

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLIX

1980 г.

Вып. 7

УДК 547.221+411

УСПЕХИ ХИМИИ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ ГИПОГАЛОГЕНИТОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ф. М. Мухаметшин

Обзор посвящен фторорганическим соединениям, в молекулах которых содержатся группы $O-Hal$ и $O-O-Hal$. Рассмотрены методы синтеза, физические и химические свойства, строение и возможности практического использования этих соединений.

Библиография — 247 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1260
II. Методы синтеза	1261
III. Физические свойства и строение	1267
IV. Химические свойства	1269
V. Возможности практического использования	1284

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее значительных достижений в области химии фторорганических соединений, базирующейся на использовании элементарного фтора, явилось открытие и изучение новых классов веществ. Некоторые из веществ этих классов характеризуются наличием в своем составе таких функциональных групп, которые обладают исключительно высокой окислительной активностью, что делает практически невозможным синтез их углеводородных аналогов. Примерами таких соединений служат, в частности, многие известные фторорганические гипогалогениды (ФОГГ) и родственные им O -галогенперекиси (ФОГП).

Своим существованием и относительной стойкостью ФОГГ и ФОГП обязаны стабилизирующему действию атомов фтора, входящих в алкильные остатки. Это действие проявляется в виде двух факторов: 1) экранирование углеродного скелета атомами фтора; 2) индуктивный эффект фторалкильных групп, способствующий упрочнению связи $O-Hal$. Среди ФОГГ более распространены OF -производные (гипофториты) и менее — их хлор-аналоги (гипохлориты). Менее распространенные ФОГП представлены обеими группами соединений приблизительно одинаково.

Первые сведения о синтезе и выделении ФОГГ в свободном виде датируются 1948 г., когда был идентифицирован трифторметилгипофторит CF_3OF ¹; гипохлорит CF_3OC1 впервые описан в 1968 г.²; ФОГП охарактеризованы сравнительно недавно. Методы синтеза и отдельные свойства гипофторитов рассмотрены в ряде общих³⁻⁵ и специальных⁶⁻⁸ обзорных работ.

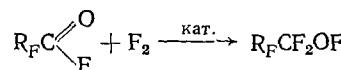
Задача настоящего обзора — обобщение многочисленных литературных данных по синтезу и свойствам фторорганических гипофторитов, а также родственных им гипохлоритов и O -галогенперекисей. Обзор охватывает литературные данные, опубликованные до конца 1977 г. включительно. При этом не рассматриваются перфторацилгипофториты (см., например,⁹).

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Существующие методы направленного синтеза ФОГГ и ФОГП условно могут быть разделены на катализитические и некатализитические. Внутри каждой из групп имеются различные модификации, сущность которых определяется типом исходного фторорганического или другого соединения, типом катализатора и экспериментальными условиями. Наиболее широкое распространение в качестве исходных веществ в синтезах ФОГГ получили карбонилсодержащие соединения. Реагентами для образования фрагмента $O-Hal$ являются элементарный фтор при получении гипофторитов и монофторид хлора гипохлоритов. С использованием этих же реагентов связаны синтезы ФОГП.

1. Гипофториты

Ведущее значение в синтезе фторорганических гипофторитов принадлежит катализитическому методу, в котором исходными веществами служат перфторацилфториды⁹⁻¹⁹:

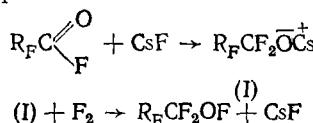


Катализаторами фторирования могут быть фториды металлов Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Fe, Cu, Ni, Ag, а также смешанные соединения типа $CsF \cdot HF$ или $KAgF_4$. Чрезвычайно высокой катализитической активностью обладает фторид цезия. В его присутствии удается превратить в соответствующие гипофториты не только карбонилфторид или фторангидриды моно- и перфторированных дикарбоновых кислот¹⁰⁻¹⁶, но и нестойкие перекисные соединения: $(FCOO)_2$ ¹⁵, $CF_3 OOC OF$ ¹⁷, $(SF_5 OC)_2 COF$ ¹⁸.

В препаративном отношении метод синтеза гипофторитов на CsF отличают простота и близкие к количественным выходы конечных продуктов. Фтор и ацилфторид смешивают в содержащем катализатор эвакуированном и охлажденном до $-196^\circ C$ сосуде, с последующим нагреванием до комнатной температуры¹¹. Недостатком метода является низкая производительность в связи с необходимостью применения статических условий и небольших загрузок реагентов.

По сравнению с CsF фториды щелочноземельных и переходных металлов обладают меньшей катализитической активностью и требуют более высоких температур реакции ($25-100^\circ C$). Их катализитическое действие детально исследовано лишь на примере превращения карбонилфторида в трифторметилгипофторит. Показана возможность осуществления реакции в проточной системе¹.

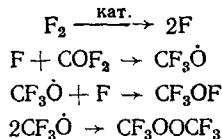
В общем виде синтез гипофторитов из ацилфторидов сводится к присоединению фтора по кратной связи $C=O$. Механизм реакции до конца не установлен; постулируют два возможных варианта, определяемых природой катализатора. Для случая фторидов щелочных металлов, в особенности CsF , предполагают^{20, 21} образование алкоголята (I), реагирующего далее со фтором:



Вторую стадию реакции классифицируют²² как нуклеофильное замещение S_N2 у атома фтора; однако более правильно отнести ее к процес-

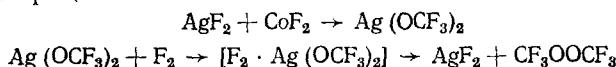
сам, обусловленным одноэлектронным переносом, как это имеет место, например, при фторировании тринитрометильного аниона перхлорилфторидом²³.

В случае фторидов металлов переменной валентности (серебро, медь, никель) роль катализатора сводится²⁴ к генерированию атомов фтора, дающих начало радикальному процессу. На примере фторирования карбонилфторида предложен следующий механизм реакции²⁴:



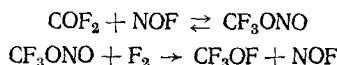
Основными доводами в пользу данного механизма служат образование перекиси трифторметила и отсутствие у катализаторов этого типа способности к образованию алкоголятов с перфторацилфторидами.

Предложен также гетерогенный путь реакции²⁴. При этом считается, что механизм образования перекиси трифторметила включает хемосорбционные процессы:



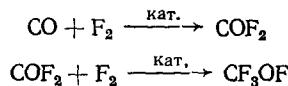
Следует отметить, что ни одна из предложенных схем не является вполне удовлетворительной. Истинный механизм реакции образования CF_3OF и CF_3OOCF_3 относится, вероятно, к числу каталитических. На это указывают, в частности, данные по активированной адсорбции фтора²⁵ и дополнительному моменту молекулы COF_2 ($0,95 \text{ \AA}$)⁴.

Наряду с гетерогенным каталитическим процессом превращения ацилфторидов в гипофториты возможен гомогенный процесс. Так, COF_2 и F_2 при -20°C не реагируют между собой. При добавлении же небольших количеств нитрозилфторида в тех же условиях образуется CF_3OF с выходом, близким к количественному¹⁰. Каталитическое действие NOF приписывают легкости его присоединения к связи $\text{C}=\text{O}$:



Вследствие высокой экзотермичности присоединения фтора по кратной связи $\text{C}=\text{O}$ катализ фторидами металлов переменной валентности практически ограничен получением CF_3OF . Последний, благодаря высокой термической стабильности, может быть синтезирован не только из COF_2 , но также из таких соединений, как $\text{CO}^{24, 26}$, $\text{CO}_2^{26, 27}$, фосген и метанол^{* 11, 26}.

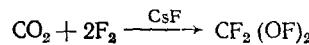
Фторид серебра, нанесенный на медь, во всех указанных случаях катализирует образование промежуточного (COF_2) и конечного продуктов:



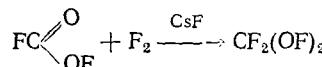
Фторид цезия, не обладающий способностью сорбировать F_2 и CO , на стадии синтеза карбонилфторида в реакции не участвует²⁴. Слабое каталитическое действие по отношению к обеим стадиям проявляет фторид меди.

* При фторировании CH_3OH , по-видимому, промежуточно образуется карбонилфторид.

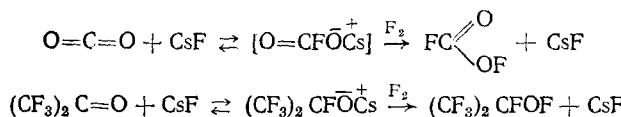
Фторирование CO_2 до CF_3OF в присутствии AgF (или AgF_2) представляет собой сложный деструктивный процесс, сопровождающийся выделением кислорода и других продуктов. Однако под действием более активного CsF двуокись углерода гладко превращается в дифторметил-бис-гипофторит^{11, 28-30}:



Высокий выход $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ и возможность получения этого вещества из фторформилгипофторита¹³



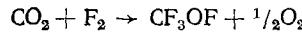
позволяют предположить, что активирование двуокиси углерода катализатором аналогично активированию ацилфторидов или гексафторацетона¹²:



Несмотря на неудачные попытки выделить промежуточный FCOOF иной путь реакции $\text{CO}_2 + \text{F}_2$ в присутствии CsF трудно представить.

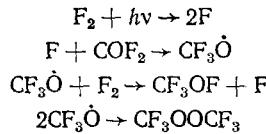
Некаталитические методы синтеза гипофторитов в зависимости от агрегатного состояния фторируемых веществ можно подразделить на газофазный, жидкофазный и твердофазный. Первый из них удалось использовать преимущественно для синтеза трифторметилгипофторита фторированием CO , CO_2 и COF_2 . Два других с известными ограничениями пригодны для получения высших перфторалкилгипофторитов.

Взаимодействие фтора в CO в отсутствие катализатора гладко осуществляется при $300-400^\circ\text{C}$ ³¹. Хороший выход CF_3OF достигнут при использовании двух последовательно соединенных реакторов, первый из которых служит для образования COF_2 . Двуокись углерода реагирует со фтором в интервале $200-300^\circ\text{C}$ ³²:

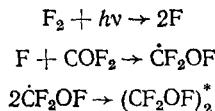


Реакция является автокатализитической; предполагают, что при этом генерируется радикал OF . Выше 350°C наряду с кислородом образуются другие соединения, которые не идентифицированы. Как показано детальными исследованиями³³⁻³⁵, в фотохимически инициируемой реакции $\text{CO}_2 + \text{F}_2$ наблюдается образование первичных активных радикалов $\text{O}=\dot{\text{C}}-\text{OF}$ и $\text{O}=\text{CF}-\dot{\text{O}}$. По-видимому, эти же радикалы выступают в качестве промежуточных и в термическом процессе.

С выходом $\sim 80\%$ CF_3OF образуется при УФ-облучении смеси $\text{COF}_2 + \text{F}_2$ ³⁶:



Недавно механизм этой реакции получил новую интерпретацию³⁷:





Однако она недостаточно убедительна.

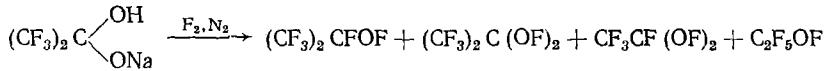
В отличие от фотохимической термически инициируемая реакция фтора с COF_2 представляет собой равновесный процесс; при температуре ниже 250°C равновесие сдвинуто в сторону образования CF_3OF ³⁸.

Наибольшей препартивной ценностью из рассмотренных методов синтеза трифторметилгипофторита обладает метод, базирующийся на фторировании окиси углерода. Его преимущества состоят в сравнительной простоте аппаратурного оформления, высокой чистоте конечного продукта (в особенности при синтезе на CsF) и доступности окиси углерода. Из других газофазных реакций, где CF_3OF выделен в качестве побочного продукта, отметим следующие: инициируемое УФ-облучением фторирование гексафторацетона³⁹, взаимодействие трифторхлорэтилена с окситрифторидом азота⁴⁰, тетрафторэтилена с F_2O_2 ⁴¹, тетрафторометана с O_2 под действием γ -излучения⁴². Определенный интерес представляет синтез CF_3OF из метана или фтороформа и дифторида кислорода⁴³.

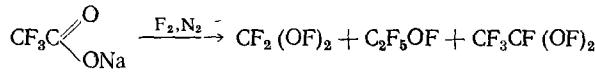
При жидкофазном и твердофазном фторировании органических соединений для получения гипофторитов исходное вещество обрабатывают в статическом или проточном реакторе фтором при температуре $20 \div -78^\circ\text{C}$. Фтор должен быть разбавлен инертным газом; концентрацию фтора необходимо повышать с 5—10% в начале опыта до 20—50% в конце.

