

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 гипогалогениты (ФОГГ) и родственные им О-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  $CF_3OF$ <sup>1</sup>; гипохлорит  $CF_3OCl$  впервые описан в 1968 г.<sup>2</sup>; ФОГП охарактеризованы сравнительно недавно. Методы синтеза и отдельные свойства гипофторитов рассмотрены в ряде общих<sup>3-5</sup> и специальных<sup>6-8</sup> обзорных работ.

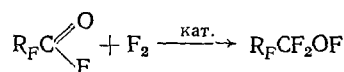
Задача настоящего обзора — обобщение многочисленных литературных данных по синтезу и свойствам фторорганических гипофторитов, а также родственных им гипохлоритов и О-галогенперекисей. Обзор охватывает литературные данные, опубликованные до конца 1977 г. включительно. При этом не рассматриваются дерфторацилгипофториты (см., например,<sup>8</sup>).

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Существующие методы направленного синтеза ФОГГ и ФОГП условно могут быть разделены на каталитические и некаталитические. 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 гипохлоритов и монофторид хлора гипохлоритов. С использованием этих же реагентов связаны синтезы ФОГП.

### 1. Гипофториты

Ведущее значение в синтезе фторорганических гипофторитов принадлежит каталитическому методу, в котором исходными веществами служат перфторацилфториды<sup>9-19</sup>:

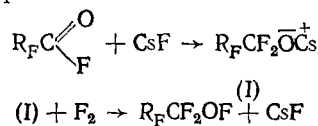


Катализаторами фторирования могут быть фториды металлов Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Fe, Cu, Ni, Ag, а также смешанные соединения типа  $CsF \cdot HF$  или  $KAgF_4$ <sup>9</sup>. Чрезвычайно высокой каталитической активностью обладает фторид цезия. В его присутствии удается превратить в соответствующие гипофториты не только карбонилфторид или фторангидриды моно- и перфторированных дикарбоновых кислот<sup>10-16</sup>, но и нестойкие перекисные соединения:  $(FCOO)_2$ <sup>15</sup>,  $CF_3OOCOF$ <sup>17</sup>,  $(SF_5OC)_2COF$ <sup>18</sup>.

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 температуры<sup>11</sup>. 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 каталитической активностью и требуют более высоких температур реакции ( $25-100^\circ C$ ). Их каталитическое действие подробно исследовано лишь на примере превращения карбонилфторида в трифторметилгипофторит. Показана возможность осуществления реакции в проточной системе<sup>1</sup>.

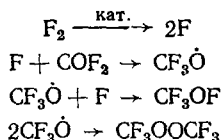
В общем виде синтез гипофторитов из ацилфторидов сводится к присоединению фтора по кратной связи  $C=O$ . Механизм реакции до конца не установлен; постулируют два возможных варианта, определяемых природой катализатора. Для случая фторидов щелочных металлов, в особенности  $CsF$ , предполагают<sup>20,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



Вторую стадию реакции классифицируют<sup>22</sup> как нуклеофильное замещение  $S_N2$  у атома фтора; однако более правильно отнести ее к процес-

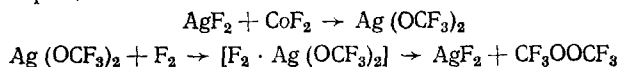
сам, обусловленным одноэлектронным переносом, как это имеет место, например, при фторировании тринитрометильного аниона перхлорилфторидом<sup>23</sup>.

В случае фторидов металлов переменной валентности (серебро, медь, никель) роль катализатора сводится<sup>21</sup> к генерированию атомов фтора, дающих начало радикальному процессу. На примере фторирования карбонилфторида предложен следующий механизм реакции<sup>21</sup>:



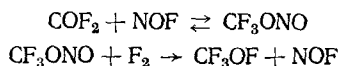
Основными доводами в пользу данного механизма служат образование перекиси трифторметила и отсутствие у катализаторов этого типа способности к образованию алкоколятов с перфторацилфторидами.

