

УДК 547.471.411.425

ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ-АНИОН В СИНТЕЗЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б. Л. Дяткин, Н. И. Делягина, С. Р. Стерлин

Рассмотрены методы генерирования и реакции перфтор-трет-бутил-аниона — удобной модели для изучения химии перфторалкил-карбанионов. Синтезы на его основе приводят к получению разнообразных соединений, содержащих группу $(CF_3)_3C$.

Библиография — 76 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1205
II. Реакции моногидроперфторизобутана в присутствии третичных аминов	1205
III. Реакции перфторизобутилена в присутствии фторидов щелочных металлов	1207
IV. Синтезы на основе бис (перфтор-трет-бутил) ртути	1218

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции с участием перфтор-алкил-карбанионов приобретают все большее значение в химии фторорганических соединений. Этому способствует сравнительно высокая термодинамическая устойчивость таких карбанионов, обусловленная стабилизирующим действием атомов фтора^{1,2*}. Особенно стабилен перфтор-трет-бутил-анион. Интенсивное изучение методов получения этого карбаниона и его реакций привело за последние 10 лет к синтезу разнообразных соединений, содержащих группу $(CF_3)_3C$. Два основных пути получения аниона $(CF_3)_3C^{\ominus}$ — гетеролиз связи C—H в моногидроперфторизобутане и присоединение аниона F^{\ominus} к перфторизобутилену. Кроме того, в синтетических целях может применяться бис (перфтор-трет-бутил) ртуть в условиях нуклеофильного катализа.

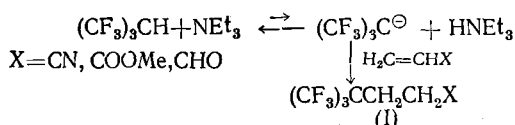
II. РЕАКЦИИ МОНОГИДРОПЕРФТОРИЗОБУТАНА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Моногидроперфторизобутан $(CF_3)_3CH$ является сравнительно сильной СН-кислотой (величина pK_a , по различным оценкам, составляет $\sim 11^1$, $\sim 7^5$ или $\sim 20^6$). Известно, что обычно он неустойчив к действию оснований, легко отщепляя атомы фтора в виде ионов¹. Однако при смешении моногидроперфторизобутана с триэтиламино атомы фтора не минерализуются. С помощью спектров ПМР обнаружено, что при этом образуется сравнительно сильная водородная связь между молекулами моногидроперфторалкана и триалкиламина с участием атома водорода метиновой группы («химический сдвиг от водородной связи» составляет 1,95 м. д.⁷).

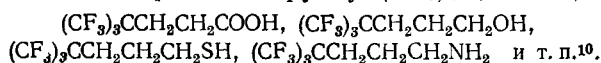
Хотя в спектре ПМР не удается обнаружить сигнал от карбаниона $(CF_3)_3C^{\ominus}$, его присутствие в смеси доказывается реакциями с различны-

* Дискуссию о возможной роли «отрицательной гиперконъюгации» в стабилизации фторкарбанионов см. в 1, 3, 4.

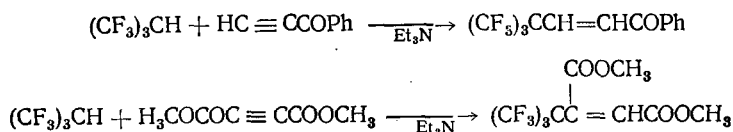
ми электрофилами⁸. Так, моногидроперфторизобутан удалось вовлечь в реакцию Михаэля. В присутствии триэтиламина он легко присоединяется по связи C=C акриловых систем — акрилонитрила, метилакрилата и акролеина^{9, 10}:



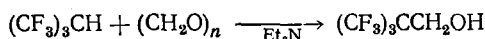
Дальнейшие превращения продуктов (I) привели к получению различных соединений, содержащих группу $(\text{CF}_3)_3\text{C}$, таких, как



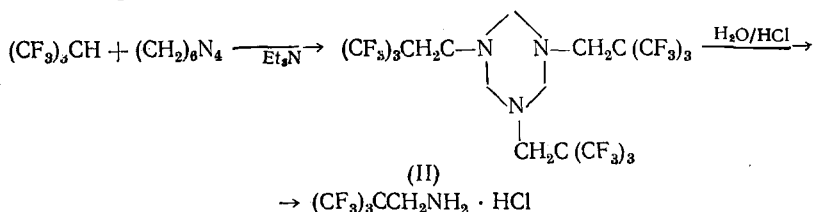
Так же легко осуществляется присоединение по активированной тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ бензоилацетилена или ацетилендикарбонового эфира¹¹:



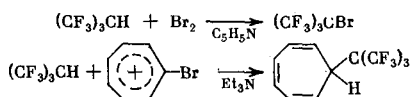
Моногидроперфторизобутан вступает в реакции оксиметилирования и аминометилирования^{8, 12}. Нагреванием с параформом в присутствии триэтиламина получен с небольшим выходом перфтор-трет-бутилкарбинол:



При взаимодействии с уротропином получен замещенный триазин (II), гидролиз которого привел к хлоргидрату перфтор-трет-бутилметиламина:

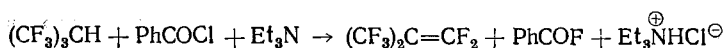


Осуществлено также ионное галогенирование¹³ и тропилирование¹⁴ моногидроперфторизобутана:

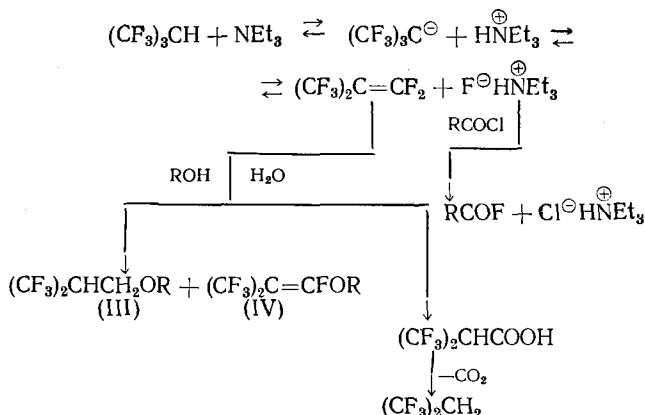


Попытка алкилирования моногидроперфторизобутана действием иодистого этила в присутствии триэтиламина окончилась неудачей, вероятно, вследствие образования иодида тетраэтиламмония, который в условиях реакции не способен алкилировать моногидроперфторалкан⁸.