Примеры синтеза гипофторитов из трихлор- и трифторэтанола, гидрата гексафторацетона, трихлорнитроизопропанола, перфтор-*тетр*-бутинала^{44—48}, эфиров трихлоруксусной кислоты⁴⁹, высших полифторированных спиртов, солей трифторуксусной, щавелевой и высших перфторированных кислот^{46, 48, 50—52}, трифторацетилнитрита^{45, 46} и других соединений^{53, 54} указывают на определенный интерес исследователей к этим методам. Тем не менее в препартивном отношении они малоэффективны.

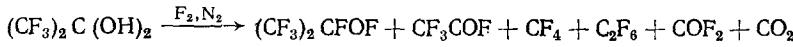
К основным недостаткам этих методов относятся отсутствие избирательности и низкие выходы продуктов. Например, Na -соль гидрата тексафторацетона образует четыре различных гипофторита⁴⁵:



Из трифторацетата натрия образуется три гипофторита⁵⁰:

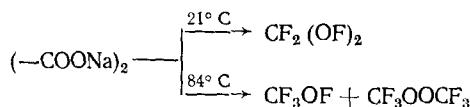


Гидрат гексафторацетона, в противоположность Na -соли, дает гептафторизопропилгипофторит и большое количество побочных продуктов⁴⁴.

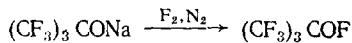


Трифторэтанол и трифторацетилнитрит превращаются в пентафторэтилтифторит с выходом, не превышающим 20%. Динатриевая соль щавелевой кислоты в мягких условиях дает дифторметилен-бис-гипофто-

рит⁵⁵, а при повышенной температуре — CF_3OF и перекись трифторметила⁵¹:



Высокая избирательность фторирования имеет место лишь в случае перфтор-*тетр*-бутанола, который целесообразно применять в виде алкоголята⁴⁷:



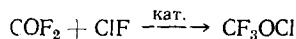
Известны попытки ввести в молекулу фторорганического соединения группу OF с помощью дифторида кислорода. Смесь дихлортетрафтор-*ацетона* с OF_2 при УФ-облучении дает главным образом хлордифторметилгипофторит⁵⁶. При получении окисей перфторолефинов действием OF_2 на перфторолефины⁵⁷ в числе побочных продуктов образуются CF_3OF и другие гипофториты.

Недавно на примере CO , COCl_2 , COF_2 ⁵⁸⁻⁶⁰ и более сложных соединений⁶¹ показана принципиальная возможность синтеза CF_3OF методом электрохимического фторирования, который по выходу заметно уступает химическому.

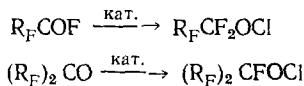
2. Гипохлориты

В катализируемых реакциях получения фторорганических гипохлоритов в качестве исходных веществ исследованы карбонилфторид^{2, 62-69}, перфторацилфториды^{65, 69-73} и перфторкетоны⁶⁹⁻⁷³, в качестве катализаторов — фториды K , Rb , Cs ^{2, 67, 69, 70, 72}, HF и кислоты Льюиса (BF_3 , AsF_3 , AsF_5 , SbF_5)^{65, 66, 71, 73}, NOF ^{10, 66, 71}, MgF_2 и фторированная окись алюминия^{62, 68, 74}. Первые три типа катализаторов обладают широким спектром действия; MgF_2 и окись алюминия испытаны лишь на примере хлорфторирования карбонилфторида.

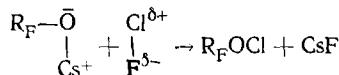
Реакция COF_2 сmonoфторидом хлора приводит к образованию трифторметилгипохлорита:



Перфторацилфториды и кетоны дают высшие перфторалкилгипохлориты:

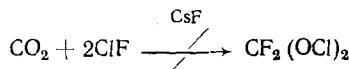


Катализ фторидами щелочных металлов имеет ту же природу, что и в случае синтеза гипофторитов⁷³. Однако вследствие полярности молекулы ClF ⁷⁵, вторая стадия реакции — атака анионидного центра алкоголята — в значительной степени облегчена по сравнению со фтором:



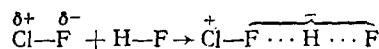
Это подтверждают высокая избирательность процесса, мягкие условия синтеза и близкие к количественным выходы гипохлоритов.

Влияние поляризации молекулы ClF в статическом состоянии наглядно иллюстрируется отсутствием реакции с двуокисью углерода⁷⁰:

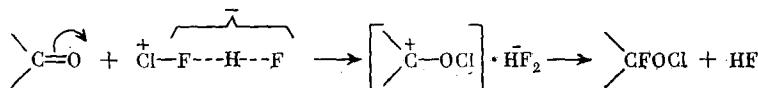


Причина отрицательного результата синтеза возможно состоит в том, что монофторид хлора (дипольный момент 0,88 \AA) выводится из зоны реакции, образуя с катализатором неактивный по отношению к CO_2 комплекс — дифторхлорат цезия $\text{Cs}^+ \text{ClF}_2$ ⁷⁶.

При переходе от фторидов щелочных металлов к кислотам действие катализатора направляется на ClF . На примере катализа фтористым водородом предполагают⁷³, что при активировании увеличивается положительный заряд на атоме хлора за счет протонирования:

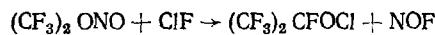


Далее происходит электрофильная атака кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ и стабилизация карбкатиона:



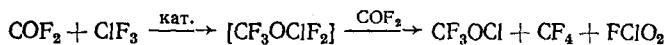
В случае катализа фторидами бора, мышьяка и особенно сурьмы скорость реакции увеличивается благодаря склонности этих фторидов давать с донорами фтор-иона ониевые комплексы, например гексафторантимонат хлорония $\text{Cl}^+ \text{SbF}_6^-$ ⁷⁷.

Фтористый нитрозил принадлежит к числу гомогенных катализаторов синтеза гипохлоритов. Как отмечалось выше, он образует с карбонилсодержащими соединениями ковалентно построенные аддукты — нитриты. Способность последних превращаться в OCl -производные под действием ClF показана на примере перфторизопропилнитрита¹⁰:

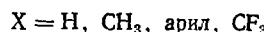
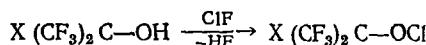


Существенно, что помимо непосредственного катализитического действия NOF придает катализитические свойства поверхности реакционных сосудов. В предварительно обработанных фтористым нитрозилом и затем эвакуированных реакторах из нержавеющей стали и политрифторхлорэтилена CF_3OCl образуется не менее гладко, чем в присутствии NOF в качестве катализатора^{10, 71}. Природа активирования неизвестна, хотя, безусловно, связана с высокой сорбционной способностью NOF .

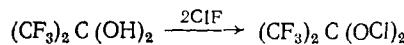
«Фторированная окись алюминия» — катализатор, отличающийся высокоразвитой удельной поверхностью. Для ее приготовления $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывают трифторидом хлора^{62, 68, 74}. В присутствии «фторированной окиси алюминия» возможен синтез трифторометилгипохлорита, исходя из COF_2 и ClF_3 . Правда, в этом случае целевой продукт загрязнен примесями CF_4 и хлорилфторида^{74, 78}:



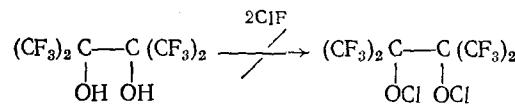
Методы получения гипохлоритов, не требующие участия катализаторов, основаны на применении в качестве исходных веществ гидроксильных соединений — спиртов и гидратов кетонов^{72, 79-82}. Особенностью реакции О-хлорирования является высокая избирательность, что позволяет применять водород-, алкил- и арилсодержащие производные:



Из гидрата гексафторацетона получен *бис*-гипохлорит⁷²:



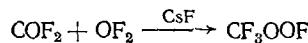
Однако попытка вовлечь в реакцию перфторинакон не была успешной⁷³:



3. Фторорганические галогенперекиси

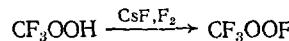
Как и в случае фторорганических гипогалогенидов, среди методов синтеза ФОГП наибольший интерес представляют катализитические.

Под влиянием CsF карбонилфторид легко реагирует с дифторидом кислорода, превращаясь с хорошим выходом в трифторметилфторперекись^{83, 84}:

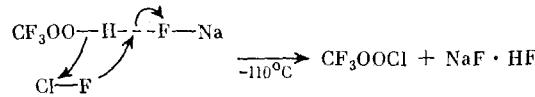


Механизм аналогичен рассмотренному выше для ФОГГ⁸⁵.

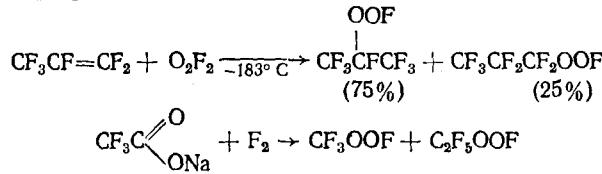
Не вполне ясен механизм получения CF₃OOF из трифторметилгидроперекиси⁸⁶:



Возможно, CsF активирует гидроперекись посредством образования водородной связи CF₃OOH—H—F—Cs, облегчая последующую атаку галогена. На эту мысль наводит легкость, с которой та же гидроперекись превращается в OCl-производное под действием ClF в присутствии фтористого натрия⁸⁷:



Согласно патентам^{88, 89}, данный метод является общим для синтеза фторорганических хлорперекисей. Из других методов отметим реакцию фторолефинов с дифтордиоксидом, продемонстрированную на примере гексафторпропилена^{90, 91}, и фторирование солей перфторкислот, в частности Na-соли трифторуксусной кислоты⁹²:



Ввиду возможной неоднозначности результатов препаративная ценность этих реакций незначительна.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Подавляющее большинство полученных к настоящему времени гипофторитов представляет собой в обычных условиях газы с характерным запахом фтора. В отношении физических свойств, спектров и строе-

иия наиболее полно из этого класса соединений исследован трифторметилгипофторит.

При температуре -95°C CF_3OF переходит в бесцветную жидкость, имеющую плотность $1,9 \text{ г/см}^3$. Теплота испарения CF_3OF , стандартная теплота образования из элементов и константа Трутана имеют значения 3710 кал/моль , $-181,5 \text{ ккал/моль}$ и $20,8$ соответственно⁴. Энергия связи $\text{O}-\text{F}$ оценивается в $43,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ ⁹², рефракция связи составляет $3,89$ ⁹³. Компоненты дипольного момента по данным вращательного спектра приведены в⁹⁴.

По мере замены атомов фтора в трифторметильной группе CF_3OF другими атомами или группами температура кипения возрастает. Например, CCl_2OF ⁵⁶ и CCl_2FOF кипят при -25°C и 0°C соответственно. Дифтормегилен-бис-гипофторит имеет температуру кипения -64°C ; будучи помещенным в жидкий азот он превращается в прозрачное стеклообразное вещество^{* 28}. Установлено, что CF_3OF не затвердевает при -215°C .

Теплота испарения $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ составляет 4445 кал/моль , стандартная теплота образования равна $-130,5 \text{ ккал/моль}$. Кривая упругости пара может быть рассчитана по уравнению^{** 55}:

$$\lg p = 7,530 - 971,6/T$$

Точное значение энергии связи $\text{O}-\text{F}$ в $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ не установлено, однако оно, по всей вероятности, меньше, чем у CF_3OF .

Среди перфторалкилгипохлоритов газообразными в обычных условиях являются лишь два первых представителя: CF_3OCl и $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCl}$. Высшие гипохлориты — бесцветные или слегка желтоватые жидкости.

Трифторметилгипохлорит кипит при $-45,8^{\circ}\text{C}$ ⁶⁹ или -47°C ⁷⁰, затвердевает при -164°C ⁷⁰. Теплота парообразования CF_3OCl составляет 4684 ⁷⁰ или 5090 ⁵⁹ кал/моль, константа Трутана $20,7$ ⁷⁰ или $22,4$ ⁶⁹. Зависимость упругости пара от температуры в интервале $-131 \div -54^{\circ}\text{C}$ дается уравнением⁷⁰:

$$\lg p = 7,413 - 1025/T$$

Аналогичные физические константы для $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCl}$ и $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCl}$ см. в^{69, 70}.