Предложен также гетерогенный путь реакции<sup>24</sup>. При этом считается, что механизм образования перекиси трифторметила включает хемосорбционные процессы:



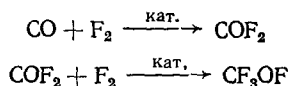
Следует отметить, что ни одна из предложенных схем не является вполне удовлетворительной. Истинный механизм реакции образования  $\text{CF}_3\text{OF}$  и  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  относится, вероятно, к числу каталитических. На это указывают, в частности, данные по активированной адсорбции фтора<sup>25</sup> и дипольному моменту молекулы  $\text{COF}_2$  (0,95 Д)<sup>4</sup>.

Наряду с гетерогенным каталитическим процессом превращения ацилфторидов в гипохлориты возможен гомогенный процесс. Так,  $\text{COF}_2$  и  $\text{F}_2$  при  $-20^\circ\text{C}$  не реагируют между собой. При добавлении же небольших количеств нитрозилфторида в тех же условиях образуется  $\text{CF}_3\text{OF}$  с выходом, близким к количественному<sup>10</sup>. Каталитическое действие  $\text{NOF}$  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  $\text{CF}_3\text{OF}$ . Последний, благодаря высокой термической стабильности, может быть синтезирован не только из  $\text{COF}_2$ , но также из таких соединений, как  $\text{CO}^{24, 26}$ ,  $\text{CO}_2^{26, 27}$ , фосген и метанол<sup>\* 11, 26</sup>.

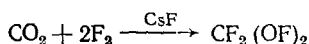
Фторид серебра, нанесенный на медь, во всех указанных случаях катализирует образование промежуточного ( $\text{COF}_2$ ) и конечного продуктов:



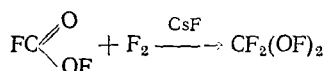
Фторид цезия, не обладающий способностью сорбировать  $\text{F}_2$  и  $\text{CO}$ , на стадии синтеза карбонилфторида в реакции не участвует<sup>24</sup>. Слабое каталитическое действие по отношению к обеим стадиям проявляет фторид меди.

\* При фторировании  $\text{CH}_3\text{OH}$ , по-видимому, промежуточно образуется карбонилфторид.

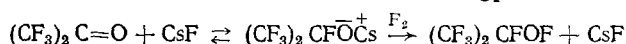
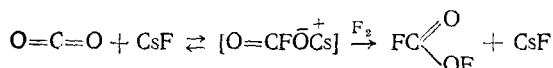
Фторирование  $\text{CO}_2$  до  $\text{CF}_3\text{OF}$  в присутствии  $\text{AgF}$  (или  $\text{AgF}_2$ ) представляет собой сложный деструктивный процесс, сопровождающийся выделением кислорода и других продуктов. Однако под действием более активного  $\text{CsF}$  двуокись углерода гладко превращается в дифторметил-*бис*-гипофторит<sup>11, 28-30</sup>:



Высокий выход  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$  и возможность получения этого вещества из фторформилгипофторита<sup>13</sup>



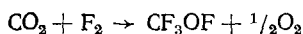
позволяют предположить, что активирование двуокиси углерода катализатором аналогично активированию ацилфторидов или гексафторацетона<sup>12</sup>:



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

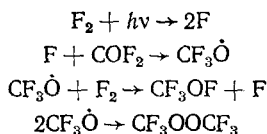
Некаталитические методы синтеза гипофторитов в зависимости от агрегатного состояния фторируемых веществ можно подразделить на газофазный, жидкофазный и твердофазный. Первый из них удалось использовать преимущественно для синтеза трифторметилгипофторита фторированием  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{COF}_2$ . Два других с известными ограничениями пригодны для получения высших перфторалкилгипофторитов.