Не удалось осуществить и бензоилирование моногидроперфторизобутана. При действии хлористого бензоила в присутствии триэтиламина он дегидрофторируется, давая перфторизобутилен¹⁵:



Очевидно, при смешении моногидроперфторизобутана с триэтиламином происходит дегидрофторирование, но эта реакция обратима, причем равновесие почти нацело сдвинуто в сторону исходных продуктов (см. стр. 1206). Хлористый бензоил вступает в необратимую реакцию обмена с фторгидратом триэтиламина, что смещает равновесие в сторону образования перфторизобутилена^{8, 15}. Аналогичного смещения равновесия можно добиться, выводя из реакции не фторгидрат триэтиламина, а перфторизобутилен. Так, при взаимодействии моногидроперфторизобутана с метанолом в присутствии триэтиламина образуются прочные эфиры (III) и (IV)¹⁵. Если вместо метанола использовать воду, получается 2,2-дигидроперфторпропан за счет декарбоксилирования α -гидрогексафторизомасляной кислоты¹⁶:

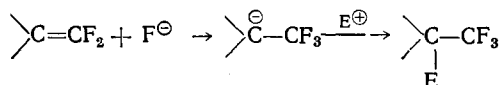


Все эти процессы осуществляются с промежуточным образованием перфтор-трет-бутил-аниона.

Таким образом, использование карбаниона $(\text{CF}_3)_3\text{C}^\ominus$, генерированного из моногидроперфторизобутана, открывает довольно большие синтетические возможности. Однако гораздо большее значение для синтеза фторорганических соединений имеет другой метод получения этого карбаниона — присоединение фторид-аниона к перфторизобутилену.

III. РЕАКЦИИ ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В химии фторорганических соединений перфторолефины занимают особо важное место. Благодаря электроноакцепторному действию атома фтора, они обычно проявляют ярко выраженные электрофильные свойства¹⁷. Одна из наиболее интересных реакций перфторолефинов, которая интенсивно разрабатывается в настоящее время, — взаимодействие с различными реагентами электрофильного характера в присутствии фторид-иона в апротонных полярных растворителях. Согласно сложившемуся представлению, первым актом этого процесса является нуклеофильное присоединение фторид-иона по двойной связи перфторолефина с образованием перфторалкил-карбаниона, который затем вступает в реакцию с электрофилом¹⁸:

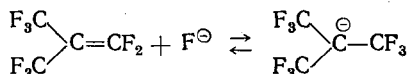


Система перфторолефин — фторид щелочного металла может рассматриваться как перфторалкильное производное щелочного металла.

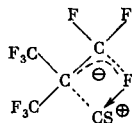
Такие системы вступают в широкий круг превращений, синтетический аспект которых не только в значительной степени компенсирует ограниченность применения перфторалкильных реактивов Гриньяра, но и открывает дополнительные возможности, связанные, в частности, с использованием процесса типа реакции Вюрца.

Ранее такие реакции изучались в основном на примере фторсодержащих этиленов и перфторпропилена. Однако перфтор-*трет*-бутил-анион, полученный из перфторизобутилена, является более удобной моделью для изучения превращений перфторалкил-карбанионов. Его преимущества обусловлены целым рядом факторов, в том числе малой склонностью перфторизобутилена к димеризации и олигомеризации* и его высокой электрофильностью, которая обеспечивает легкость присоединения фторид-иона. В отличие от других перфторалкил-карбанионов, генерирование перфтор-*трет*-бутил-аниона можно непосредственно наблюдать с помощью спектров ЯМР ^{19}F ²².

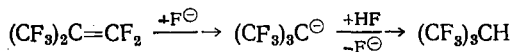
Два характерных мультиплета, соответствующих группам CF_3 и CF_2 (—18 и —20 м. д. от CF_3COOH) в перфторизобутилене, при добавлении фтористого цезия превращаются в уширенный синглет, сдвинутый относительно сигнала CF_3COOH в слабое поле (—27 м. д.). Эта реакция представляет собой быстрый обмен, поскольку такое изменение спектра вызывается количеством фтористого цезия, намного меньшим, чем эквивалентное.



Сдвиг сигнала в слабое поле может быть объяснен обратным перераспределением электронной плотности через атомы фтора на вакантные внутренние орбитали атома металла:

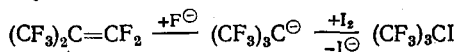


Перфтор-*трет*-бутил-анион, генерированный из перфторизобутилена, легко присоединяет протон. Так, при взаимодействии перфторизобутилена со фтористым водородом в присутствии каталитических количеств фторида аммония ²³ или триэтиламина ¹⁵ образуется моногидроперфторизобутан:



Эта реакция позволяет использовать перфторизобутилен в качестве дегидрофторирующего агента ^{24, 25}.

Нуклеофильное фториодирование перфторизобутилена приводит к иодперфторизобутану ²⁶:

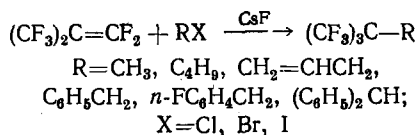


Это же соединение получено взаимодействием перфторизобутилена с монофторидом иода ²⁷.

Большие синтетические возможности получения различных органических соединений, содержащих перфтор-*трет*-бутильную группу, откры-

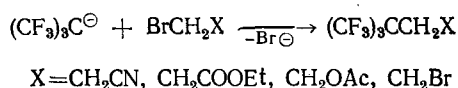
* Впрочем, имеются указания на то, что перфторизобутилен димеризуется при действии CsF в эфире или в диглиме ¹⁹⁻²¹.

вают реакции алкилирования перфтор-трет-бутил-аниона различными алкилгалогенидами^{22, 28}:



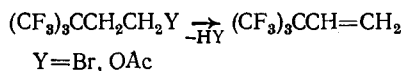
Подобным образом реагирует и 3-бромциклогексен²².