О физических свойствах галогенперекисей некоторое представление дают литературные данные по CF_3OOF ⁸⁶ и CF_3OOC ⁸⁷. Трифторметилфторперекись конденсируется при $-69,4^{\circ}\text{C}$ в прозрачную бесцветную жидкость, имеющую плотность $1,65 \text{ г/см}^3$. Термодинамическая функция Гиббса для CF_3OOF равна 4360 кал/моль , уравнение упругости пара в интервале $-117 \div -70^{\circ}\text{C}$ имеет вид:

$$\lg p = 6,8764 - 673,9/T - 28442/T^2$$

В жидким азоте CF_3OOF не затвердевает. Хлорперекись трифторметилена имеет температуру кипения -22°C , температуру плавления -132°C . Другие константы этого соединения см. в⁸⁷.

По данным последних измерений⁹⁵⁻⁹⁷, ИК-спектр трифторметилгипофторита содержит 12 основных полос поглощения, из которых полоса в области 945 см^{-1} соответствует валентным колебаниям группы $\text{O}-\text{F}$. Молекула CF_3OF относится к группе симметрии C_s и представляет собой несколько искаженный тетраэдр. Длины связей и углы между ними в молекуле CF_3OF следующие: $\text{C}-\text{F}$ $1,319 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $\text{C}-\text{O}$ $1,395 \pm$

* В работе³⁰ получена вязкая жидкость.

** Здесь и далее размерности следующие: p , мм рт. ст. ; T , К .

$\pm 0,006$ Å; O—F $1,421 \pm 0,006$ Å; $\angle FCF 109,4 \pm 1^\circ$; $\angle COF 104,8 \pm 0,6^\circ$ ^{98, 99}. Анализ ИК-спектров с точки зрения поглощения связей C—F см. в¹⁰⁰.

В ИК-спектре $CF_2(OF)_2$ содержится 15 основных полос, две из которых в области 916 и 933 cm^{-1} приписаны поглощению OF-группы (валентные колебания)¹⁰¹. Молекула $CF_2(OF)_2$ принадлежит к группе симметрии C_{2v} .

На основании детального анализа ИК-спектров гипофторитов установлено, что электроноакцепторные заместители (NF_2 , NO_2 , CF_3)⁸ сдвигают полосу поглощения OF-групп в сторону меньших волновых чисел, в предел до 882 cm^{-1} . Интересно, что в спектре КР трифторметилгипофторита интенсивность полосы $\nu(O—F)$ выше, чем $\nu(C—O)$, тогда как в ИК-спектре имеет место обратное соотношение¹⁰². Это обстоятельство авторы¹⁰² объясняют более ковалентным характером связи O—F по сравнению с C—O.

Большое число посвящено спектрам ЯМР¹⁹ F гипофторитов^{10, 11, 28, 29, 44, 45, 55, 103–105}. В качестве наиболее важного факта следует отметить значительный сдвиг линий фтора, принадлежащих OF-группам, в область слабых полей (140–160 м.д. относительно стандарта $CFCl_3$), что свидетельствует о снижении электронной плотности на атоме фтора. Следствием этого должно быть увеличение энергии связи C—O в гипофторитах. Действительно, результаты масс-спектрометрических измерений ионизации CF_3OF ¹⁰⁶ и калориметрии $CF_2(OF)_2$ ¹⁰⁷ показывают, что энергия связи C—O в среднем на 10–15 ккал/моль больше, чем в близких по строению углеводородных производных (спиртах, простых эфирах). Сказанное подтверждается также данными квантовохимических расчетов молекулы CF_3OF методом ППДП/2¹⁰⁸.

ИК- и ЯМР-спектры фторорганических гипохлоритов и ФОГП исследованы в работах^{69, 70, 86, 87}.

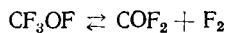
IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционную способность ФОГГ и ФОГП определяет тенденция к разрыву слабейшей в молекуле связи O—Hal. Вследствие относительно невысокой энергии разрыва этой связи наиболее типичными для ФОГГ и ФОГП являются радикальные процессы. Однако, в соответствии с пониженной электронной плотностью на атоме галогена, для ФОГГ характерны и гетеролитические реакции, в которых они выступают в качестве электрофилов.

Высокая экзотермичность процессов, идущих с участием ФОГГ и ФОГП, часто приводит к образованию относительно большого числа побочных продуктов за счет непосредственного разложения ФОГГ и ФОГП, взаимодействия субстрата с продуктами разложения, перегруппировок и т. п. Некоторые представления о таких реакциях дают рассматриваемые ниже термолиз и фотолиз ФОГГ и ФОГП.

1. Термолиз

В ряду фторорганических гипофторитов наиболее термически стабильными соединениями являются CF_3OF и $CF_2(OF)_2$. Разложение CF_3OF в замкнутом объеме начинается при температуре $\sim 200^\circ C$ и с заметной скоростью идет при нагревании выше $250^\circ C$. В предварительно пассивированном никелевом реакторе имеет место обратимое разложение¹⁰⁹:

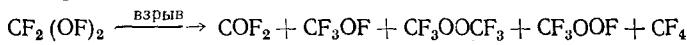


Кроме того, образуются небольшие количества перекиси трифторметила. При температуре выше 400°C разложение приобретает необратимый характер из-за взаимодействия фтора с материалом реактора. Деструкция CF_3OF в тлеющем разряде (кварцевый сосуд) приводит к CF_4 , CO_2 , O_2 и SiF_4 , в то время как в металлическом сосуде образуются CF_4 , CO_2 , COF_2 и F_2 ⁶⁹. Добавки COF_2 к CF_3OF тормозят деструкцию.

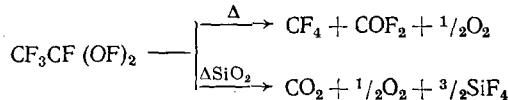
Дифторметилен-бис-гипофторит не разлагается в течение нескольких часов при 150°C ; 40% исходного вещества удается вернуть через 3 час нагревания при 250°C . Медленное термическое разложение $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ описывается уравнением⁵⁵:



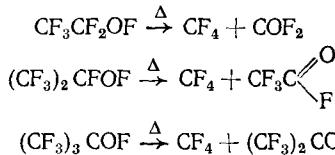
В условиях взрыва¹⁰⁷ образуется более сложная смесь продуктов:



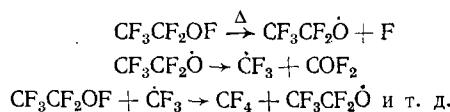
Из числа стабильных следует упомянуть и тетрафторэтилиден-бис-гипофторит, который при 150°C за 6,5 час разлагается всего на 5%⁴⁵:



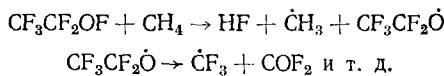
Высшие перфторалкилгипофториты менее стабильны. Характер продуктов их распада зависит от строения алкильной группы: первичные производные дают алканы и COF_2 , вторичные — алканы и ацилфториды, третичные — алканы и кетоны⁴⁴, например:



Тенденция к образованию алканов обусловлена стабилизацией промежуточных алcoxильных радикалов путем гомолитического разрыва связи $\text{C}-\text{C}$:

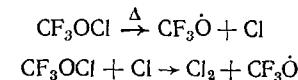


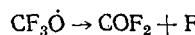
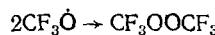
Как видно, термораспад высших перфторалкилгипофторитов носит цепной характер, причем присутствие следов углеводородов, например метана, может оказывать действие, аналогичное нагреванию⁴⁴:



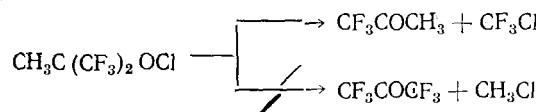
Это обстоятельство указывает на потенциальную взрывоопасность гипофторитов и требует соблюдения соответствующих мер предосторожности при работе с ними.

Перфторалкилгипохлориты по термостабильности значительно уступают OF-аналогам. Например, CF_3OCl полностью распадается при нагревании до 165°C ⁶⁹:

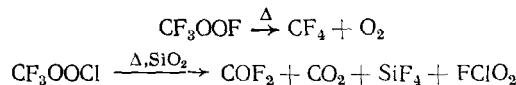




Продуктами термораспада $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCl}$ в еще более мягких условиях являются COF_2 , CF_3COF , CF_3Cl , Cl_2 и ClF . По термической стабильности гипохлориты располагаются в следующий ряд: $\text{CF}_3\text{OCl} > \text{C}_2\text{F}_5\text{OCl} > > (\text{CF}_3)_3\text{COCl} \geq (\text{CF}_3)_2\text{CFOCl}$. Водород- и алкилсодержащие гипохлориты стабильны лишь при комнатной или немного более высокой температуре. Их термораспад приводит к полифторированным производным, например:



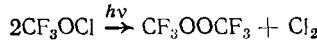
Несколько неожиданна относительно высокая стабильность ФОГП: CF_3OOF и CF_3OOCF_3 можно долгое время хранить при комнатной температуре^{86, 87}. Нагревание паров перекисей до 100° С сопровождается разложением:



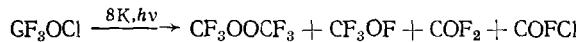
2. Фотолиз

Характер продуктов распада ФОГГ и ФОГП под действием УФ-облучения зависит от условий. Газообразный CF_3OF с невысоким выходом дает перекись трифторметила³⁶. Фотолиз в матрице из аргона¹¹⁰ (8 К, $\lambda < 400$ нм, с последующим ИК-анализом продуктов) приводит лишь к COF_2 . В условиях контроля за фотолизом CF_3OF методом ЭПР (-196°C , смесь с NF_3 или CF_4) удалось обнаружить перекисный радикал $\text{CF}_3\text{OO}\cdot$, образование которого связывают с присутствием следов кислорода¹¹¹. Промежуточным образованием радикала $\text{CF}_3\text{OO}\cdot$ объясняют фотосенсибилизированное окисление CO в CO_2 при УФ-облучении смеси $\text{CF}_3\text{OF} + \text{CO} + \text{O}_2$ ¹¹². Квантовый выход CO_2 составляет $\sim 10^4$ молекул.

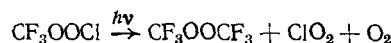
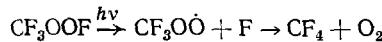
Фотохимическое разложение CF_3OCl при комнатной температуре предложено благодаря высокому выходу перекиси трифторметила (91%) в качестве препаративного метода синтеза этого соединения⁶⁹:



Однако распад CF_3OCl в аргоновой матрице ($\lambda < 280$ нм)¹¹⁰ идет более сложным путем



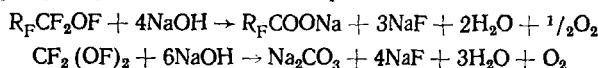
Относительно фоторазложения ФОГП известно, что они служат источниками перфторалкилперекисных радикалов, продукты дальнейшего распада которых зависят от природы исходного соединения^{87, 113}:



3. Реакции с неорганическими соединениями

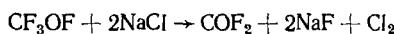
По отношению к неорганическим соединениям перфторалкилгипофториты обладают фторирующими и окислительными свойствами. Их фториющая способность выражена несколько слабее, чем у элементарного фтора; тем не менее они могут заменять фтор во многих реакциях.

Водой гипофториты гидролизуются значительно медленнее, чем перфторацилфториды⁶. С водными растворами щелочей они реагируют, образуя соли перфторкарбоновых кислот и кислород^{11, 44, 45}. Геминальный бис-гипофторит разлагается до карбоната⁶⁶:

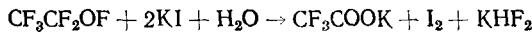


Очень разбавленные растворы щелочей по своему гидролитическому действию схожи с водой. На этом основаны рекомендации⁹² по очистке CF_3OF от примеси карбонилфторида.

Подобно элементарному фтору, гипофториты при нагревании легко реагируют с сухими галогенидами щелочных металлов, выделяя соответствующие галогены⁶:

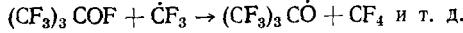
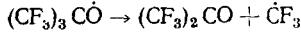
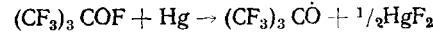


Окислительно-восстановительная реакция с водными растворами KI предложена^{6, 44, 45} для качественного и количественного определения OF-групп:

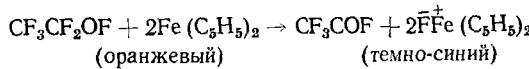


К действию сильных неорганических кислот гипофториты устойчивы. Например, $(CF_3)_3COF$ при контакте с 98%-ной серной кислотой в течение двух часов разлагается всего на 5%⁴⁴.