Взаимодействие фтора в  $\text{CO}$  в отсутствие катализатора гладко осуществляется при 300—400° С<sup>31</sup>. Хороший выход  $\text{CF}_3\text{OF}$  достигнут при использовании двух последовательно соединенных реакторов, первый из которых служит для образования  $\text{COF}_2$ . Двуокись углерода реагирует со фтором в интервале 200—300° С<sup>32</sup>:

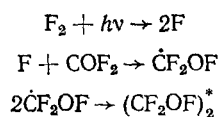


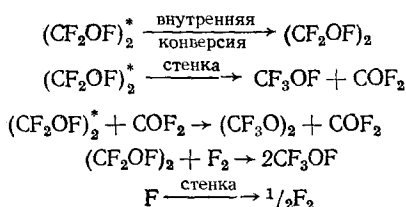
Реакция является автокаталитической; предполагают, что при этом генерируется радикал  $\text{OF}$ . Выше 350° С наряду с кислородом образуются другие соединения, которые не идентифицированы. Как показано детальными исследованиями<sup>33-35</sup>, в фотохимически инициируемой реакции  $\text{CO}_2 + \text{F}_2$  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 ~80%  $\text{CF}_3\text{OF}$  образуется при УФ-облучении смеси  $\text{COF}_2 + \text{F}_2$ <sup>36</sup>:



Недавно механизм этой реакции получил новую интерпретацию<sup>37</sup>:





Однако она недостаточно убедительна.

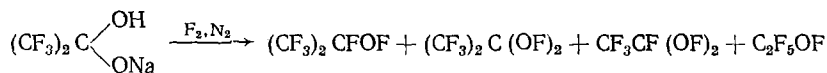
В отличие от фотохимической термически инициируемая реакция фтора с  $\text{COF}_2$  представляет собой равновесный процесс; при температуре ниже  $250^\circ\text{C}$  равновесие сминуто в сторону образования  $\text{CF}_3\text{OF}$ <sup>38</sup>.

Наибольшей препаративной ценностью из рассмотренных методов синтеза трифторметилгипофторита обладает метод, базирующийся на фторировании окиси углерода. Его преимущества состоят в сравнительной простоте аппаратного оформления, высокой чистоте конечного продукта (в особенности при синтезе на  $\text{CsF}$ ) и доступности окиси углерода. Из других газофазных реакций, где  $\text{CF}_3\text{OF}$  выделен в качестве побочного продукта, отметим следующие: инициируемое УФ-облучением фторирование гексафторацетона<sup>39</sup>, взаимодействие трифторхлорэтилена с окситрифторидом азота<sup>40</sup>, тетрафторэтилена с  $\text{F}_2\text{O}_2$ <sup>41</sup>, тетрафторметана с  $\text{O}_2$  под действием  $\gamma$ -излучения<sup>42</sup>. Определенный интерес представляет синтез  $\text{CF}_3\text{OF}$  из метана или фтороформа и дифторида кислорода<sup>43</sup>.

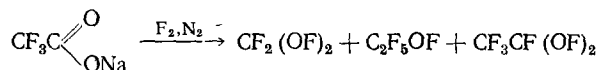
При жидкофазном и твердофазном фторировании органических соединений для получения гипофторитов исходное вещество обрабатывают в статическом или проточном реакторе фтором при температуре  $20 \div -78^\circ\text{C}$ . Фтор должен быть разбавлен инертным газом; концентрацию фтора необходимо повышать с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

Примеры синтеза гипофторитов из трихлор- и трифторэтанол, гидрата гексафторацетона, трихлорнитроизопропанола, перфтор-трет-бутанола<sup>44-48</sup>, эфиров трихлоруксусной кислоты<sup>49</sup>, высших полифторированных спиртов, солей трифторуксусной, щавелевой и высших перфторированных кислот<sup>46, 48, 50-52</sup>, трифторацетилнитрита<sup>45, 46</sup> и других соединений<sup>53, 54</sup> указывают на определенный интерес исследователей к этим методам. Тем не менее в препаративном отношении они малоэффективны.