Как легко видеть, эти реакции по результатам аналогичны реакции Вюрца; в то же время меньшая реакционная способность аниона $(\text{CF}_3)_3\text{C}^\ominus$ по сравнению с углеводородными карбанионами позволяет осуществлять замещение галогена в соединениях, содержащих и другие реакционные центры, например, в β -бромпропониитриле²⁸, этиловом эфире бромуксусной кислоты²⁹, β -бромэтилацетате³⁰. С 1,2-дибромэтаном в мягких условиях образуется продукт замещения одного атома брома на группу $(\text{CF}_3)_3\text{C}^\ominus$:

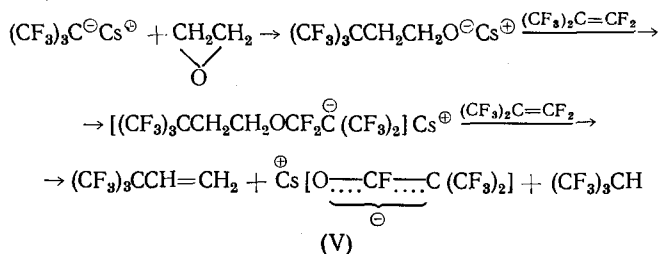


Омылением соответствующего эфира получена перфтор-трет-бутилуксусная кислота $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}_2\text{COOH}$. Была определена константа диссоциации этой кислоты и вычислена константа Тафта σ^* для группы $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ (1,48)³¹. Это значение оказалось гораздо меньшим, чем аддитивная величина ($\sigma^*_{(\text{CF}_3)_3\text{C}} = 3 \cdot \sigma^*_{\text{CF}_3} \cdot 0,357 = 2,79$).

Дегидробромированием 2-(перфтор-трет-бутил) этилбромида твердой щелочью или пиролизом 2-(перфтор-трет-бутил)этилацетата получен перфтор-трет-бутилэтилен³⁰:



Этот же олефин, наряду с моногидроперфторизобутаном и солью (V), содержащей мезомерный анион, образуется при взаимодействии перфторизобутилена с окисью этилена в присутствии фтористого цезия³²:



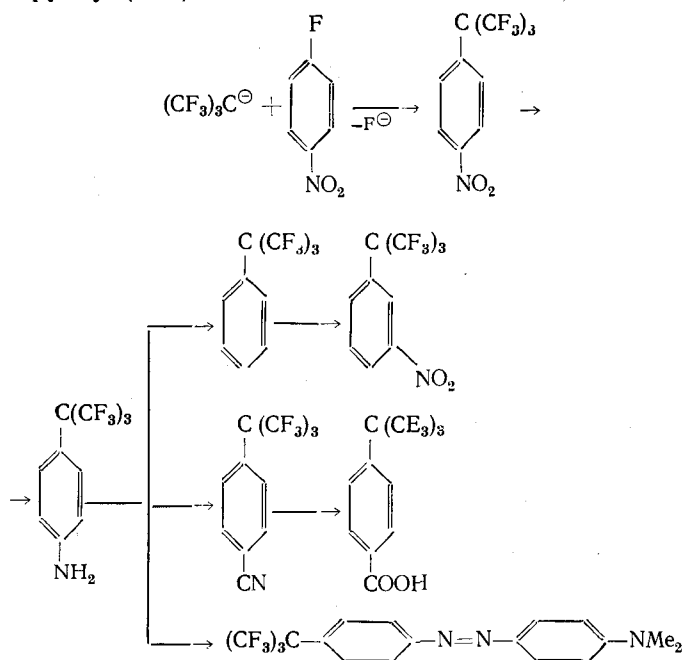
Здесь перфторизобутилен выступает в роли не только дегидрофторирующего, но и своеобразного дегидратирующего агента. В других условиях из реакционной смеси (после подкисления) выделен перфтор-трет-бутилэтанол $(\text{CF}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Взаимодействием перфтор-трет-бутил-аниона с производными акриловой кислоты получены производные перфтор-трет-бутилпропионовой кислоты; в случае акрилонитрила образуется также продукт дальнейшего взаимодействия промежуточного карбаниона с молекулой перфторизобутилена²⁸:

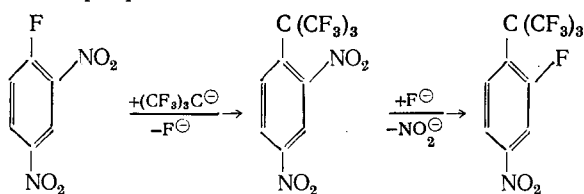
Введение перфтор-трет-бутильной группы в ароматическое или гетероциклическое ядро представляет определенный теоретический интерес,

в связи с электронными и стерическими особенностями строения этой группы. Взаимодействие аниона $(CF_3)_3C^\ominus$ с различными ароматическими и гетероциклическими соединениями, содержащими подвижный атом галогена, приводит к соответствующим перфтор-трет-бутил-замещенным производным⁴².

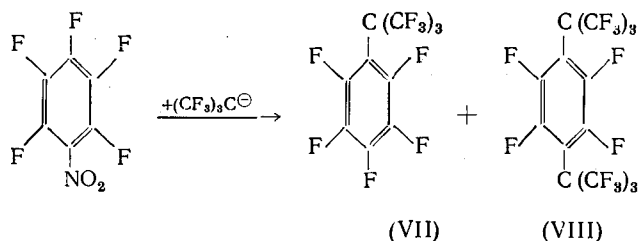
Так, из *n*-нитрофторбензола получен *n*-(перфтор-трет-бутил) нитробензол, из которого синтезированы различные замещенные бензолы, содержащие группу $(CF_3)_3C$ ³¹:



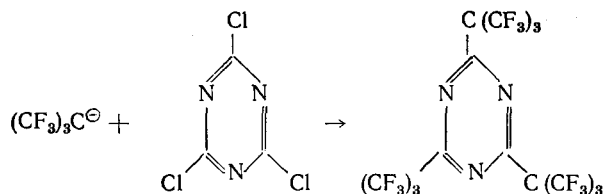
При действии перфтор-трет-бутил-аниона на 2,4-динитрофторбензол вначале атом фтора замещается на группу $(CF_3)_3C$, а затем *орто*-нитрогруппа, выведенная из копланарности с бензольным ядром, замещается на фтор действием фторид-иона:



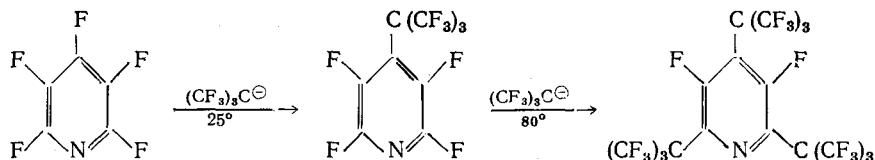
При реакции с пентафторнитробензолом выделены продукты замещения (VII) и (VIII):



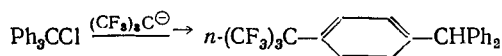
В хлористом циануре замещению подвергаются все три атома хлора:



С перфторпиридином, в зависимости от условий, образуются продукты замещения одного или трех атомов фтора:

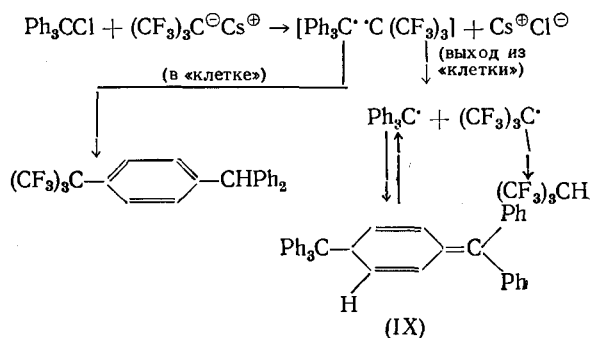


Особый случай представляет собой взаимодействие перфтор-*трет*-бутил-аниона с триарилметилгалогенидами^{42, 43}. Реакция с трифенилхлорметаном протекает очень легко, атом хлора замещается на перфтор-*трет*-бутильную группу. Однако это не прямое замещение: перфторалкильная группа вступает в *пара*-положение одного из фенильных ядер.



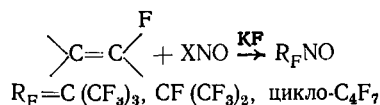
Исследование этой реакции методом ЭПР (в диглиме) показало, что здесь имеет место образование свободных тритильных радикалов. При избытке тритилхлорида концентрация свободных радикалов проходит через максимум и затем приближается к значению, определяемому константой равновесия радикала с его диамагнитным димером («гексафенилэтаном» Гомберга (IX)).

Стадия одноэлектронного переноса является общей проблемой для реакций нуклеофильного замещения⁴⁴. Реакция трифенилхлорметана с перфтор-*трет*-бутил-анионом является первым примером доказанного переноса электрона от перфторалкильного аниона. Главный продукт реакции образуется внутри клетки; тритильные радикалы, выходящие из клетки, наблюдаются методом ЭПР. Покидающие клетку перфтор-*трет*-бутильные радикалы отрывают атом водорода от растворителя и дают моногидроперфторизобутан. Общая схема реакции может быть представлена следующим образом:

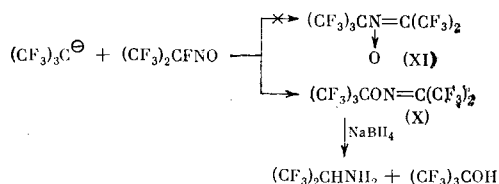


Перенос электрона наблюдается также при взаимодействии с *трис*(*n*-нитрофенил)метилбромидом. При этом образуются радикалы $(n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{C}$ и $(\text{CF}_3)_3\text{C}$. Поскольку *трис*(*n*-нитрофенил)метильный радикал не способен к димеризации или рекомбинации, оба радикала выходят из клетки. Единственным фторорганическим продуктом реакции является моногидроперфторизобутан; замещенный тритильный радикал в отсутствие воздуха устойчив⁴³.

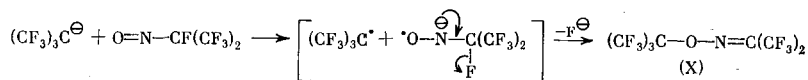
Имеется ряд других реакций, для которых одноэлектронный перенос пока не доказан, но весьма вероятен*. Очевидно, с этой точки зрения можно трактовать механизм взаимодействия перфтор-*трет*-бутил-аниона с нитрозоперфторалканами. Казалось странным, что при реакции перфторалкил-карбанионов с фтористым нитрозилем^{45, 46} или хлористым нитрозилем⁴⁷ не наблюдается дальнейшее взаимодействие перфторалкил-карбанионов с образующимися перфторнитрозосоединениями:



Последующие исследования показали, что в реакции с перфторнитрозоалканами способен вступать лишь перфтор-*трет*-бутильный анион, и лишь в том случае, если нитрозогруппа в перфторнитрозосоединении находится при первичном или вторичном атоме углерода^{48, 49}. Изучение химических свойств продукта реакции перфтор-*трет*-бутил-аниона с 2-нитрозоперфторпропаном, в частности, восстановление боргидридом натрия, позволило установить, что он имеет структуру перфтор-*трет*-бутилового эфира гексафторацетоноксида (X)⁴⁸, а не перфторнитрона (XI), как предполагалось ранее⁴⁹:



Столь неожиданное течение реакции (атака карбаниона направлена на отрицательно заряженный атом кислорода, а не на положительно заряженный атом азота, как можно было ожидать) можно объяснить, если предположить, что первой стадией этой реакции является одноэлектронный перенос от перфторалкил-карбаниона к нитрозогруппе; при этом конечный продукт образуется за счет алминирования фторид-иона из α -положения по отношению к атому азота:

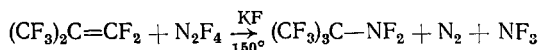


Нитрозоперфторизобутан, не содержащий атома фтора в α -положении, в сопоставимых условиях не реагирует с перфторалкил-карбанионом. При синтезе 2-нитрозоперфторпропана из перфторпропилена и нитро-

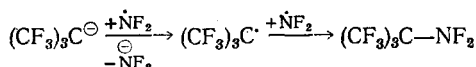
* О реакции перфторизобутилена с галоформами в присутствии иона F^\ominus см. И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук, Успехи химии, 45, 1139 (1976).