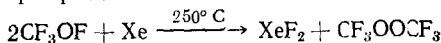
Сухие кварц и стекло «пайрекс» при комнатной температуре с CF_3OF не реагируют⁶. Медь, никель, нержавеющая сталь начинают реагировать лишь при сильном нагревании⁶. Щелочные металлы и ртуть взаимодействуют с гипофторитами при простом контакте¹¹⁴. В присутствии ртути разложение носит радикальный характер⁴⁴:



Аналогично осуществляется взаимодействие с ферроценом; благодаря изменению цвета эта реакция может быть использована для обнаружения OF-групп⁴⁴:

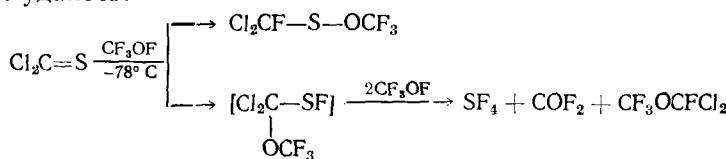


В отсутствие примесей трифторметилгипофторит не реагирует с водородом при комнатной температуре; однако реакцию, продуктами которой являются COF_2 и HF , можно инициировать медным порошком⁶. Наиболее показательным примером высокой фториющей способности CF_3OF служит реакция с ксеноном, в результате которой образуется соответствующий дифторид¹¹⁵:



Значительное место среди реакций CF_3OF с неорганическими веществами занимает взаимодействие с производными серы и азота. Элемен-

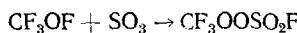
тарная сера при 0° С образует в основном SF_4 , $S=SF_2$ и COF_2 , наряду с предполагаемыми примесями нестойких CF_3OS_2F и $(CF_3O)_2S_2$ ¹¹⁶. Присоединение по кратной связи $C=S$ наблюдается в случае тиофосгена¹¹⁶; при этом один из продуктов присоединения в свободном виде выделить не удалось:



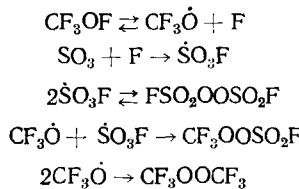
Менее реакционноспособная сероокись углерода реагирует с CF_3OF , образуя $CF_3OS(O)OCF_3$, $(CF_3O)_2CO$, CF_3OCOF ¹¹⁶. Методом ЭПР установлено¹¹⁷, что в качестве промежуточных активных частиц здесь выступают радикалы: $(CF_3O)_2\dot{S}C(O)OCF_3$ и $(CF_3O)_2\dot{S}COF$.

К числу радикальных принадлежат также реакции CF_3OF с SO_2 , SO_3 или SF_4 . Двуокись серы при нагревании с CF_3OF до 175—185° С превращается в сложную смесь веществ, из которых идентифицированы производные серной (CF_3OSO_2F , $CF_3OSO_2OCF_3$) и пиросерной ($CF_3OSO_2OSO_2F$, $CF_3OSO_2OSO_2OCF_3$) кислот¹¹⁸.

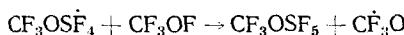
Серный ангидрид реагирует более однозначно:



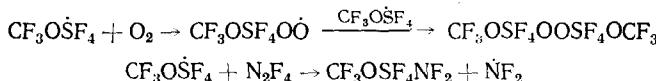
Однако и в этом случае среди побочных продуктов выделены CF_3OOCF_3 и FSO_2OOSO_2F . Согласно детальным кинетическим исследованиям⁹², механизм реакции включает следующие элементарные стадии:



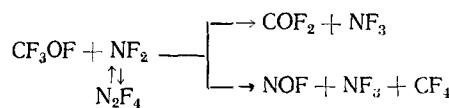
Показано^{119, 120}, что трифторметилгипофторит реагирует с SF_4 через промежуточное образование радикала $CF_3OS\dot{F}_4$. Последний в условиях термической реакции¹²¹ отрывает от CF_3OF атом фтора:



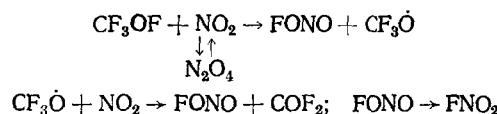
При УФ-облучении дополнительно образуется $CF_3OSF_4OCF_3$ с выходом 10%¹²². Важно, что результат реакции CF_3OF с SF_4 существенным образом зависит от наличия в смеси тех или иных примесей. Например, растворенный кислород может быть причиной образования перекисных соединений, а тетрафторгидразин — сульфодифтораминов¹²³:



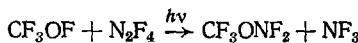
Благодаря легкости разрыва связи N—N тетрафторгидразин вызывает разложение трифторметилгипофторита уже при комнатной температуре в темноте¹²⁴:



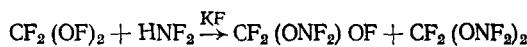
По аналогичной причине CF_3OF распадается в присутствии двуокиси азота t^{25} :



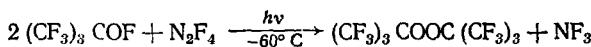
Однако инициирование реакции тетрафторгидразина с трифторметилгипофторитом ультрафиолетом приводит к образованию N,N-дифтор-О-трифторметилгидроксиламина^{124, 126-128}:



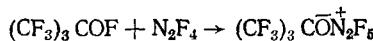
Синтез аналогичных производных из дифторамина и дифторметилен-бис-гипофторита ¹²⁹ относится к числу гетерогенных процессов, идущих с участием фторидов щелочных металлов:



Перфтор-трет-бутилгипофторит реагирует с N_2F_4 в перфторпентане при УФ-облучении, образуя перекись и трифторид азота в результате гомолиза связи $O-F$ ¹³⁰:

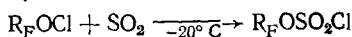


В работе¹³¹ утверждалось, что в отсутствие растворителя и облучения происходит гетеролитический разрыв связи O—F, который приводит к кристаллическому аддукту — соли гидразиния:

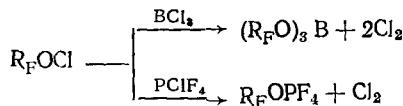


Однако это утверждение оказалось неправильным²⁴⁷.

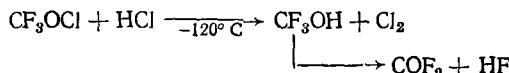
Сильную поляризацию связи $O-Hal$ и склонность к электрофильным процессам обнаруживают также перфторалкилгипохлориты. Например, они очень легко гидролизуются водой, образуя по скорости гидролиза следующий ряд: $(CF_3)_3COCl > CH_3C(F_3)_2OCl > (CF_3)_2CHOCl > CF_3CH_2OCl \gg (CH_3)_3COCl$ ⁷⁹. С двуокисью серы гипохлориты гладко реагируют, образуя соответствующие алкилхлорсульфаты с количественными выходами^{132, 133}:



По-видимому, по типу ионных протекают реакции гипохлоритов с соединениями, содержащими отрицательно поляризованный галоген: BCl_3 , PCl_4^- и $\text{HCl}^{134-136}$.

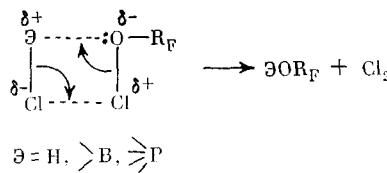


В этом ряду особенно интересна реакция CF_3OCl и хлористого водорода, в результате которой удалось получить трифторметанол (т. пл. -82°C), оказавшийся стабильным до -20°C ¹³⁶:

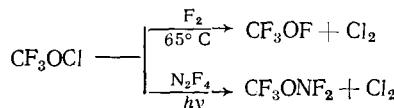


На основании общих соображений можно предположить, что во всех трех случаях за счет положительной поляризации галогена в ги-

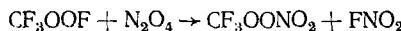
похлорите и дефицита электронов у другого партнера образуется циклическое переходное состояние:



К радикальному типу относятся реакции гипохлоритов со фтором при нагревании и с тетрафторогидразином при УФ-облучении⁶⁹:



В отличие от некоторых ФОГГ, ФОГП реагируют только по радикальному механизму. В зависимости от природы субстрата в случае CF_3OOF удалось выделить продукты распада по связям $\text{O}-\text{F}$ и $\text{O}-\text{O}$. Связь $\text{O}-\text{F}$ разрывается при взаимодействии фторперекиси с N_2O_4 ¹³⁷:



В реакции с SO_2 и SF_4 разрывается связь $\text{O}-\text{O}$ ¹³⁸:

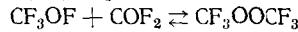


Неудачными оказались попытки вовлечь хлорперекись трифторметила в реакцию с SO_2 ⁸⁷ и трифторметилгипохлорит в реакцию с озоном¹³⁹.

4. Реакции с органическими соединениями

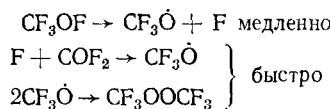
Многочисленные литературные данные, посвященные взаимодействию ФОГГ и ФОГП с органическими производными, охватывают процессы присоединения по кратным связям $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$, а также фторирование различных предельных соединений.

В ряду карбонилсодержащих производных наиболее полные сведения получены для реакции трифторметилгипофторита с COF_2 , приводящей к образованию перекиси трифторметила^{140–146}:

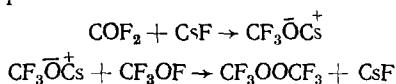


Компоненты нагревают в статическом реакторе^{142, 143} или в присутствии катализатора в потоке^{24, 143}. Оптимальная температура некатализитического синтеза лежит в интервале 220–275°C. До 250°C равновесие смешено в сторону образования перекиси, при более высокой температуре начинается медленное разложение CF_3OOCF_3 . Как и следовало ожидать, увеличению выхода способствует рост давления в системе. Например, при давлении 100 ат и температуре 275°C выход перекиси достигает 91%¹⁴².

Характер этих процессов детально исследован кинетически^{140, 145–148}. Лимитирующей стадией в синтезе является распад CF_3OF с разрывом связи $\text{O}-\text{F}$:



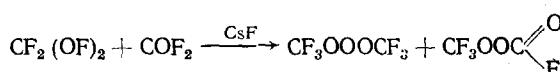
Возможность катализитического синтеза CF_3OOCF_3 впервые была обнаружена при хранении трифторметилгипофторита с примесью COF_2 в стальном сосуде в течение года¹⁴³. Дальнейшими исследованиями показано ускорение реакции в присутствии фторидов Ag, Cu, Ni, Hg, CO, Fe^{143, 144} и Cs²⁴. Факт образования перекиси в мягких условиях (комнатная температура) ставит под сомнение предполагаемое в работе²¹ радикальное инициирование процесса. Реакция в присутствии наиболее активного катализатора, CsF, вероятно, аналогична образованию CF_3OF из COF_2 и фтора:



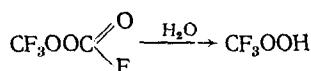
Активация карбонилфторида остальными катализаторами, по-видимому, не принадлежит к числу хемосорбционных процессов.

В патенте¹⁴⁵ предложен способ получения CF_3OOCF_3 действием трифтормида хлора на COF_2 в присутствии фторидов щелочноземельных металлов. Данный вариант представляет собой модификацию способа получения перекиси по реакции $\text{COF}_2 + \text{F}_2$ ¹⁴³.

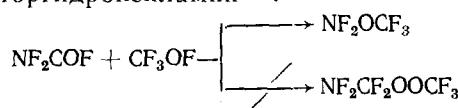
В противоположность CF_3OF дифторметилен-бис-гипофторит не дает нормальных продуктов присоединения по связи $\text{C}=\text{O}$ ¹⁵⁰⁻¹⁵³. В результате деструкции основными продуктами реакции являются бис(трифторметил)триоксид и трифторметиловый эфир надфторуравьиной кислоты:



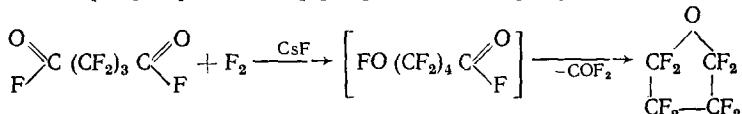
Последнее соединение при осторожном гидролизе дает гидроперекись¹⁵⁴:



Также аномально протекает взаимодействие CF_3OF с дифторамино-карбонилфторидом, где вместо ожидаемой перекиси образуется О-трифторметил-N,N-дифторгидроксиламин¹⁵⁵:



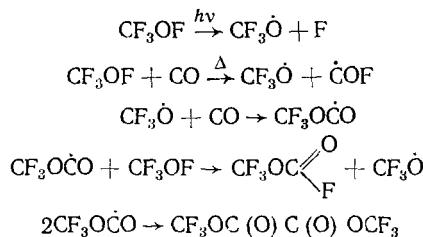
При фторировании дифторангирида глутаровой кислоты образуется перфторфуран. Предполагают, что его предшественником является нестабильный фторкарбонилперфторалкилгипофторит¹⁶:



Вероятно, к этому же типу принадлежит циклизация в циклические перекиси гексафторметилацетонатов меди и никеля под действием фтора⁵³.

