более активным, чем перфторизобутилен, в реакции с trimетилфосфитом⁴⁶.

Строение аддуктов триалкилфосфитов с производными ПФМК (LXI) и с перфторизобутиленом (LXII) подтверждено спектрами ЯМР. Ковалентный характер связи P—F приводит к спин-спиновому взаимодействию между ядрами ³¹P и ¹⁹F ($J \approx 820 \text{ Гц}$)^{47, 70}. Получение этих аддуктов представляет редкий случай выделения пятивалентных (а не четырехвалентных квазифосфониевых) промежуточных продуктов перегруппировки Арбузова (см. ⁷²).

Аддукты перфторизобутилена с триалкилфосфитами при нагревании разлагаются по двум направлениям, давая продукты реакции Арбузова — фторангидрид кислого эфира перфторизобутенилфосфоновой кислоты (LXIII) (за счет отщепления простого эфира) и диэфир (LXIV) (за счет отщепления алкилфторида)^{47, 71}. В отличие от этого, аддукты эфиров ПФМК с триалкилфосфитами при нагревании расщепляются необычно, образуя соединения трехвалентного фосфора (алкилдифторфосфиты) и ацетали замещенных кетенов (LXV)^{47, 70 **}:

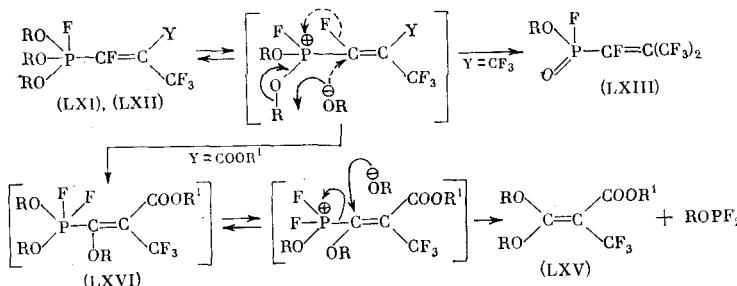


Такое резкое различие объясняется, вероятно, значительно большей электрофильностью атома углерода группы $\text{CF}=\text{C}$ в фосфоранах, полученных из эфиров ПФМК, по сравнению с фосфоранами из перфторизобутилена. Предполагается, что первой стадией при расщеплении фосфо-

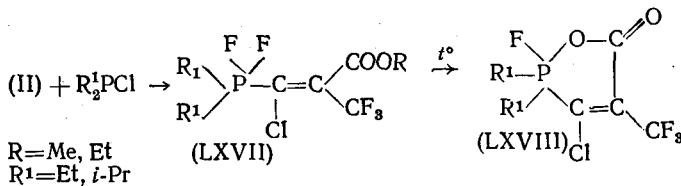
* Подобным образом реагируют и эфиры дифторметиленмалоновой кислоты³⁵.

** Аддукт эфира дифторметиленмалоновой кислоты с $(\text{MeO})_3\text{P}$ подобным образом расщепляется на MeOPF_2 и $(\text{MeO})_2\text{C}=\text{C}(\text{COOMe})_2$ ³⁵.

ранов (LXI) и (LXII) является их обратимая диссоциация на анион (RO^\ominus или F^\ominus) и катион квазифосфония. Дальнейшие превращения зависят от того, какой электрофильный центр атакуется анионом. В аддуктах из перфторизобутилена в качестве электрофильного центра выступает атом углерода алкильной группы R , а в аддуктах из эфиров ПФМК — β -атом углерода «акриловой» системы. Образующийся в последнем случае новый фосфоран (LXVI) диссоциирует на анион RO^\ominus и катион квазифосфония; в результате повторной атаки алкоголят-аниона на β -атом углерода молекула расщепляется на ацеталь (LXV) и алкилдифторфосфит ^{46, 47 *}:



Таким образом, благодаря повышенной электрофильности β -атома углерода, при разложении аддуктов эфиров ПФМК с триалкилфосфитами заместители при атомах фосфора и углерода обмениваются местами. Аналогичный обмен происходит и при взаимодействии эфиров ПФМК с диалкилхлорфосфинами, которое приводит к фосфоранам (LXVII), содержащим группы PF_2 и $\text{CCl}=\text{}$ [при нагревании этих фосфоранов отщепляется фтористый алкил и получаются продукты циклизации — замещенные оксафосфолены (LXVIII)] ⁴⁷:



В отличие от этого в продукте, полученном из диэтилхлорфосфина и перфторизобутилена, сохраняется группа $\text{CF}=\text{}$, и лишь *бис*(диалкиламино) хлорфосфины дают с перфторизобутиленом соединения $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PF}_2\text{CCl}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$, содержащие группу $\text{CCl}=\text{}$ ⁷³.