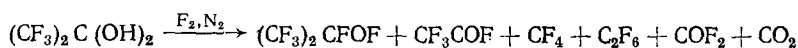
К основным недостаткам этих методов относятся отсутствие избирательности и низкие выходы продуктов. Например,  $\text{Na}$ -соль гидрата гексафторацетона образует четыре различных гипофторита<sup>50</sup>:



Из трифторацетата натрия образуется три гипофторита<sup>50</sup>:

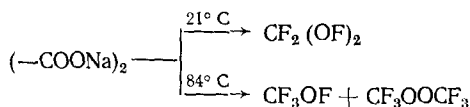


Гидрат гексафторацетона, в противоположность  $\text{Na}$ -соли, дает гептафторизопропилгипофторит и большое количество побочных продуктов<sup>44</sup>.

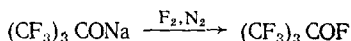


Трифторэтанол и трифторацетилнитрит превращаются в пентафторэтилгипофторит с выходом, не превышающим 20%. Динатриевая соль щавелевой кислоты в мягких условиях дает дифторметил-бис-гипофто-

рит<sup>55</sup>, а при повышенной температуре —  $\text{CF}_3\text{OF}$  и перекись трифторметила<sup>51</sup>.



Высокая избирательность фторирования имеет место лишь в случае перфтор-*трет*-бутанола, который целесообразно применять в виде алкоголята<sup>47</sup>:



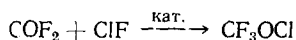
Известны попытки ввести в молекулу фторорганического соединения группу  $\text{OF}$  с помощью дифторида кислорода. Смесь дихлортетрафтор-ацетона с  $\text{OF}_2$  при УФ-облучении дает главным образом хлордифторметилгипофторит<sup>56</sup>. При получении окисей перфторолефинов действием  $\text{OF}_2$  на перфторолефины<sup>57</sup> в числе побочных продуктов образуются  $\text{CF}_3\text{OF}$  и другие гипофториты.

Недавно на примере  $\text{CO}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{COF}_2$ <sup>58–60</sup> и более сложных соединений<sup>61</sup> показана принципиальная возможность синтеза  $\text{CF}_3\text{OF}$  методом электрохимического фторирования, который по выходу заметно уступает химическому.

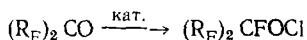
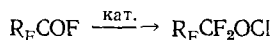
## 2. Гипохлориты

В катализируемых реакциях получения фторорганических гипохлоритов в качестве исходных веществ исследованы карбонилфторид<sup>2, 62–69</sup>, перфторацилфториды<sup>65, 63–73</sup> и перфторкетоны<sup>69–73</sup>, в качестве катализаторов — фториды  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ <sup>2, 67, 69, 70, 72</sup>,  $\text{HF}$  и кислоты Льюиса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ )<sup>65, 66, 71, 73</sup>,  $\text{NOF}$ <sup>10, 66, 71</sup>,  $\text{MgF}_2$  и фторированная окись алюминия<sup>62, 68, 74</sup>. Первые три типа катализаторов обладают широким спектром действия;  $\text{MgF}_2$  и окись алюминия испытаны лишь на примере хлорфторирования карбонилфторида.

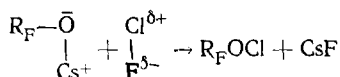
Реакция  $\text{COF}_2$  с монофторидом хлора приводит к образованию трифторметилгипохлорита:



Перфторацилфториды и кетоны дают высшие перфторалкилгипохлориты:

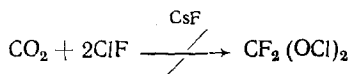


Катализ фторидами щелочных металлов имеет ту же природу, что и в случае синтеза гипофторитов<sup>75</sup>. Однако вследствие полярности молекулы  $\text{ClF}$ <sup>76</sup>, вторая стадия реакции — атака анионидного центра алкоголята — в значительной степени облегчена по сравнению со фтором:



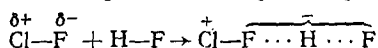
Это подтверждают высокая избирательность процесса, мягкие условия синтеза и близкие к количественным выходы гипохлоритов.