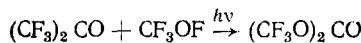
В условиях термического и фотохимического инициирования CF_3OF реагирует с окисью углерода, образуя трифторметиловые эфиры фторуравьиной и щавелевой кислот¹⁵⁶⁻¹⁵⁹. Механизмы фотолиза и термо-

лиза различаются первой стадией, служащей источником радикала $\text{CF}_3\dot{\text{O}}$:

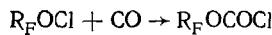


Реакция между CF_3OF и CO в темноте при комнатной температуре не идет¹⁵⁹.

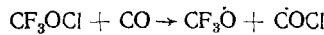
При фотолизе смеси CF_3OF и гексафторацетона в результате деструкции образуются небольшие количества *бис*(трифторметил)карбоната¹⁶⁰:



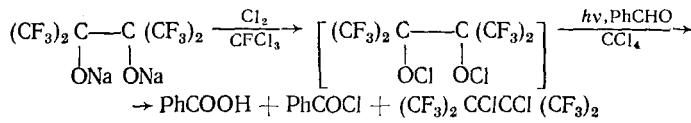
Взаимодействие с окисью углерода, как и рассмотренная выше реакция с SO_2 , служит дополнительным доказательством различной реакционной способности OF и OCl -производных. С более активными гипохлоритами CO реагирует в мягких условиях, давая близкие к количественным выходам перфторалкиловых эфиров хлормуравиной кислоты^{61, 69, 79–81, 159, 161–163}:



Применительно к фотохимическому процессу предложена¹⁶⁴ кинетическая схема, аналогичная синтезу CF_3OCOF . Квантовый выход при 30°C и давлении 100 mm rt. st. составляет 10^4 молекул CF_3OCOCl . Реакция между CO и CF_3OCl в темноте начинается, вероятно, с бимолекулярного зарождения, что обеспечивается относительно низкой энергией связи O—Cl (~ 38 ккал/моль)¹⁶⁵:

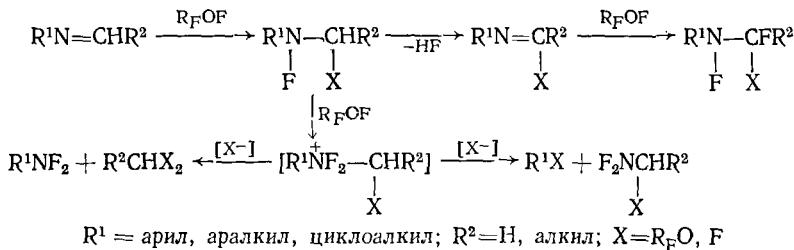


В ряду фторорганических гипохлоритов способность присоединения по кратной связи $\text{C}=\text{O}$ падает с уменьшением их стабильности. Например, полученное *in situ* очень нестойкое O -хлорпроизводное перфторпинакона по отношению к бензальдегиду проявляет лишь хлорирующую и окислительную способность¹⁶⁶:



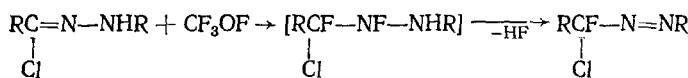
Направление присоединения ФОГГ к веществам, содержащим кратные углерод-азотные связи, совпадают с представлениями об электрофильном характере ФОГГ и о донорных свойствах атома азота. Ввиду нестабильности первоначальных продуктов присоединения реакция обычно сопровождается деструкцией с образованием соответствующих N -фтораминов или фторированием углерод-азотной связи. На примере оснований Шиффа показано^{167–170}, что фторирование чаще всего имеет место в случае СН-производных; а деструкция — в случаях, когда за-

местителем у атома углерода является алкильная или алкокси-группа:

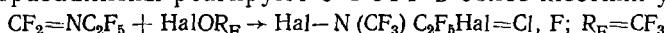


Соединения с заместителем $\text{X} = \text{CF}_3\text{O}$ встречаются редко среди образующихся продуктов. Если реакцию ведут в индифферентном растворителе (например, CFCl_3), то получают производные, содержащие в качестве X атом фтора. При добавлении в реакционную смесь спиртов наблюдается образование простых эфиров и ацеталей ($\text{X} = \text{алкокси-группа}$).

В связи с хорошими выходами дифтораминов реакцию гипофторитов с основаниями Шиффа предложено использовать для препаративных целей¹⁶⁹. Гипофториты неплохо зарекомендовали себя также при получении азоалканов¹⁷¹:



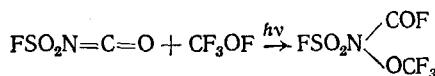
Перфторазаалкены реагируют с ФОГГ в более жестких условиях:



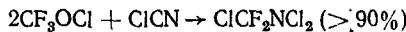
Тем не менее и в этом случае характерно различие в реакционной способности: гипохлориты не требуют нагревания, тогда как OF-производные проявляют фторирующую способность при высокой температуре. Согласно¹⁷², это свидетельствует о переходе ионного механизма реакции к радикальному.

Очевидно, радикальный механизм имеет место при взаимодействии перфторгидрина с дифторметилен-бис-гипофторитом¹⁷³⁻¹⁷⁴, в результате которого выделено большое число продуктов.

Единственным примером, где удалось получить стабильное CF_3ON -производное (выход 30%), служит фотохимическая реакция фторсульфонилизоцианата с CF_3OF ¹⁷⁵:



На примере трифторметилгипохлорита и хлорциана изучено действие ФОГГ на нитрилы, по отношению к которым CF_3OCl обладает сильными хлорфторирующими свойствами^{72, 176}:



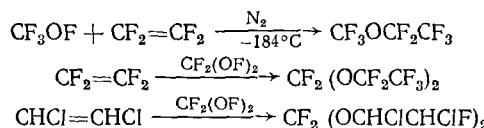
Обсуждение вопросов, связанных с реакционной способностью ФОГГ и ФОГП по отношению к соединениям, содержащим кратную связь $\text{C}=\text{C}$, до некоторой степени соприкасается с широко обсуждаемой в последнее время проблемой аномального электрофильного замещения (см., например,¹⁷⁷). Детальное рассмотрение этой проблемы применительно к объектам настоящего обзора весьма обширно и не укладывается в его рамки. Поэтому мы остановимся здесь на наиболее важных моментах.

Прежде всего необходимо отметить, что основным критерием при оценке природы процессов с участием связи $C=C$ является агрегатное состояние реагирующих веществ. Реакции между газообразными веществами идут, как правило, по свободно-радикальному механизму. В жидкой фазе на стадии инициирования ФОГГ и ФОГП часто проявляют электрофильные свойства, атакуя субстрат по месту наибольшей электронной плотности.

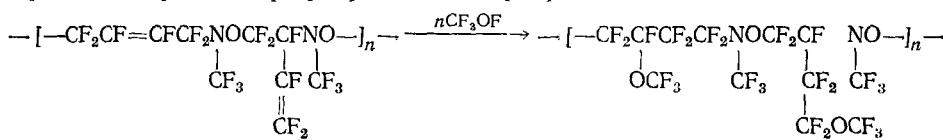
Уже в одной из первых работ¹⁷⁸, посвященных изучению химии гипофторитов, было показано, что этилен и тетрафторэтин реагирует с CF_3OF со взрывом. Лишь большое разбавление азотом и УФ-облучение позволили выделить продукт присоединения к этилену:



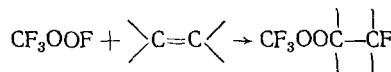
Позднее удалось вовлечь в аналогичную реакцию (без облучения, при низкой температуре) тетрафторэтилен⁴¹ и другие соединения¹⁷⁹:



К числу радикальных принадлежат процессы стабилизации полимерных материалов трифторметилгипофторитом^{180, 181}:

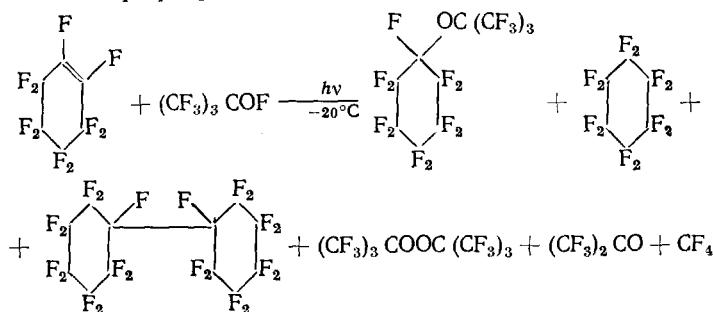


Описано присоединение фторперекисей к олефинам¹⁸².



Аналогично осуществляется взаимодействие CF_3OF с симм-дифтордихлорэтиленом¹³³.

Подобно радикальным реакциям элементарного фтора, при плохом контролируемом температурных условиях гипофториты и непредельные соединения образуют большое число продуктов. Такой же результат может получаться в случае промежуточных радикалов, активность которых низка для атаки кратной связи. Например, фотохимическая реакция перфтор-*трет*-бутилгипофторита с перфторциклоолефинами дает сложную смесь перекисей, простых эфиров, циклоалканов, их димеров, гексафторацетона и тетрафторметана¹⁸⁴:

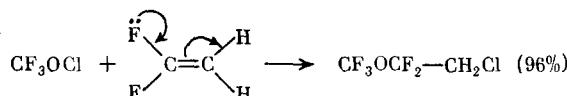


В отсутствие УФ-облучения при 0°C наблюдается лишь разложение $(CF_3)_3COF$. Напротив, под действием CF_3OF ($-60^\circ C$, УФ-облучение)

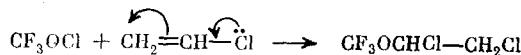
реакция протекает весьма избирательно, о чем свидетельствует количественный выход перфтор (метилциклогексилового) эфира.

Изменение характера реакций ФОГГ и ФОГП с олефинами от радикального к электрофильному в значительной степени зависит от природы связей O—Hal и C=C. Аналогично некоторым реакциям с неорганическими веществами, подобное изменение реализуется прежде всего в случае гипохлоритов. Его проявление состоит в преимущественном присоединении положительно поляризованного галогена ФОГГ и ФОГП к углероду, обладающему наибольшей электронной плотностью.

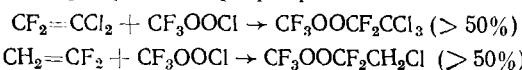
Трифторметилгипохлорит реагирует с винилиденфторидом, образуя практически один изомер¹⁸⁵:



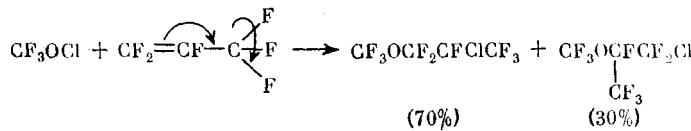
Аналогичная ориентация имеет место в случае винилхлорида^{185 *}



Так же реагирует хлорперекись трифторметила¹⁸⁶:



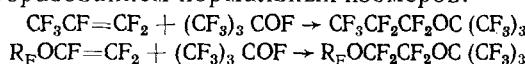
В качестве побочных продуктов образуются $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_3$ и $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (< 10%). Иногда образуются оба изомера, но с преобладанием продукта «нормального» присоединения^{185, 187, 188}:



Это совпадает с представлениями об ион-радикальном механизме реакции, в котором ведущая роль принадлежит полярным эффектам.