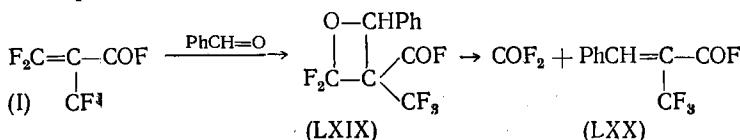
7. Циклоприсоединение

Значительная электрофильность производных ПФМК обуславливает легкость, с которой они вступают в реакции циклоприсоединения при действии различных ненасыщенных соединений, обладающих более или менее ярко выраженной нуклеофильностью. Производное ПФМК, содержащее систему связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, может участвовать в 1,2- или 1,4-циклоприсоединении, причем в первом случае реагирует лишь связь

* В процессе, изображенном на приведенной схеме, важную роль может играть также нуклеофильное содействие карбонильной группы, приводящее к промежуточному образованию 1,2-оксафосфоленовых структур.

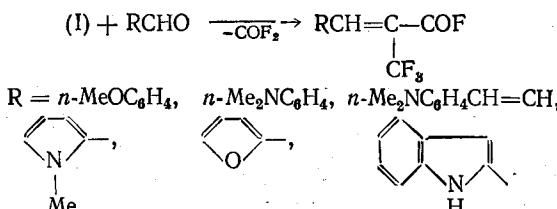
$C=C$, а не $C=O$. В результате циклоприсоединения образуются трех-, четырех-, пяти- и шестичленные циклы; иногда удается выделить лишь продукты дальнейших превращений этих соединений. В качестве нуклеофильного центра в реагенте могут выступать атомы кислорода, азота и углерода.

При взаимодействии фторангидрида ПФМК с бензальдегидом получен замещенный оксетан (LXIX)^{9, 27, 36}. Этот оксетан мало устойчив — при нагревании он распадается на дифторфосген и фторангидрид α -три-фторметилкоричной кислоты (LXX) (смесь *цис*- и *транс*-изомера):



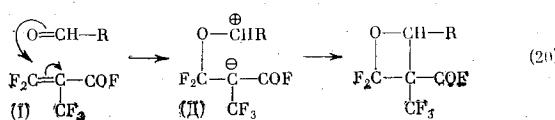
Эта реакция представляет собой способ введения замещенной метиленовой группы $=C(CF_3)_2COF$ вместо атома кислорода карбонильной группы и, таким образом, по конечному результату напоминает реакцию Виттига.

Ряд ненасыщенных фторангидридов получен аналогичным образом, но без выделения промежуточно образующихся оксетанов^{9, 74}.

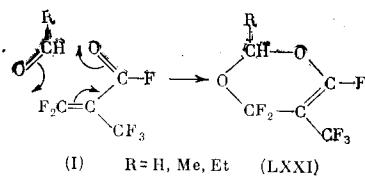


В такую же реакцию вступает и 2,6-диметил- γ -пирон⁹:

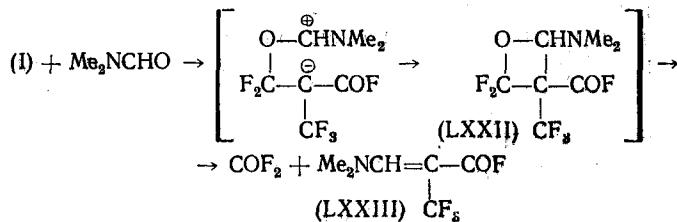
Механизм 1,2-цикlopрисоединения карбонильных соединений к фторангидриду ПФМК включает, вероятно, образование биполярного иона (Д) ³⁶:



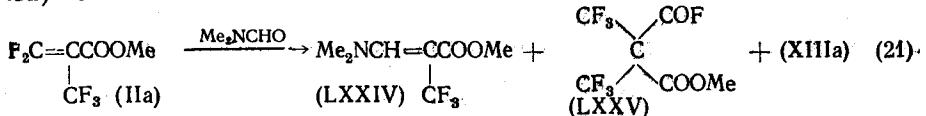
Отрицательный заряд в этом биполярном ионе стабилизируется под действием электронооттягивающих фторсодержащих группировок, а положительный заряд — за счет электронодонорного мезомерного эффекта группы R. Если же группа R не способна стабилизировать положительный заряд на соседнем атоме углерода, образование биполярного иона становится невыгодным, и вместо 1,2-циклоприсоединения осуществляется синхронное (или почти синхронное) 1,4-циклоприсоединение. Так, алифатические альдегиды присоединяются к фторангидриду ПФМК, давая замещенные *m*-диоксины (LXXI).^{9,27}



Присутствие диметиламиногруппы, обладающей значительным $+M$ -эффектом, способствует стабилизации биполярного иона; поэтому реакция фторангидрида ПФМК с диметилформамидом направляется в сторону 1,2-циклоприсоединения с образованием оксетана (LXXII), который, однако, выделить не удается, так как он тут же расщепляется на дифторфосген и фторангидрид (LXXIII)^{9, 74}:



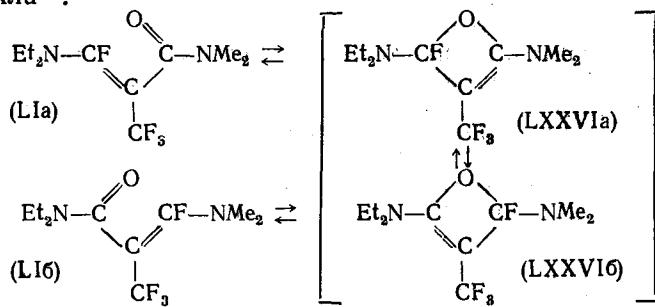
Метиловый эфир ПФМК реагирует с диметилформамидом медленнее, чем фторангидрид. При этом, наряду с эфиром (LXXIV), образуется также фторангидрид (LXXV) и, в незначительных количествах, «димер» (XIIIa)⁴⁶:



Очевидно, выделяющийся дифторфосген присоединяется к эфиру ПФМК (ср. уравнение (11)). Аналогичная реакция диметилформамида с перфторизобутиленом приводит к енамину $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ и фторангидриду $(\text{CF}_3)_2\text{COF}$ ⁷⁵. Перфторизобутилен реагирует с диметилформамидом несколько медленнее, чем эфир ПФМК⁴⁶.

В отличие от диметилформамида, диметилацетамид и тетраметилмочевина не вступают в циклоприсоединение к метиловому эфиру ПФМК. В последнем случае исходный эфир целиком превращается в «димер» (XIIIa). Диметиламид ПФМК не реагирует с диметилформамидом⁴⁶.

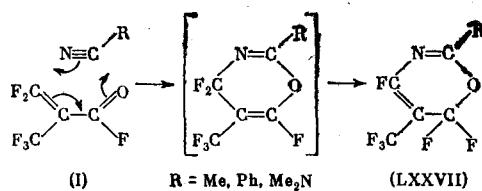
Недавно была обнаружена интересная внутримолекулярная реакция, аналогичная образованию оксетанов из производных ПФМК и диметилформамида. Оказалось, что dialкиламины α -трифторметил- β -фтор- β -диалкиламиноакриловых кислот (LI), содержащие разные алкильные группы у «аминного» и «амидного» атомов азота, при нагревании до 140° (или до 100° в присутствии $\text{Et}_3\text{O} \cdot \text{BF}_3$) дают равновесную смесь, содержащую изомерные амиды (LIa) и (LIb) в соотношении 1:1. При этом, очевидно, имеют место промежуточная циклизация α, β -ненасыщенных амидов в замещенные оксетены (LXXVIa, б) (или их аддукты с BF_3), аллильная перегруппировка с перемещением иона F^+ и обратное раскрытие цикла⁶⁵:



* Подобная реакция $\text{CF}_2=\text{CFCOF}$ требует несколько более жестких условий⁷⁶.