зилгалогенида дальнейшая реакция аниона $(\text{CF}_3)_2\text{CF}^\ominus$ с нитрозосоединениями, по-видимому, не выдерживает конкуренции с процессами димеризации и олигомеризации перфторпропилена.

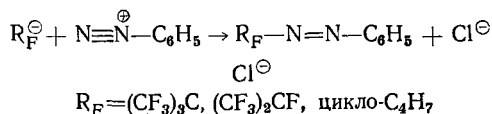
В рамках одноэлектронного переноса трактуется также образование перфтор-*трет*-бутилдифторамина при взаимодействии перфторизобутилена с тетрафторгидразином в присутствии фтористого калия⁵⁰:



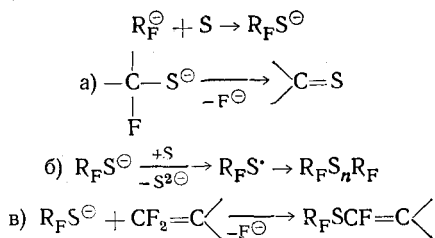
В данном случае перфтор-*трет*-бутил-анион окисляется дифторамино-радикалом:



Круг реакций, для которых весьма вероятен механизм одноэлектронного переноса*, может быть дополнен взаимодействием перфторалкилкарбанионов с солями диазония, приводящими к арилазоперфторалканам^{52, 53}:

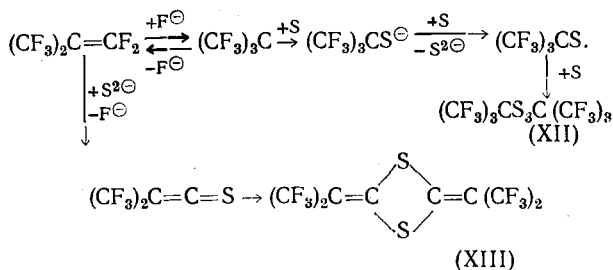


Перфтор-*трет*-бутил-анион, равно как и другие перфторалкил-анионы, в относительно мягких условиях реагирует с элементарной серой. Вообще говоря, реакции перфторалкил-карбанионов с серой протекают неоднозначно, приводя к разнообразным производным серы, получение которых может быть объяснено превращениями первоначально образующихся перфторалкилмераптитид-анионов^{54-57, 76}. В зависимости от структуры исходного олефина и условий реакции, эти частицы могут претерпевать следующие превращения: а) элиминировать атом фтора в виде фторид-аниона из α -положения к атому серы, образуя перфтортиокарбонильное соединение; б) окисляться серой до перфторалктильного радикала и давать бис(перфторалкил)ди- и полисульфиды; в) реагировать с фторолефином по типу винильного замещения с образованием перфторалкилалкенилсульфида:

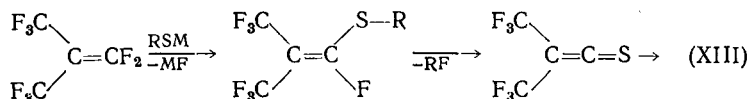


В случае перфторизобутилена возможность элиминирования фторид-аниона из α -положения исключена. Перфтор-*трет*-бутилмеркаптитид-анион окисляется в соответствующий радикал, который превращается в трисульфид (XII); образующийся сульфид-ион взаимодействует с перфторизобутиленом, приводя к димеру *бис*(трифторметил)тиокетена (XII)^{98, 76}:

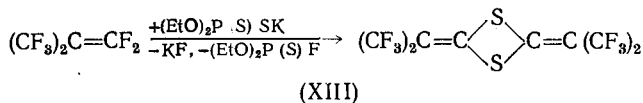
* Образование нитрилов перфторкарбоновых кислот из фторолефинов и дициана в присутствии фторидов щелочных металлов, по-видимому, также включает стадию одноэлектронного переноса⁵¹.



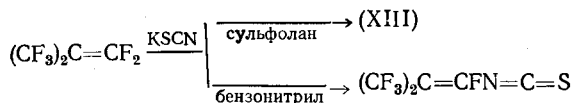
Препаративным методом синтеза димера тиокетена (XIII) является взаимодействие перфторизобутилена с сульфидом калия⁵⁷ или с солями тиоловых кислот^{58, 59}:



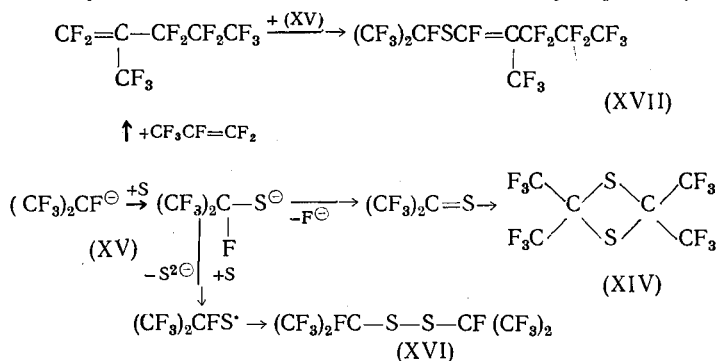
Наилучший результат получен с диэтилдитиофосфатом калия⁵⁸:



Интересно отметить, что при проведении этой реакции с роданистым калием роданид-ион проявляет свойства амбидентного нуклеофила⁶⁰:

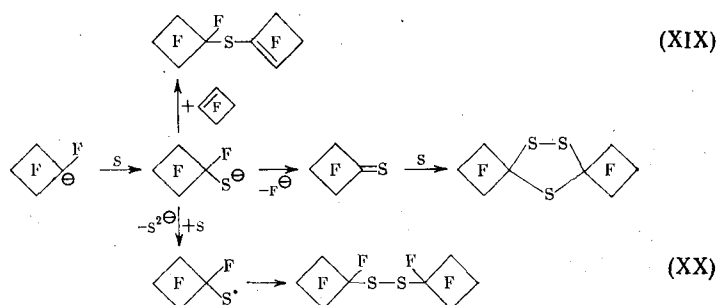


Перфторпропилен в присутствии каталитических количеств фтористого калия дает с хорошим выходом практически один серосодержащий продукт — димер перфтортиоацетона (XIV), образующийся благодаря отщеплению иона F^{\ominus} от перфторизопропилмеркаптид-иона (XV); в присутствии больших количеств фтористого калия существенно увеличивается выход дисульфида (XVI) и ненасыщенного сульфида (XVII) ⁷⁶:

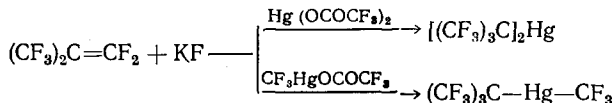


К аналогичному результату приводит реакция перфторциклобутена с серой и KF, однако в этом случае элиминирование фторид-иона из перфторциклобутилмеркапид-аниона несколько затруднено, что связано с меньшей энергетической выгодностью образования перфтортиоциклобутана (XVIII) — соединения с семициклической двойной связью; соответственно возрастает выход соединений, содержащих перфторциклобу-

тилмеркаптогруппу — ненасыщенного сульфида (XIX) и дисульфида (XX) ^{58, 76}:



Реакции перфторалкил-карбанионов открывают широкие возможности для получения фторсодержащих ртутьорганических соединений ⁶¹⁻⁶³. Подобные реакции, в противоположность известному ранее электрофильному меркурированию ^{54, 64-66}, можно назвать «нуклеофильным меркурированием фторолефинов». Они позволяют получать, в зависимости от природы реагента и условий реакции, полные или смешанные перфторалкильные производные ртути. Так, перфторизобутилен в присутствии KF реагирует с трифторацетатом ртути, давая с высоким выходом бис(перфтор-*трет*-бутил)ртуть, а взаимодействие с трифторацетатом трифторметилртути приводит к перфтор-*трет*-бутилтрифторметилртути ⁶³:



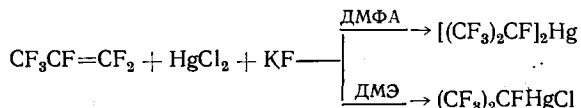
Следует отметить, что фториды — HgF_2 и фенилмеркурфторид — присоединяются к перфторизобутилену в отсутствие катализатора ⁶², сами являясь источником фторид-иона; нельзя исключить, однако, что присоединение может идти в этом случае по циклическому четырехцентровому механизму.

Реакция перфторизобутилена с сулемой в присутствии KF протекает менее энергично, и останавливается на стадии образования перфтор-*трет*-бутилмеркурхлорида ⁶²:

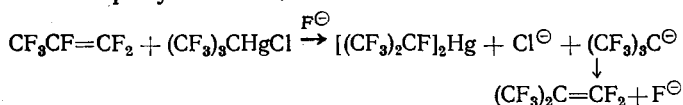


Очевидно, здесь проявляется более ковалентный характер связи $\text{Hg}-\text{Cl}$ по сравнению со связями $\text{Hg}-\text{F}$ и $\text{Hg}-\text{OCOCF}_3$.

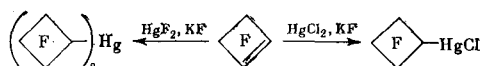
В отличие от перфторизобутилена, перфторпропилен при действии фтористого калия и сулемы может, в зависимости от условий реакции, давать как полное, так и смешанное производное ртути: реакция в диметилформамиде приводит к бис(перфторизопропил)ртути, а в менее полярном диметоксиэтаноле — к перфторизопропилмеркурхлориду ⁶²:



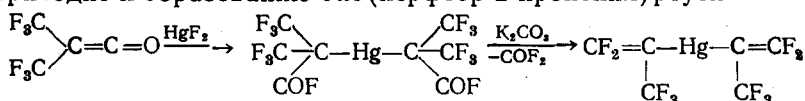
Образование симметричного соединения свидетельствует о большей активности перфторизопропильного аниона по сравнению с перфтор-трет-бутильным. Прямым подтверждением этого служит вытеснение перфторизобутилена из перфтор-трет-бутилртутихлорида при действии перфторпропилена в присутствии KF⁶²:



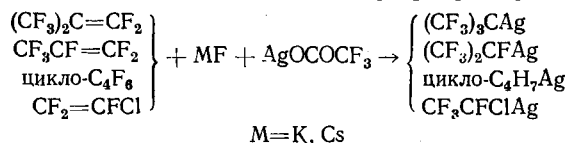
В реакцию нуклеофильного меркурирования могут быть вовлечены фторолефины не только с терминальной, но и с интернальной двойной связью. Так, перфторциклобутен, меркурирование которого не удалось осуществить в условиях электрофильной реакции⁶⁵, в присутствии KF взаимодействует с фторной ртутью и сулемой, давая соответственно бис(перфторциклобутил)ртуть и перфторциклобутилртутихлорид⁶²:



Такой сильный электрофил, как бис(трифторметил)кетен, присоединяет фторную ртуть в отсутствие катализатора⁶⁷. Обработка аддукта поташом приводит к образованию бис(перфтор-2-пропенил)ртути:



Аналогичная реакция перфторалкил-карбанионов с солями серебра может быть использована для синтеза различных перфторалкильных производных серебра. Впервые эти соединения были получены присоединением фтористого серебра к фторолефинам⁶⁸⁻⁷¹; система фторолефин + фторид-ион + AgOCOCF₃, однако, намного более эффективна. В эту реакцию, наряду с перфторизобутиленом, перфторпропиленом и перфторциклобутеном, удалось ввести и трифторхлорэтилен^{72, 73}:



В то же время попытка присоединить готовый фторид серебра к трифторхлорэтилену не привела к успеху⁶⁸. Очевидно, фтористое серебро, являясь достаточно ковалентным соединением, присоединяется по четырехцентровому механизму, тогда как в случае перфторалкил-карбаниона имеет место ионная реакция.

Изучение спектров ЯМР¹⁹F соединений R_nAg показало, что процессы обмена в случае перфторизопропилсеребра происходят гораздо медленнее, чем в случае перфтор-трет-бутилсеребра⁷³. Это различие объясняется координацией неподеленной электронной пары атомов фтора в α-положении перфторизопропилсеребра с вакантными электронными орбитами атомов серебра.