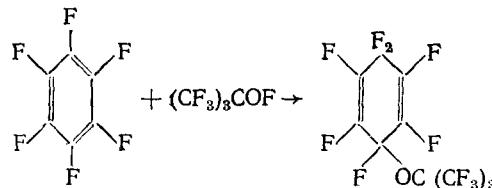
Реализация электрофильной атаки по месту наибольшей электронной плотности двойной связи не менее убедительно подтверждается многочисленными реакциями с участием перфторалкилгипохлоритов^{47, 189-223}. Наряду с теоретическими разработками это обстоятельство широко использовано в синтетическом плане для введения фтора в биологически активные соединения — производные урацила и цитозина¹⁹⁴⁻²⁰⁰, стероиды²⁰¹⁻²¹¹, сахара²¹²⁻²²⁰ и ароматические соединения¹⁸⁹⁻¹⁹³.

Благодаря сильному отрицательному индукционному эффекту перфтор-*трит-бутильной* группы электрофильные свойства наиболее характерно проявляются у перфтор-*трит-бутилгипохлорита*. С гексафторметиленом и перфтор(алкилвиниловыми) эфирами⁴⁷ он реагирует с преимущественным образованием нормальных изомеров:

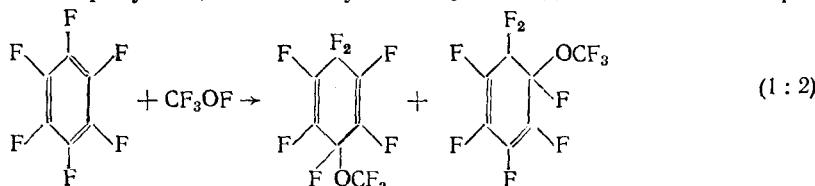


* Кроме $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ и CH_2CHCl , в реакцию с CF_3OCl вовлечены $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$.

Выход продуктов «аномального» присоединения не превышает 5%. Гексафторбензол при действии $(CF_3)_3COF$ дает замещенный 1,4-циклогексадиен¹⁸⁹:

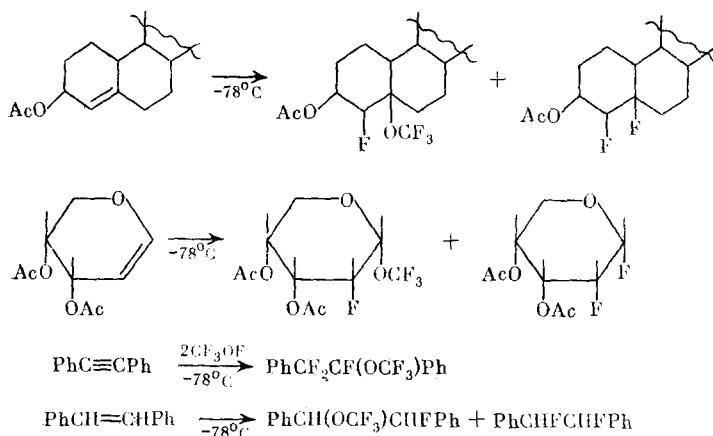


1,2-Изомер не образуется, хотя в случае CF_3OF выделены оба изомера:



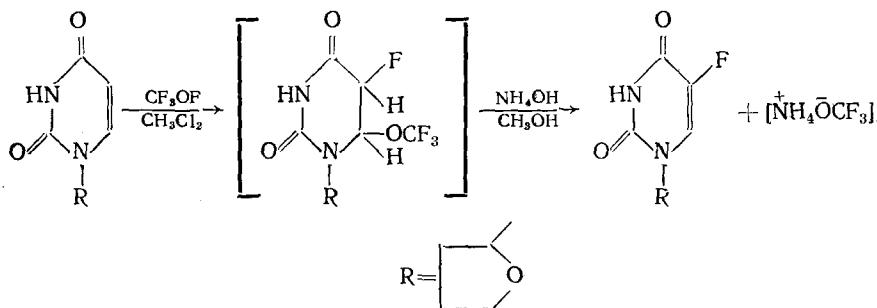
Присоединение CF_3OF к октафтортолуолу требует более жестких условий. На основании этого и с учетом данных по реакции гексафторпропилена предложено¹⁸⁹ рассматривать действие гипофторитов на непредельные соединения как «электрофильное присоединение, включающее фторониевый ион». Необходимо подчеркнуть, что это предположение верно лишь в отношении первичного акта — атаки субстрата поляризованным атомом галогена. Что касается характеристики процесса в целом, то он, очевидно, связан с переносом электрона. Об этом свидетельствует, в частности, появление димерных продуктов в реакции C_6F_6 с $(CF_3)_3COF$. Не исключено также, что синтез изомерных циклогексадиенов из гексафторбензола и CF_3OF происходит в результате внутриклеточного процесса, рассмотренного в работе¹⁷⁷.

Присоединение CF_3OF по двойной связи имеет место в реакциях со стероидами^{190, 202, 204, 210, 211}, ангидросахарами^{214, 216, 217, 219–221}, дифенилацетиленом^{190, 204, 206}, стильтеном²²³ и производными урацила, если применяют индифферентный растворитель ($CFCl_3$, CH_2Cl_2). Другими продуктами в ряде случаев являются соответствующие дифториды, образование которых связано с фторирующей способностью CF_3OF :

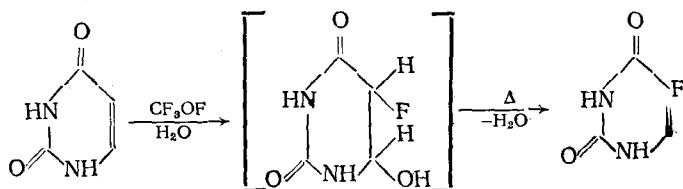


Трифторметокси-производные, как правило, неустойчивы и при последующей обработке реакционных смесей (нагревание) переходят в окси-производные.

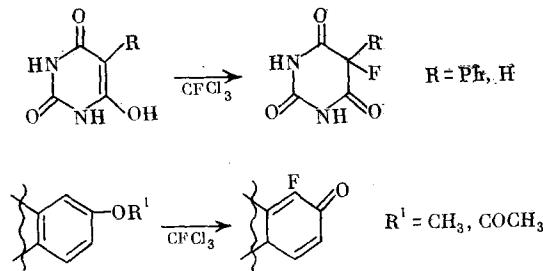
Разложение трифторметоксипроизводных реагентами основного характера приводит к элиминированию CF_3O -группы. Предполагают, что при этом образуется нестабильный алкоголят ²⁰⁰, например, $\text{NH}_4^+\text{OCF}_3$, при синтезе «фторафура» — эффективного противопухолевого препарата:



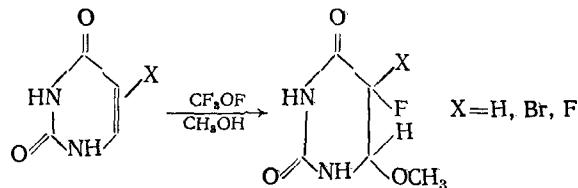
Нестабильные промежуточные продукты образуются также в результате обработки трифторметилгипофторитом, незамещенного урацила ¹⁹⁵, в среде трифтормукусной кислоты, содержащей воду:



Если при кратной связи имеются в качестве заместителей гидроксил-, аллокси- или ацетокси-группы, то разложение заканчивается кетонизацией ^{201-204, 210, 211}:

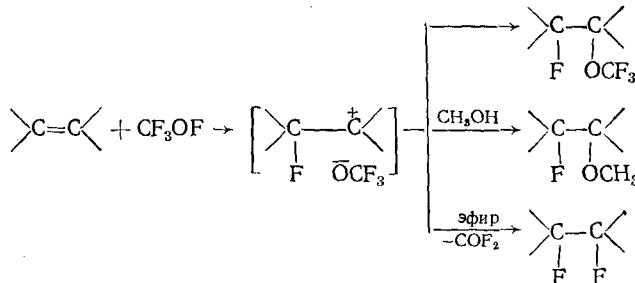


Если фторирование действием CF_3OF ведут в присутствии метанола, происходит фторметоксилирование кратной связи ^{199, 201}:



Этот весьма важный экспериментальный факт, наряду с другими наблюдениями, позволил ряду авторов отнести взаимодействие гипофторитов с активированными непредельными соединениями к числу ион-

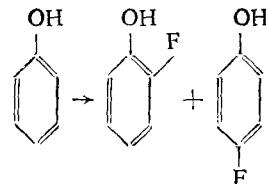
ных^{199, 201, 203, 210, 216, 217}. Согласно^{199, 210, 217}, на первой стадии реакции образуется карбокатион, дальнейшие превращения которого зависят от условий эксперимента и характера заместителей. В инертных растворителях карбокатион стабилизируется путем захвата аниона CF_3O^- . Электронодонорные растворители (например, эфир), способствующие стабилизации карбокатиона, смещают реакцию в сторону образования дифторида:



Аналогичное действие оказывают электронодонорные заместители в молекуле ненасыщенного соединения. В присутствии метанола именно он, как более сильное основание, присоединяется к карбокатиону.

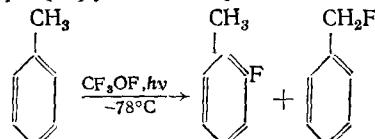
Детальное исследование стереохимии процессов, предпринятое на примере стильбена²²³, показало, что независимо от характера образующихся продуктов наблюдается *цикло*-присоединение.

На примере фторирования ароматических соединений электрофильные свойства гипофторитов проявляются в виде *орто*- и (реже) *пара*-ориентации при наличии в ядре заместителей типа OH, OR, NHCOR ^{190, 193, 224}:



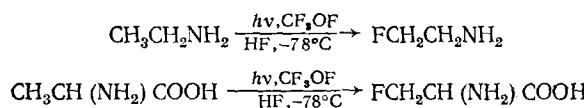
С позиций внутриклеточного и свободно-радикального процессов этот случай «аномального электрофильного замещения» рассмотрен в обзоре¹⁷⁷.

В специальных условиях (облучение УФ-светом) гипофториты реагируют с ароматическими соединениями, вероятно, по радикальному механизму. Так, толуол фторируется в ядро и в боковую цепь²²⁵:

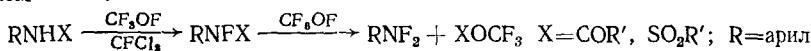


Методом фотофторирования удалось ввести фтор в ядро и в боковую цепь других ароматических углеводородов²²⁶⁻²²⁹, профторировать большое число алифатических соединений, включая такие полимерные материалы, как поликапролактам и полиэтилен^{230, 231}.

Наиболее подходящим растворителем для фотофторирования служит жидкий фтористый водород. В среде HF процесс отличается высокой избирательностью — например, идет без затрагивания аминогруппы²³¹. Эта особенность использована при синтезе β -фтор- α -аланина, обладающего антибактериальным действием²³²⁻²³⁵.

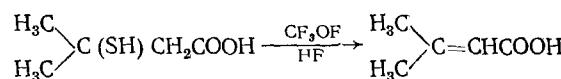
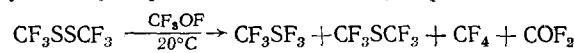


Высокая фториющая способность гипофторитов иллюстрируется реакцией с аминами и амидами, приводящей к N-фторированным соединениям²³⁶⁻²³⁸:

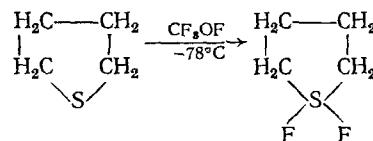


Исключение составляют амиды с пониженной основностью азота. Так, малоактивный N-трифторацетиладамантаниламин фторируется действием CF_3OF в положение 3 кольца²³⁹.

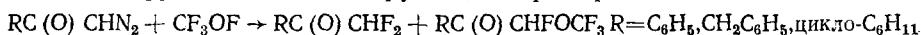
Серусодержащие органические соединения реагируют с гипофторитами по-разному. Дисульфиды и тиолы подвергаются деструкции^{240, 241}:



Алифатические и циклические сульфиды образуют SF-производные^{242, 243}:



Очень легко гипофториты реагируют с соединениями, содержащими лабильные функциональные группы, например с диазокетонами²⁴⁴:



V. ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

На основании рассмотрения литературных данных, посвященных химии ФОГГ, можно рекомендовать отдельные реакции этого класса соединений для практического использования.

Так, на основе присоединения ФОГГ к галогенолефинам могут быть синтезированы различные простые трифторметиловые эфиры, обладающие анестезирующим действием. Дегалогенирование или дегидрогалогенирование таких эфиров представляет интерес для синтеза фторированных алкилвиниловых эфиров. Согласно¹⁸³, этим методом впервые получен перфторметилвиниловый эфир.