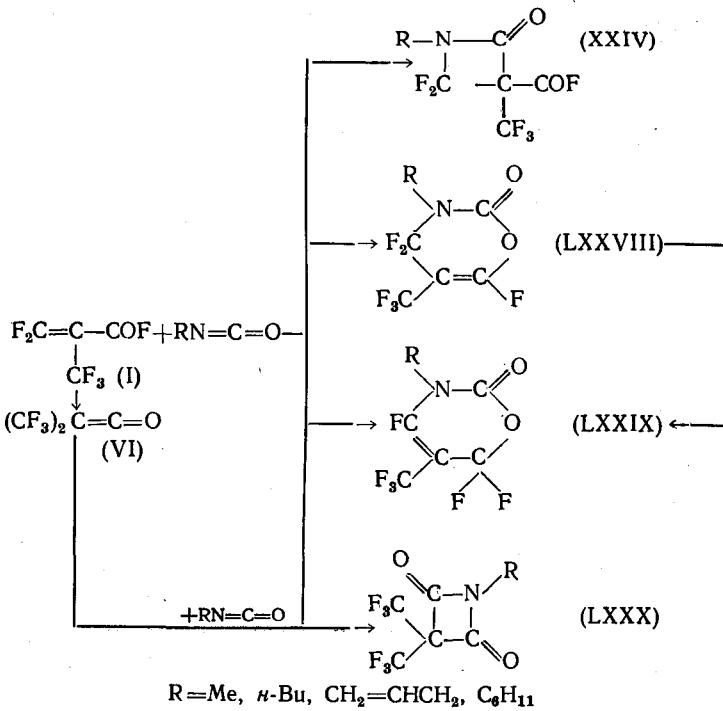
Метиловый эфир α -трифторметил- β -фтор- β -диэтиламиноакриловой кислоты (L) и диметиламид α -трифторметил- β -фтор- β -феноксиакриловой кислоты (XXXVIII) в подобную изомеризацию не вступают. Очевидно, для осуществления перегруппировки необходимы как достаточная нуклеофильность карбонильного атома кислорода, атакующего β -атом углерода, так и достаточная подвижность атома фтора, обусловленная мезомерным эффектом заместителя⁶⁵.

В отличие от карбонильных соединений, нитрилы при взаимодействии с фторангидридом ПФМК вступают лишь в 1,4-циклоприсоединение; последующая перегруппировка приводит к замещенным 1,3-оксазинам (LXXVII)^{27, 36}:



Реакция с диметицианамидом осуществляется гораздо легче, чем с ацетонитрилом и бензонитрилом.

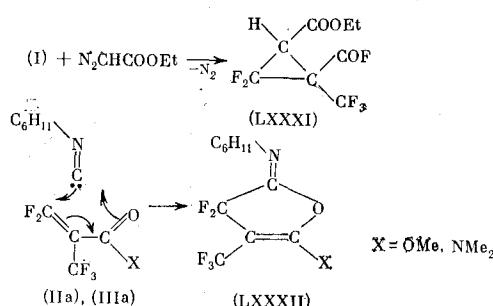
Изоцианаты при реакции с фторангидридом ПФМК образуют продукты 1,2-циклоприсоединения (XXIV), 1,4-циклоприсоединения (LXXVIII), продукты аллильной перегруппировки (LXXIX) и циклоаддукты изоцианатов с бис(трифторметил)кетеном (LXXX)^{5, 27, 36}:



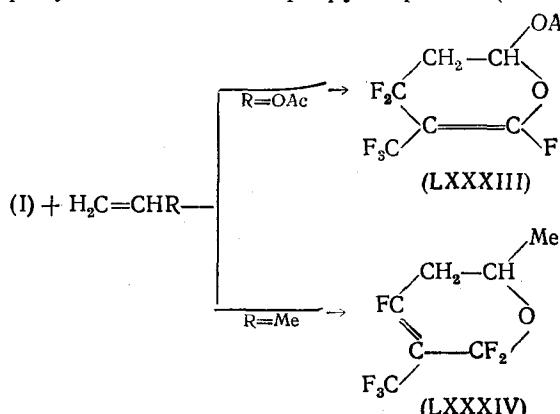
Увеличение полярности среды благоприятствует 1,2-циклоприсоединению (реакции через биполярный ион)^{5, 27, 36}.