О наличии «пространственного» взаимодействия геминальных атомов галогена и металла свидетельствуют также данные, полученные из спектров ЯМР¹⁹F перфторалкильных производных ртути в растворителях с различной сольватирующей способностью⁷⁴. Было показано, что константа спин-спинового взаимодействия атома ртути с β-атомом фто-

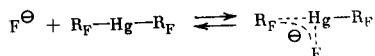
ра возрастает с увеличением сольватирующей способности растворителя, а для атома фтора в α -положении наблюдается противоположная зависимость. Очевидно, молекула растворителя-донора конкурирует с α -атомом фтора за взаимодействие с незаполненными орбиталями атома ртути; это приводит к уменьшению пространственного вклада в величину

$$J_{199\text{Hg}-\text{C}-^{19}\text{F}}$$

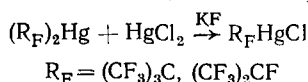
IV. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ БИС(ПЕРФТОР-ТРЕТ-БУТИЛ)РТУТИ

Хорошо известно, что перфторалкилртутные соединения, в противоположность своим нефторированным аналогам, весьма стабильны по отношению к электрофильным агентам. Их реакции с электрофилами либо происходят с трудом, либо не идут вообще⁶⁵. Об этом, в частности, говорит и тот факт, что лучшим способом их очистки является перегонка из концентрированной серной кислоты⁶². Однако в условиях нуклеофильного катализа активность перфторалкилртутных соединений в реакциях с электрофилами существенно увеличивается, причем наиболее удобными катализаторами являются фториды щелочных металлов^{75, 76}.

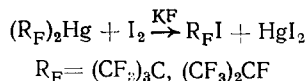
Очевидно, фторид-ион координируется своей неподеленной электронной парой с атомом ртути, но в отличие от других галогенидов эта координация не приводит к полному вытеснению перфторалкил-карбаниона (и распаду ртутьперфторалкила), а лишь увеличивает карбанионный характер атома углерода, связанного со ртутью; в результате в реакцию вступает не свободный карбанион, а образовавшийся комплекс:



Таким образом, становятся возможными реакции *бис*(перфторалкил)ртути с различными электрофильными агентами. Так, например, происходит десимметризация *бис*(перфтор-трет-бутил)ртути и *бис*(перфторизопропил)ртути сулемой в присутствии фтористого калия:

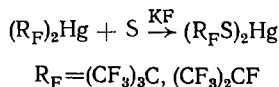


Фтористый калий катализирует также реакцию этих ртутьперфторалкилов с иодом:

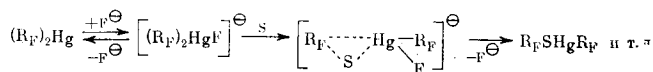


Следует отметить, что *бис*(перфтор-трет-бутил)ртуть реагирует с иодом в диметилформамиде и в отсутствие катализатора, что, по-видимому, связано с легкой поляризуемостью иода в полярном растворителе; однако реакция идет намного медленнее, чем в присутствии иона фтора.

Нагревание *бис*(перфтор-трет-бутил)- и *бис*(перфторизопропил)ртути с серой в диметилформамиде в присутствии фтористого калия приводит к образованию *бис*-перфторалкилмеркаптидов ртути:



Взаимодействие *бис*(перфторалкил)ртути с серой, катализируемое фтористым калием, примечательно тем, что оно протекает совершенно однозначно — перфторалкилмеркаптиды ртути являются единственными продуктами реакции. Этот факт свидетельствует в пользу того, что реакция с электрофилами происходит в пределах комплекса $(R_F)_2Hg \cdot KF$ без участия свободного карбаниона:



В противном случае в реакционной среде появлялись бы продукты окисления перфторалкилмеркаптид-аниона — ди- и полисульфиды. Таким образом, можно сказать, что перфторалкилртутные соединения являются депо-формой перфторалкил-карбанионов, причем экспериментальные результаты при таком методе их генерирования могут отличаться от результатов, полученных в системе фторолефин + фторид-ион.

Во всех перечисленных выше реакциях *бис*(перфтор-трет-бутил)-ртуть намного более активна, чем *бис*(перфторизопропил)ртуть. Если исходить из того, что каталитическая активность фторид-иона определяется его координацией с атомом ртути, то меньшая активность перфторизопропилртути может быть объяснена не только дестабилизирующим влиянием атома фтора в α -положении к карбанионному центру, но и конкурирующей внутримолекулярной координацией атома ртути с геминальным атомом фтора.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Andreades, J. Am. Chem. Soc., 86, 2003 (1964).
2. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
3. Л. М. Ягупольский, А. Я. Ильченко, Н. В. Кондратенко, Успехи химии, 43, 64 (1974).
4. R. Bingham, J. Am. Chem. Soc., 97, 6743 (1975).
5. K. P. Butin, A. N. Kashin, I. P. Beletskaya, L. S. German, V. R. Polishchuk, J. Organometal. Chem., 25, 11 (1970).
6. A. Streitwieser, D. Holtz, Доклад на V Междунар. симпозиуме по химии фтора; Тезисы докладов, «Наука», М., 1969, стр. 18.
7. С. Т. Кочарян, П. В. Петровский, Е. М. Рохлин, Ю. А. Чебурков, Э. И. Федин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1342.
8. С. Т. Кочарян, Канд. дисс. ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
9. И. Л. Кнунянц, С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1910.
10. И. Л. Кнунянц, С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, Там же, 1966, 1057.
11. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Там же, 1967, 1849.
12. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1966, 1870.
13. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Журн. ВХО им. Менделеева, 11, 709 (1966).
14. С. Т. Кочарян, Г. Д. Коломникова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1288.
15. И. Л. Кнунянц, С. Т. Кочарян, Ю. А. Чебурков, М. Д. Баргамова, Е. М. Рохлин, ДАН СССР, 165, 827 (1965).
16. С. Т. Кочарян, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1847.
17. Р. Д. Чамберс, Р. Г. Моббс, в сб. Успехи химии фтора, тт. 3—4, «Химия», Л., 1970, стр. 255.
18. J. A. Young, Fluorine Chem. Rev., 1, 359 (1967).
19. D. P. Graham, W. B. McCormack, J. Org. Chem., 31, 958 (1966).
20. D. P. Graham, Там же, 31, 955 (1966).
21. Пат. США 3389187; С. А., 69, 76598 (1968).
22. Н. И. Делягина, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1975.
23. И. Л. Кнунянц, М. П. Красуская, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 723.
24. Ю. В. Зейфман, Д. П. Дельцова, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Там же, 1973, 1795.
25. Ю. В. Зейфман, Д. П. Дельцова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1976, № 3.