Гипофториты, будучи менее активными фторирующими агентами, чем элементарный фтор, могут быть использованы для получения биологически активных препаратов: 5-фторурацила¹⁹⁵, фторбарбитуровой кислоты²⁰¹, фторированных цитозиновых оснований¹⁹⁹, «фторафура»²⁰⁰ и т. п.

Самостоятельное применение ФОГГ находят в качестве эффективных инсектицидов, фунгицидов, отбеливающих средств для бумаги и тканей⁶²⁻⁶⁴. Гипофториты рекомендовано использовать для стерилизации поверхностей материалов, плохо переносящих тепловую обработку²⁴⁵. Важной областью применения ФОГГ является инициирование полимеризации^{62-64, 246}.

Следует, однако, отметить потенциальную опасность при применении ФОГГ, обусловленную их высокой токсичностью и реакционной способностью по отношению к нефторированным органическим веществам. При обращении с ними необходимо придерживаться мер предосторожности, обычных для работы с элементарным фтором.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. B. Kellogg, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 70, 3986 (1948).
2. D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, Chem. Commun., 1968, 1564.
3. A. Sennig, Chem. Rev., 65, 385 (1965).
4. R. D. W. Kemmit, D. W. A. Sharp, Adv. Fluorine Chem., 4, 142 (1965).
5. R. E. Banks, Fluorocarbons and Their Derivatives, Oldbourne Press, London, 1964.
6. C. J. Hoffman, Chem. Rev., 64, 91 (1964).
7. C. J. Hoffman, Chem. Rev., 64, 91 (1964).
8. M. Lustig, J. M. Shreeve, Adv. Fluorine Chem., 7, 175 (1973).
9. R. C. Kennedy, G. H. Cady, J. Fluorine Chem., 3, 41 (1973).
10. D. E. Young, L. R. Anderson, W. B. Fox, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 341 (1970).
11. M. Lustig, A. R. Pitochelli, J. K. Ruff, J. Am. Soc., 89, 2841 (1967).
12. J. K. Ruff, A. R. Pitochelli, M. Lustig, Там же, 88, 4531 (1966).
13. R. L. Cauble, G. H. Cady, Там же, 89, 5161 (1967).
14. P. G. Thompson, Там же, 89, 4316 (1967).
15. M. Lustig, J. K. Ruff, Chem. Commun., 1967, 870.
16. Пат. США 3679709 (1970); РЖХим., 1973, 9Н151П.
17. R. Talbott, J. Org. Chem., 33, 2095 (1968).
18. M. J. Hopkinson, D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem., 7, 501 (1976).
19. D. T. Meshri, J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc., 90, 1711 (1968).
20. R. C. Kennedy и др. VI Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Durham, 1971, A-8.
21. G. H. Cady, Ап. асок. quim. Argent., 59, № 3—4, 125 (1971).
22. J. F. Liebman, B. B. Jarvis, J. Fluorine Chem., 5, 41 (1975).
23. В. А. Тюриков, Л. В. Охлобыстина, Б. И. Шапиро, В. М. Хуторецкий, А. А. Файнзильберг, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2373.
24. M. Wechsberg, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 91, 4432 (1969).
25. N. Watanabe, M. Takashima, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 74, 321 (1971).
26. Пат. США 2689254 (1954); С. А., 43, 11681 (1955).
27. Пат. США 3179702 (1965); РЖХим., 1966, 16Н16.
28. R. L. Cauble, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 89, 1962 (1967).
29. F. A. Hohorst, J. M. Shreeve, Там же, 89, 1809 (1967).
30. F. A. Hohorst, Inorg. Synt., 11, 143 (1968).
31. G. H. Cady, Там же, 8, 165 (1966).
32. J. C. Chagny и др. Note CEA, № 856, 287 (1966—1967); РЖХим., 1968, 16Б734.
33. J. Czarnowski, H. J. Schumacher, Z. phys. Chem. (BRD), 68, № 3—4, 149 (1968).
34. A. H. Jubert, J. E. Siecle, H. J. Schumacher, Там же, 67, № 1—3, 138 (1969).
35. H. J. Schumacher, Photochem. Photobiol., 7, 755 (1968).
36. P. J. Aymonino, Proc. Chem. Soc., 1964, 341.
37. M. I. Lopez, E. Castellano, H. J. Schumacher, J. Photochem., 3, 97 (1974).
38. R. Veyre, III Europ. Symp. on Fluorine Chemistry, Aix-en-Provence, 1970, p. 26.
39. P. J. Aymonino, Ап. асок. quim. Argent., 55, № 1—2, 47 (1967).
40. Пат. США 3422159 (1966); РЖХим., 1970, 13Н93.
41. R. T. Holzmann, M. S. Cohen, Inorg. Chem., 1, 972 (1962).
42. J. Fajer, D. R. McKenzie, F. W. Bloch, J. Phys. Chem., 70, 935 (1966).
43. L. B. Marantz, J. Org. Chem., 30, 4380 (1965).
44. J. H. Prager, P. G. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 87, 230 (1965).
45. P. G. Thompson, J. H. Prager, Там же, 89, 2263 (1967).
46. Пат. США 3415865 (1968); РЖХим., 1970, 7Н120.
47. M. S. Toy, R. S. Stringham, J. Fluorine Chem., 5, 25 (1975).
48. Пат. США 3420866 (1969); РЖХим., 1970, 8Н77.
49. J. H. Prager, J. Org. Chem., 31, 392 (1966).
50. Пат. США 3442927 (1969); РЖХим., 1970, 15Н31.
51. Пат. США 3344194 (1967); С. А., 67, 116565 (1967).
52. Пат. США 3692815 (1972); РЖХим., 1973, 15Н95.
53. R. L. Talbott, J. Org. Chem., 30, 1429 (1965).
54. А. Я. Якубович, М. А. Энгелин, С. П. Макаров, Ж. общ. химии, 30, 2374 (1960).
55. P. G. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 89, 1811 (1967).
56. В. А. Гинсбург, А. А. Туманов, Ж. общ. химии, 38, 1410 (1968).
57. Пат. США 3622601 (1971); РЖХим., 1974, 12С259.
58. Пат. США 3687825 (1972); РЖХим., 1973, 21Н26.
59. Яп. пат. 35888 (1972); РЖХим., 1973, 14Н120.
60. S. Nagase, T. Abe, H. Baba, K. Kodaira, Bull. Chem. Soc., Japan, 43, 2980 (1970).
61. T. Abe, S. Nagase, K. Kodaira, Там же, 43, 957 (1970).
62. Пат. ФРГ 1953144 (1970); С. А., 73, 24907 (1970).
63. Пат. ФРГ 1954692 (1972); Англ. пат. 1259990 (1972).
64. Пат. ФРГ 2025970 (1970); Англ. пат. 1269196 (1972); С. А., 74, 63905 (1971).
65. Пат. США 3842156 (1974); РЖХим., 1975, 22О276.

66. Пат. ФРГ 1958346 (1970); С. А., 74, 53036 (1971).
67. Пат. ФРГ 1928539 (1970); С. А., 72, 54743 (1970).
68. Франц. пат. 1589946 (1970); РЖХим., 1971, 11Н593.
69. C. J. Schack, W. Maya, J. Am. Chem. Soc., 91, 2902 (1969).
70. D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, Там же, 91, 1310 (1969).
71. Англ. пат. 1273408 (1972).
72. Пат. США 3769312 (1973); РЖХим., 1974, 22Н105.
73. D. E. Young, L. R. Anderson, W. B. Fox, Inorg. Chem., 9, 2602 (1970).
74. R. Veyre, Pour obtenir le grade docteur de l'Université de Lyon sciences physiques, Lyon, 1969.
75. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, Ю. Д. Шишков, И. Ф. Аленчикова, Химия галоидных соединений фтора, «Наука», М., 1968.
76. А. А. Опаловский, Успехи химии, 36, 1673 (1967).
77. H. Meinert, Z. Chem., 7, № 2, 41 (1967).
78. R. Veyre, M. Quenault, C. Eyraud, Compt. rend., 268C, 1480 (1969).
79. D. E. Young, L. R. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 92, 2313 (1970).
80. Англ. пат. 1259176 (1972).
81. Пат. США 3755405 (1973); РЖХим., 1974, 13Н120.
82. Пат. США 3716570 (1973); РЖХим., 1973, 24Н88.
83. J. J. Solomon, A. J. Kacmarek, W. K. Sumida, J. K. Raney, Inorg. Chem., 11, 195 (1972).
84. L. R. Anderson, W. R. Fox, J. Am. Chem. Soc., 80, 4313 (1967).
85. И. Н. Рожков, В. Междунар. симп. по химии фтора, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 92 (1970).
86. D. D. Desmarreau, Inorg. Chem., 11, 193 (1972).
87. C. T. Ratcliffe, C. V. Hardin, L. R. Anderson, W. B. Fox, J. Am. Chem. Soc., 93, 3886 (1971).
88. Пат. ФРГ 2103370 (1971); Франц. пат. 2083942 (1972); С. А., 76, 3395 (1972).
89. Пат. США 3860606 (1975); РЖХим., 1976, 3Н26.
90. J. J. Solomon, A. J. Kacmarek и др., J. Am. Chem. Soc., 90, 6557 (1968).
91. Пат. США 3634483 (1972); РЖХим., 1972, 21Н29.
92. J. Czarnowski и др., Z. phys. Chem. (BRD), 65, № 5—6, 225 (1969).
93. P. M. Christofer, L. L. Patterson, Austral. J. Chem., 21, 2373 (1968).
94. P. Buckley, J. P. Weber, Canad. J. Chem., 52, 942 (1974).
95. P. M. Wilt, E. A. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2933 (1968).
96. P. M. Wilt, E. A. Jones, Там же, 29, 2108 (1967).
97. P. M. Wilt, E. A. Jones, Там же, 29, 2112 (1967).
98. F. P. Diodati, L. C. Bartell, J. Molec. Struct., 8, 395 (1971).
99. В. С. Масрюков, Ж. структ. химии, 17, 86 (1976).
100. P. J. Aymonino, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2675 (1965).
101. R. W. Mitchell, J. A. Merritt, J. Molec. Spectrosc., 24, 128 (1967).
102. R. R. Smardzewski, W. B. Fox, J. Fluorine Chem., 6, 417 (1975).
103. G. H. Cady, C. J. Merrill, J. Am. Chem. Soc., 84, 2260 (1962).
104. L. Phillips, V. Wray, J. Chem. Soc., B, 1971, 2068.
105. L. Phillips, V. Wray, J. Chem. Soc., Perkin, Trans. II, 1972, 220.
106. C. J. Thynne, K. A. G. Macheil, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 5, 95 (1970).
107. G. D. Foss, D. A. Pitt, J. Phys. Chem., 72, 3512 (1968).
108. C. Sieiro, P. Gonzalez-Diaz, Y. G. Smeyers, J. Molec. Struct., 25, 345 (1975).
109. R. S. Porter, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 79, 5628 (1957).
110. R. R. Smardzewski, W. B. Fox, J. Phys. Chem., 79, 219 (1975).
111. N. Vanderkooi, W. B. Fox, J. Chem. Phys., 47, 3634 (1967).
112. P. J. Aymonino, M. A. Blesa, Z. phys. Chem. (BRD), 80, № 3—4, 129 (1972).
113. R. R. Smardzewski, R. A. DeMarco, W. B. Fox, J. Chem. Phys., 63, 1083 (1975).
114. R. S. Porter, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 79, 5625 (1957).
115. G. L. Gard, F. B. Dudley, G. H. Cady, Noble-Gas Compounds, 1963, 109.
116. R. E. Bayley, G. H. Cady, Inorg. Chem., 9, 1930 (1970).
117. J. R. Morton, K. F. Preston, J. Phys. Chem., 77, 2645 (1973).
118. W. P. VanMeer, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 82, 6005 (1960).
119. J. R. Morton, K. F. Preston, Chem. Phys. Letters, 18, 98 (1973).
120. A. R. Gregory, S. E. Karavelas и др. J. Am. Chem. Soc., 97, 2206 (1975).
121. G. Pass, H. L. Roberts, Inorg. Chem., 2, 1016 (1963).
122. L. C. Duncan, G. H. Cady, Там же, 3, 850 (1964).
123. L. C. Duncan, G. H. Cady, Там же, 3, 1045 (1964).
124. W. H. Hall, S. M. Williamson, Там же, 4, 1342 (1965).
125. J. Czarnowski, H. J. Schumacher, Z. phys. Chem. (BRD), 78, № 5—6, 234 (1972).
126. J. M. Shreeve, L. C. Duncan, G. H. Cady, Inorg. Chem., 4, 1516 (1965).
127. R. Schmutzler, Angew. Chem., 80, 466 (1968).
128. W. B. Fox, G. Franz, L. R. Anderson, Inorg. Chem., 7, 382 (1968).