К числу С-нуклеофилов, участвующих в реакциях циклоприсоединения, относятся диазоуксусный эфир *, изонитрилы, олефины, фенилацетилен и кетены.

Диазоуксусный эфир реагирует с фторангидридом ПФМК в мягких условиях, давая замещенный циклопропан (LXXXI) (эрритро- и трео-изомеры)⁹. При взаимодействии циклогексилизонитрила с производными ПФМК образуются замещенные иминодигидрофураны (LXXXII), за счет 1,4-циклоприсоединения к системе $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ⁷⁷:

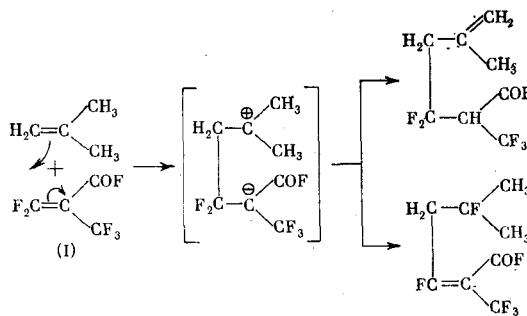


Взаимодействие фторангидрида ПФМК с некоторыми олефинами приводит к шестичленным циклам за счет 1,4-циклоприсоединения; при этом часто наблюдается последующая аллильная перегруппировка (1,3-перемещение атома фтора). При реакции с винилацетатом образуется 1,4-циклоаддукт (LXXXIII), а при реакции с пропиленом (и с норборненом) — продукт аллильной перегруппировки (LXXXIV)^{27, 36, 78}:

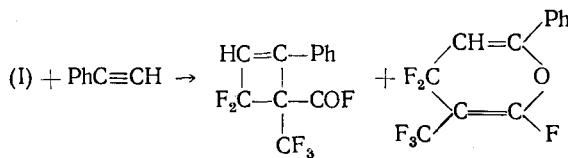


В случае пропилена выделили еще два линейных продукта — $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COF}$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCF}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COF}$. При взаимодействии с изобутиленом получены только линейные продукты. Возможно, что здесь, как и при реакции с ароматическими альдегидами (уравнение 20), промежуточно образуется биполярный ион (положительный заряд стабилизирован действием двух метильных групп), но он не циклизуется в циклобутан, а изомеризуется с миграцией иона H^+ или F^- ^{27, 36}.

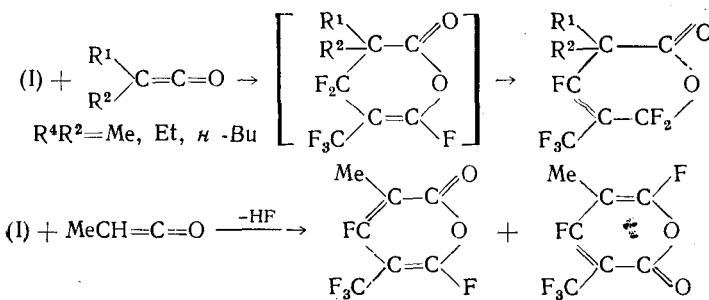
* Возможно, что диазоуксусный эфир выступает в качестве N-нуклеофила (ср. ⁷⁸).



Фенилацетилен присоединяется к фторангидриду ПФМК, давая 1,2- и 1,4-циклоаддукты⁷⁹:

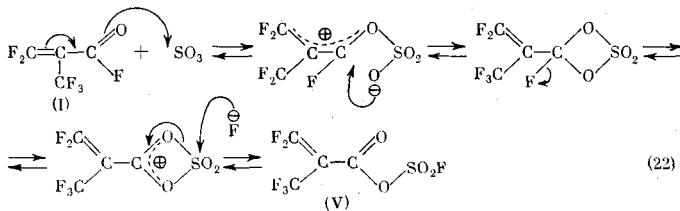


При взаимодействии фторангидрида ПФМК с диалкилкетенами происходит 1,4-цикlopрисоединение по связи C=C кетена с последующим 1,3-перемещением фтора^{27, 36}. С метилкетеном выделены соответствующие продукты дегидрофторирования³⁶:



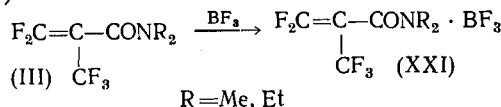
8. Прочие реакции производных ПФМК

Для производных ПФМК совершенно не характерны реакции с электрофильными соединениями. Лишь такой сильный электрофил, как SO₃, способен реагировать с фторангидридом ПФМК. В отличие от реакций с нуклеофилами, здесь более реакционноспособной оказывается фторангидридная функция, и получается смешанный ангидрид (V). Возможно, что реакция начинается с атаки электрофильной частицы SO₃ на карбонильный атом кислорода³⁷:



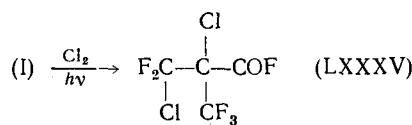
Реакция обратима — при нагревании до 125—140° ангидрид (V) расщепляется на исходные соединения.

Диалкиламиды ПФМК при действии BF_3 дают аддукты (XXI)^{7, 33} (ср. уравнение 8):



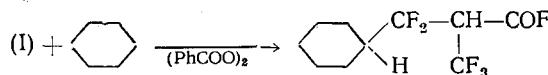
Попытки бромирования диалкиламидов ПФМК оказались неудачными — при этом получены лишь продукты присоединения HBr ⁷ (уравнение 12).

Фторангидрид ПФМК при хлорировании дает фторангидрид α, β -дихлорпентафторизомасляной кислоты (LXXXV)⁸:



Эта реакция инициируется ультрафиолетовым облучением и осуществляется, очевидно, по радикальному механизму. Об использовании хлорирования для защиты реакционноспособной группировки $\text{CF}_2=\text{C}$ см. стр. 1178, 1184.

Циклогексан в присутствии инициатора радикальных реакций легко присоединяется по связи $\text{C}=\text{C}$ фторангидрида ПФМК^{9, 27}:



Сведения о полимеризации производных ПФМК немногочисленны*. Фторангидрид ПФМК сам по себе, по-видимому, не полимеризуется, но вступает в сополимеризацию с другими мономерами^{9, 82, 83}. Резиноподобный сополимер фторангидрида ПФМК с этиленом, полученный при нагревании под давлением в присутствии перекиси *трет*-бутила, растворяется в CCl_4 ; при действии этилендиамина образуется сшитый полимер, нерастворимый в CCl_4 ^{9, 82}. В патенте⁸² указывается также на возможность получения сополимеров из фторангидрида ПФМК и таких мономеров, как метилметакрилат, акрилонитрил, тетрафторэтилен, винилфторид и винилиденфторид. Сополимеры после сшивки можно использовать для изготовления пленок и различных покрытий, для пропитки или покрытия пористых материалов и т. п. Сopolимеры фторангидрида ПФМК с $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, полученные радиационной сополимеризацией, легко сшиваются бифункциональными соединениями; они обладают высокой термостабильностью и хорошей адгезией к металлу⁸³.

Этиловый эфир ПФМК (IIб) и диэтиламид ПФМК (IIIб) не полимеризуются при нагревании в присутствии перекиси бензоила, а диметиламид (IIIа) в этих условиях образует твердый хрупкий полимер, растворимый в ацетоне и нерастворимый в CCl_4 . Подобные полимеры получены из диметил- и диэтиламида ПФМК (IIIа, б) при γ -облучении⁷.

При рассмотрении химических свойств производных ПФМК обнаруживается ярко выраженная электрофильность этих соединений. Особенно показательны в этом отношении реакции с очень слабыми нуклеофи-

* О полимеризации и сополимеризации производных перфторакриловой кислоты см. 9, 80, 81.