26. Е. П. Мочалина, Б. Л. Дяткин, И. В. Галахов, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 169, 1346 (1966).
27. J. A. Young, T. M. Reed, J. Org. Chem., 32, 1682 (1967).
28. Н. И. Делягина, Е. Я. Первова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим. 1972, 376.
29. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Первова, Н. И. Делягина, Авт. свид. СССР № 340657 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 18, 80.
30. И. Л. Кнунянц, Н. И. Делягина, Б. Л. Дяткин, И. Я. Алиев, Авт. свид. СССР № 379556 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 20, 71.
31. Л. М. Ягупольский, Н. В. Кондратенко, Н. И. Делягина, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Ж. орг. химии, 9, 649 (1973).
32. Л. Л. Гервиц, К. Н. Макаров, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Заявка на авт. свид. № 2036103/23—4; положительное решение от 10.01.1975.
33. Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 346.
34. F. S. Fawcett, C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 84, 4275 (1962).
35. R. D. Smith, F. S. Fawcett, D. D. Coffman, Там же, 84, 4285 (1962).
36. Пат. США 3113967 (1963); С. А., 60, 5339 (1964).
37. D. P. Graham, V. Weinmayr, J. Org. Chem., 31, 957 (1966).
38. Франц. пат. 1539555 (1968); С. А., 71, 123541 (1969).
39. Пат. США 3415894 (1968); С. А., 70, 46826 (1968).
40. Н. И. Делягина, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Ж. орг. химии, 10, 935 (1974).
41. Н. И. Делягина, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1666.
42. Н. И. Делягина, Е. Я. Первова, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Ж. орг. химии, 8, 851 (1972).
43. N. I. Delyagina, B. L. Dyatkin, I. L. Knunyants, N. N. Bubnov, B. Ya. Medvedev, Chem. Commun., 1973, 456.
44. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 37, 2163 (1968).
45. И. Л. Кнунянц, Э. Г. Быховская, В. Н. Фросин, Я. М. Кисель, ДАН СССР, 132, 123 (1960).
46. B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, R. A. Bekker, S. R. Sterlin, I. L. Knunyants, Tetrahedron, 23, 4291 (1967).
47. Синтезы фторорганических соединений, ред. И. Л. Кнунянц, Г. Г. Якобсон, «Химия», М., 1973, стр. 24.
48. B. L. Dyatkin, L. G. Martynova, B. I. Martynov, S. R. Sterlin, Tetrahedron Lett., 1974, 273.
49. Б. Л. Дяткин, С. Р. Стерлин, Л. Г. Журавкова, И. Л. Кнунянц, Авт. свид. СССР № 311905 (1970); Бюлл. изобр., 1971, № 25, 97.
50. Б. Л. Дяткин, К. Н. Макаров, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1877.
51. Пат. США 3752840 (1973).
52. B. L. Dyatkin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, S. R. Sterlin, Chem. Commun., 1972, 618.
53. K. V. Scherer, M. Ault, T. Terranova, G. Tennyson, 7-th International Symposium on Fluorine Chemistry, Abstracts of Papers, California, 1973.
54. С. Р. Стерлин, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1973.
55. С. Р. Стерлин, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2583.
56. Б. Л. Дяткин, С. Р. Стерлин, Л. Г. Журавкова, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 183, 598 (1968).
57. C. G. Krespan, D. C. England, J. Org. Chem., 33, 1850 (1968).
58. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, С. Р. Стерлин, Л. Г. Журавкова, Р. Н. Стерлин, В. Л. Исаев, Авт. свид. СССР № 246508 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 21, 122.
59. С. Р. Стерлин, Л. Г. Журавкова, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2517.
60. С. Р. Стерлин, Б. Л. Дяткин, Л. Г. Журавкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1969, 1176.
61. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. I. Martynov, I. L. Knunyants, Tetrahedron Lett., 1970, 1387.
62. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. I. Martynov, E. I. Mysov, I. L. Knunyants, Tetrahedron, 27, 2843 (1971).
63. Б. И. Мартынов, С. Р. Стерлин, Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1642.
64. C. G. Krespan, J. Org. Chem., 25, 105 (1960).
65. P. E. Aldrich, E. G. Howard, W. J. Linn, W. J. Middleton, W. H. Sharley, 28, 184 (1963).
66. W. T. Miller, M. B. Freedman, J. H. Field, H. F. Koch, J. Am. Chem. Soc., 83, 4105 (1961).
67. B. L. Dyatkin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, E. I. Mysov, S. R. Sterlin, I. L. Knunyants, J. Organometal. Chem., 31, C15 (1971).
68. W. T. Miller, R. J. Burnard, J. Am. Chem. Soc., 90, 7367 (1968).

69. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, G. Webb, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 5215.
70. W. T. Miller, R. H. Snider, R. J. Humel, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6532 (1969).
71. R. B. King, W. C. Zipperer, *Inorg. Chem.*, 11, 2119 (1972).
72. Б. И. Мартынов, Канд. дисс., ИХЭОС АН СССР, М., 1974.
73. B. L. Dyatkin, B. I. Martynov, L. G. Martynova, N. G. Kisim, S. R. Sterlin, Z. A. Stumbrevichute, L. A. Fedorov, *J. Organometal. Chem.*, 57, 423 (1973).
74. Л. А. Федоров, З. А. Струмбrevичюте, Б. Л. Дяткин, Б. И. Мартынов, С. Р. Стерлин, *ДАН СССР*, 204, 1135 (1972).
75. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. I. Martynov, I. L. Knunyants, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 345.
76. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, E. I. Mysov, I. L. Knunyants, *Tetrahedron*, 29, 2759 (1973).

Институт элементоорганических соединений
АН СССР, Москва