129. Пат. США 3633588 (1972); РЖХим., 1973, 5Н214.
130. M. S. Toy, R. S. Stringham, J. Fluorine Chem., 7, 315 (1976).
131. M. S. Toy, R. S. Stringham, Там же, 7, 229 (1976).
132. Пат. США 3681423 (1972); РЖХим., 1973, 10Н84.
133. Пат. США 3654335 (1972); РЖХим., 1973, 3Н100.
134. D. E. Young, W. B. Fox, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 1033 (1971).
135. D. E. Young, L. R. Anderson, W. B. Fox, Inorg. Chem., 10, 2810 (1971).
136. K. Seppelt, Angew. Chem., 89, 325 (1977).
137. F. A. Hohorst, D. D. Desmarieau, Inorg. Chem., 13, 715 (1974).
138. R. A. DeMarco, W. B. Fox, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10, 965 (1974).
139. C. J. Schack, K. O. Christe, Inorg. Chem., 13, 2378 (1974).
140. J. Czarnowski, H. J. Schumacher, Z. phys. Chem. (BRD), 73, № 1—3, 68 (1970).
141. H. J. Schumacker, VII Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Santa Cruz, California, 1973, S. 1, S. a., № Р-1.
142. H. L. Roberts, J. Chem. Soc., 1964, 4538.
143. Пат. США 3230264 (1966); С. А., 64, 12550 (1966).
144. Пат. США 3100083 (1963); РЖХим., 1965, 11Н86.
145. R. C. Kennedy, J. B. Levy, J. Phys. Chem., 76, 3480 (1972).
146. J. B. Levy, R. C. Kennedy, J. Am. Chem. Soc., 94, 3302 (1972).
147. B. Descamps, W. Forst, J. Phys. Chem., 80, 933 (1976).
148. B. Descamps, W. Forst, Canad. J. Chem., 53, 1442 (1975).
149. Пат. США 3202718 (1965); РЖХим., 1967, 2Н118.
150. L. R. Anderson, W. B. Fox, Inorg. Chem., 9, 2182 (1970).
151. D. D. Desmarieau, Там же, 9, 2179 (1970).
152. Пат. США 3576837 (1971); С. А., 75, 35130 (1971).
153. P. A. Bernstein и др. J. Am. Chem. Soc., 93, 3882 (1971).
154. P. A. Bernstein, F. A. Hohorst, D. D. Desmarieau, Polym. Prepr., 12, 378 (1971).
155. G. W. Fraser, J. M. Shreeve, Inorg. Chem., 6, 1711 (1967).
156. P. J. Aymonino, Photochem. Photobiol., 7, 761 (1968).
157. M. A. Blesa, P. J. Aymonino, An. asoc. quim. Argent., 56, № 3—4, 101 (1968).
158. M. A. Blesa, P. J. Aymonino, Там же, 56, № 3—4, 113 (1968).
159. P. J. Aymonino, Chem. Commun., 1965, 241.
160. E. L. Varetti, P. J. Aymonino, Там же, 1967, 680.
161. Пат. США 3627799 (1971); РЖХим., 1972, 20Н50.
162. D. E. Young и др., W. B. Fox, Tetrahedron Letters, 1969, 723.
163. Пат. США 3732274 (1973); РЖХим., 1974, 6Н481.
164. L. Dicelio, H. J. Schumacher, Z. phys. Chem. (BRD), 100, № 1—2, 55 (1976).
165. R. H. Müller, D. L. Bernitt, J. C. Hisatsuna, Spectrochim. Acta, 23A, 233 (1967).
166. A. F. Janzen, R. Pollitt, Canad. J. Chem., 48, 687 (1970).
167. M. J. Robins, S. R. Naik, J. Am. Chem. Soc., 93, 5277 (1971).
168. J. Leroy, F. Dudragne, J. C. Adenis, C. Michaud, Tetrahedron Letters, 1973, 2771.
169. Англ. пат. 1439923 (1976); РЖХим., 1977, 5083.
170. D. H. R. Barton, R. H. Hesse, T. R. Klose, M. M. Pechet, Chem. Commun., 1975, 97.
171. Пат. США 3737533 (1973); РЖХим., 1974, 9Н383.
172. Д. Д. Молдавский, В. Г. Темченко, Г. Л. Антиленко, Ж. орг. химии, 7, 44 (1971).
173. Пат. США 3541128 (1970); РЖХим., 1971, 16Н57.
174. Пат. США 3585218 (1971); РЖХим., 1972, 5Н117.
175. R. E. Noftle, J. M. Shreeve, Inorg. Chem., 7, 687, (1968).
176. Пат. США 3689563 (1972); РЖХим., 1973, 14Н121.
177. И. Л. Куняцк, В. Р. Полищук, Успехи химии, 44, 685 (1975).
178. J. A. C. Allison, G. H. Cady, J. Am. Chem. Soc., 81, 1089 (1959).
179. F. A. Hohorst, J. M. Shreeve, Inorg. Chem., 7, 624 (1968).
180. P. Tarrant, Polym. Prepr., 12, 391 (1971).
181. H.-G. Horn, Chem. Ztg., 95, 893 (1971).
182. D. D. Desmarieau, F. A. Hohorst, N. Walker, VII Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Santa Cruz, California, 1973, S. 1, S. a., № 1—38.
183. W. S. Durrell, E. C. Stump и др., J. Polym. Sci., 3A, 4065 (1965).
184. M. S. Toy, R. S. Stringham, J. Fluorine Chem., 5, 481 (1975).
185. L. R. Anderson, D. E. Young, D. E. Gould, R. Juurik-Hogan, D. Nuechterlein, W. B. Fox, J. Org. Chem., 35, 3730 (1970).
186. N. Walker, D. D. Desmarieau, J. Am. Chem. Soc., 97, 13 (1975).
187. W. Maya, C. J. Schack и др., Tetrahedron Letters, 1969, 3247.
188. Д. Д. Молдавский, В. Г. Темченко, В. И. Слесарева, Г. Л. Антиленко, Ж. орг. химии, 9, 673 (1973).
189. M. S. Toy, R. S. Stringham, J. Fluorine Chem., 5, 31 (1975).
190. D. H. R. Barton, J. Loughborough Univ. Technol. Chem. Soc., 7, 37 (1969).
191. T. B. Patrick, E. C. Hayward, J. Org. Chem., 39, 2120 (1974).
192. H. Gershon, M. W. McNeil и др., J. Med. Chem., 15, 987 (1972).

193. *J. Airey, D. H. R. Barton, A. K. Ganguly, R. H. Hesse, M. M. Pechet*, *An. quim. Real. soc. exp. fis y quim.*, **70**, 871 (1974).
194. *T. B. Patrick, M. H. LeFaivre, T. E. Koertge*, *J. Org. Chem.*, **41**, 3413 (1976).
195. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, H. T. Toh, M. M. Pechet*, *Там же*, **37**, 329 (1972).
196. *Пат. США 3804827* (1974); *РЖХим.*, **1975**, 3093.
197. *Пат. ФРГ 2149504* (1972); *С. А.*, **77**, 126674 (1972).
198. *M. J. Robins, G. Ramani, M. MacCoss*, *Canad. J. Chem.*, **53**, 1302 (1975).
199. *M. J. Robins, M. MacCoss, S. R. Naik*, *J. Am. Soc.*, **98**, 7381 (1976).
200. *R. A. Earl, L. B. Townsend*, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 1141 (1972).
201. *D. H. R. Barton, W. A. Bubb, R. H. Hesse, M. M. Pechet*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 2095.
202. *C. Chavis, C. M. Mousseron*, *Bull. soc. chim. France*, **25**, 632 (1971).
203. *D. H. R. Barton*, *Pure Appl. Chem.*, **21**, 285 (1970).
204. *D. H. R. Barton, L. J. Danks, A. K. Ganguly, R. H. Hesse, G. Tarzia*, *Chem. Commun.*, **1969**, 227.
205. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, L. Ogunkoya, N. D. Westcott, M. M. Pechet*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 2889.
206. *D. H. R. Barton, L. J. Danks, A. K. Ganguly, R. H. Hesse, G. Tarzia, M. M. Pechet*, *Там же*, **1976**, 101.
207. *Англ. пат. 1426500* (1976); *РЖХим.*, **1976**, 180195.
208. *Пат. США 3687943* (1972); *РЖХим.*, **1973**, 11H401.
209. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, G. Tarzia, M. M. Pechet*, *Chem. Commun.*, **1969**, 1497.
210. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, M. M. Pechet, G. Tarzia, H. T. Toh, N. D. Westcott*, *Там же*, **1972**, 122.
211. *D. H. R. Barton, A. K. Ganguly, R. H. Hesse, S. N. Loo, M. M. Pechet*, *Там же*, **1968**, 806.
212. *D. H. R. Barton, L. C. Godinho, R. H. Hesse, M. M. Pechet*, *Там же*, **1968**, 804.
213. *K. Bischofberger* и др., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 2457.
214. *J. Adamson, A. B. Foster, J. H. Westwood*, *Carbohydrate Res.*, **1971**, 345.
215. *J. Podesva, J. Pacak*, *Chem. Listy*, **67**, 785 (1973).
216. *A. B. Foster, J. H. Westwood*, *Pure Appl. Chem.*, **35**, 147 (1973).
217. *C. J. Butchard, P. W. Kent*, *Tetrahedron*, **27**, 3457 (1971).
218. *J. Adamson, D. M. Marcus*, *Carbohydrate Res.*, **1970**, 314.
219. *E. L. Albano, R. L. Tolman, R. K. Fobins*, *Там же*, **1971**, 63.
220. *J. Adamson, A. B. Foster, L. D. Hall* и др., *Там же*, **1970**, 351.
221. *J. Adamson, A. B. Foster, L. D. Hall, R. H. Hesse*, *Chem. Commun.*, **1969**, 309.
222. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, R. E. Markwell, M. M. Pechet, S. Rozen*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3036 (1976).
223. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, G. P. Jackman, L. Ogunkoya, M. M. Pechet*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1974**, 739.
224. *Пат. США 3775444* (1973); *РЖХим.*, **1974**, 18H347.
225. *J. Kollonitsch, L. Barash, G. A. Doldouras*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7494 (1970).
226. *Франц. пат. 2126545* (1972); *РЖХим.*, **1973**, 23H268.
227. *Пат. ФРГ 2136008* (1970); *С. А.*, **76**, 154488 (1972).
228. *Пат. США 3859276* (1975); *РЖХим.*, **1975**, 240167.
229. *Австр. пат. 322524* (1975); *РЖХим.*, **1976**, 3021.
230. *Пат. США 3839170* (1974); *РЖХим.*, **1975**, 14011.
231. *Франц. пат. 2103901* (1972).
232. *J. Kollonitsch, L. Barash*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5591 (1976).
233. *Пат. США 3956367* (1976); *РЖХим.*, **1976**, 23017.
234. *Шведск. пат. 380255* (1975); *РЖХим.*, **1977**, 2013.
235. *Пат. ГДР 94388* (1972); *РЖХим.*, **1975**, 20013.
236. *Пат. США 3917688* (1975); *РЖХим.*, **1976**, 17063.
237. *Англ. пат. 1437074* (1974); *РЖХим.*, **1977**, 5085.
238. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, M. M. Pechet, H. T. Toh*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1974**, 732.
239. *D. H. R. Barton, R. H. Hesse, D. E. Markwell, M. M. Pechet, H. T. Toh*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3034, (1976).
240. *C. T. Ratcliffe, J. M. Shreeve*, *Там же*, **90**, 5403 (1968).
241. *J. Kollonitsch, S. Marburg, L. M. Perkins*, *J. Org. Chem.*, **41**, 3107 (1975).
242. *D. B. Denney, D. Z. Denney*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4064 (1973).
243. *D. B. Denney, D. Z. Denney*, *Там же*, **95**, 8191 (1973).
244. *C. Wakselman, J. Leroy*, *Chem. Commun.*, **1976**, 611.
245. *Пат. США 3539690* (1970); *РЖХим.*, **1971**, 14H613.
246. *Пат. США 3684786* (1972); *С. А.*, **77**, 140762 (1972).
247. *K. O. Christie, C. J. Schack, R. D. Wilson*, *J. Fluorine Chem.*, **11**, 183 (1978).