лами, например, с карбоновыми кислотами, не требующие основного катализа. Такие реакции совершенно не характерны ни для перфторолефинов, ни для нефторированных α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Очевидно, электрофильные свойства фторолефинов и α,β -ненасыщенных карбонильных соединений «суммируются» в случае производных ПФМК.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунианц, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1393.
2. D. C. England, C. G. Krespan, J. Am. Chem. Soc., 87, 4019 (1965).
3. D. C. England, C. G. Krespan, Там же, 88, 5582 (1966).
4. Пат. США 3362990 (1968); С. А., 68, 77775 (1968).
5. Пат. США 3538081 (1970); С. А., 74, 32655 (1971).
6. И. Л. Кнунианц, Е. М. Рохлин, Ю. А. Чебурков, Журн. ВХО им. Менделеева, 15, 15 (1970).
7. Е. Г. Абдуганиев, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1974.
8. Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1573.
9. D. C. England, L. Solomon, C. G. Krespan, J. Fluorine Chem., 3, 63 (1973).
10. I. L. Knuinyants, Yu. V. Zeifman, T. V. Lushnikova, E. M. Rokhlin, Yo. G. Abduganiev, U. Utebaev, Там же, 6, 227 (1975).
11. Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунианц, М. П. Красуская, Авт. свид. СССР № 129653 (1959); Бюлл. изобр., 1960, № 18, 22.
12. А. Ловлейс, Д. Роуи, У. Постельник, Алифатические фторсодержащие соединения, ИЛ, М., 1961, стр. 103.
13. E. Forche, в кн. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 5/3, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, S. 384.
14. С. Т. Kocharyan, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
15. Н. П. Актаев, К. П. Бутин, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 636.
16. Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, И. Л. Кнунианц, Там же, 1964, 367.
17. С. Т. Kocharyan, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунианц, Журн. ВХО им. Менделеева, 11, 709 (1966).
18. И. Л. Кнунианц, С. Т. Kocharyan, Е. М. Рохлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1057.
19. С. Т. Kocharyan, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунианц, Там же, 1967, 1847.
20. И. Л. Кнунианц, С. Т. Kocharyan, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, Е. М. Рохлин, ДАН СССР, 165, 827 (1965).
21. И. Л. Кнунианц, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, Э. И. Федин, П. В. Петровский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1031.
22. М. Д. Баргамова, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1966.
23. Ю. А. Чебурков, Н. Мухамадалиев, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1476.
24. Е. Г. Абдуганиев, Ю. В. Зейфман, И. Л. Кнунианц, Т. В. Лушникова, Е. М. Рохлин, Авт. свид. СССР № 486010 (1975); Бюлл. изобр., 1975, № 36, 61.
25. Л. А. Розов, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 372.
26. И. Л. Кнунианц, Н. П. Актаев, Н. П. Семенов, Г. А. Сокольский, ДАН СССР, 221, 847 (1975).
27. D. C. England, L. Solomon, C. G. Krespan, Polymer Preprints, 12, 504 (1971).
28. Пат. ФРГ 1953436 (1970); С. А., 73, 34833 (1970).
29. A. B. Clayton, J. Roylance, D. R. Sayers, R. Stephens, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1965, 7358.
30. Пат. ФРГ 1224735 (1966); С. А., 65, 18507 (1966).
31. O. Scherer, G. Hörllein, H. Millauer, Chem. Ber., 99, 1966 (1966).
32. И. Л. Кнунианц, Е. Г. Абдуганиев, Н. И. Карпушина, Е. М. Рохлин, Авт. свид СССР № 379567 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 20, 73.
33. I. L. Knuinyants, Yo. G. Abduganiev, E. M. Rokhlin, P. O. Okulevich, N. I. Karpushina, Tetrahedron, 29, 595 (1973).
34. В. М. Измайлов, Р. Н. Стерлин, В. Л. Исаев, А. А. Листов, И. В. Топников, И. Л. Кнунианц, Журн. ВХО им. Менделеева, 19, 354 (1974).
35. И. Л. Кнунианц, У. Утебаев, Е. М. Рохлин, Э. П. Лурье, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 895.
36. D. C. England, C. G. Krespan, J. Fluorine Chem., 3, 91 (1973).
37. C. G. Krespan, D. C. England, J. Org. Chem., 40, 2937 (1975).
38. Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунианц, Журн. ВХО им. Менделеева, 15, 5 (1970).

39. Р. Д. Чамберс, Р. Г. Моббс, в кн. Успехи химии фтора, 3—4, «Химия», Л., 1970, стр. 255.
40. С. Патай, Ц. Раппопорт, в кн. Химия алkenов, под ред. С. Патая, «Химия», Л., 1969, стр. 260.
41. H. Söll, в кн. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 5/1b, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, S. 946.
42. С. Т. Кочарян Е. М. Рохлин, И. Л. Кнусянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 846.
43. Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, И. Л. Кнусянц, Там же, 1967, 2124.
44. Пат. США 3280150 (1966); С. А., 66, 2219 (1967).
45. Пат. США 3336339 (1967); С. А., 68, 68482 (1968).
46. У. Утебаев, Канд. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1976.
47. И. Л. Кнусянц, У. Утебаев, Е. М. Рохлин, Э. П. Лурье, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 875.
48. D. P. Graham, W. B. McCormack, J. Org. Chem., 31, 958 (1966).
49. Н. И. Делягина, Е. Я. Первова, И. Л. Кнусянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 376.
50. Н. И. Делягина, Е. Я. Первова, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнусянц, Ж. орг. химии, 8, 851 (1972).
51. Н. И. Делягина, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнусянц, Там же, 10, 935 (1974).
52. Б. Л. Дяткин, Н. И. Делягина, С. Р. Стерлин, Успехи химии, 45, 1205 (1976).
53. Ю. В. Зейфман, Д. П. Дельцов, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнусянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1795.
54. Н. П. Гамбарян, Успехи химии, 45, 1251 (1976).
55. Ю. А. Чебурков, Н. Мухамадалиев, И. Л. Кнусянц, ДАН СССР, 165, 127 (1965).
56. Пат. США 3733357 (1973); С. А., 79, 41977 (1973).
57. У. Утебаев, Е. М. Рохлин, Э. П. Лурье, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 142.
58. И. Л. Кнусянц, М. П. Красуская, Н. П. Гамбарян, Там же, 1965, 723.
59. Е. Г. Абдуганиев, Э. А. Аветисян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнусянц, Там же, 1974, 392.
60. O. Paleta, J. Konarek, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 38, 66 (1973).
61. И. Л. Кнусянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1956, 1353.
62. R. J. Koshar, T. C. Simmons, F. W. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 79, 1741 (1957).
63. Е. Н. Прилежаева, Реакция Прилежаева, Электрофильное окисление, «Наука», М., 1974.
64. Ю. В. Зейфман, Е. М. Рохлин, У. Утебаев, И. Л. Кнусянц, ДАН СССР, 226, 1337 (1976).
65. И. Л. Кнусянц, Е. М. Рохлин, У. Утебаев, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 137.
66. O. Paleta, J. Okrouhlík, V. Kubelka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 39, 1336 (1974).
67. Р. Г. Костяновский, З. Е. Самойлова, М. Зарипова, А. П. Плешкова, ДАН СССР, 218, 1100 (1974).
68. Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. П. Лурье, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1380.
69. Л. А. Розов, Н. С. Мирзабекянц, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнусянц, Там же, 1974, 1355.
70. У. Утебаев, Е. М. Рохлин, Э. П. Лурье, И. Л. Кнусянц, Там же, 1975, 1463.
71. И. Л. Кнусянц, В. В. Тюленева, Е. Я. Первова, Р. Н. Стерлин, Там же, 1964, 1797.
72. A. Skowronska, J. Mikolajczak, J. Michalski, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 791.
73. И. Л. Кнусянц, Э. Г. Быховская, В. Н. Волковицкий, В. Ф. Плотников, И. В. Галаков, Л. И. Рагулин, Журн. ВХО им. Менделеева, 17, 598 (1972).
74. Пат. США 3585235 (1971); С. А., 75, 48724 (1971).
75. Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнусянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 346.
76. Н. П. Гамбарян, Л. А. Симонян, И. Л. Кнусянц, ДАН СССР, 155, 833 (1964).
77. Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1898.
78. D. C. England, C. G. Krespan, J. Org. Chem., 35, 3300 (1970).
79. D. C. England, Angew. Chem., 85, 1062 (1973); Angew. Chem. Internat. Ed., 12, 1023 (1973).
80. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, M. J. Stevenson, B. G. Willoughby, J. Chem. Soc. (C), 1969, 2119.
81. J. K. Weise, Polymer Preprints, 12, 512 (1971).
82. Пат. США 3423378 (1969); С. А., 70, 58572 (1969).
83. Х. У. Усманов, А. Л. Юльчибаева, Н. Мухамадалиев, Ф. З. Юсипбекова, Докл. АН УзССР, 1974, 47.