Влияние поляризации молекулы  $\text{ClF}$  в статическом состоянии наглядно иллюстрируется отсутствием реакции с двуокисью углерода<sup>70</sup>:

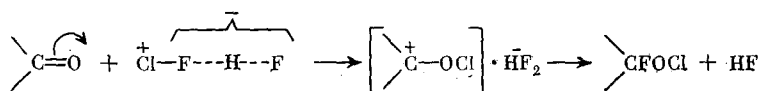


Причина отрицательного результата синтеза возможно состоит в том, что монофторид хлора (дипольный момент 0,88 Д) выводится из зоны реакции, образуя с катализатором неактивный по отношению к  $\text{CO}_2$  комплекс — дифторхлорат цезия  $\text{Cs}^+\text{ClF}_2^-$ .<sup>76</sup>

При переходе от фторидов щелочных металлов к кислотам действие катализатора направляется на  $\text{ClF}$ . На примере катализа фтористым водородом предполагают<sup>73</sup>, что при активировании увеличивается положительный заряд на атоме хлора за счет протонирования:

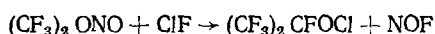


Далее происходит электрофильная атака кислорода группы  $\text{C}=\text{O}$  и стабилизация карбокатиона:



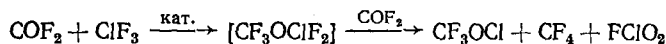
В случае катализа фторидами бора, мышьяка и особенно сурьмы скорость реакции увеличивается благодаря склонности этих фторидов давать с донорами фтор-иона ониевые комплексы, например гексафтор-антимонат хлорония  $\text{Cl}^+\text{SbF}_6^-$ .<sup>77</sup>

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  $\text{OCl}$ -производные под действием  $\text{ClF}$  показана на примере перфторизопропилнитрита<sup>10</sup>:

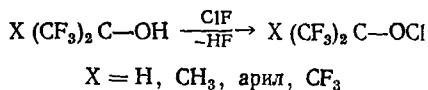


Существенно, что помимо непосредственного каталитического действия  $\text{NOF}$  придает каталитические свойства поверхности реакционных сосудов. В предварительно обработанных фтористым нитрозилем и затем эвакуированных реакторах из нержавеющей стали и политрифторхлорэтилена  $\text{CF}_3\text{OCl}$  образуется не менее гладко, чем в присутствии  $\text{NOF}$  в качестве катализатора<sup>10, 71</sup>. Природа активирования неизвестна, хотя, безусловно, связана с высокой сорбционной способностью  $\text{NOF}$ .

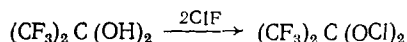
«Фторированная окись алюминия» — катализатор, отличающийся высокоразвитой удельной поверхностью. Для ее приготовления  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обрабатывают трифторидом хлора<sup>62, 68, 74</sup>. В присутствии «фторированной окиси алюминия» возможен синтез трифторметилгипохлорита, исходя из  $\text{COF}_2$  и  $\text{ClF}_3$ . Правда, в этом случае целевой продукт загрязнен примесями  $\text{CF}_4$  и хлорилфторида<sup>74, 78</sup>.



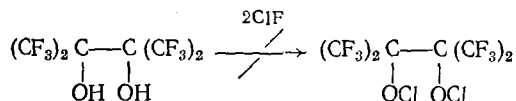
Методы получения гипохлоритов, не требующие участия катализаторов, основаны на применении в качестве исходных веществ гидроксильных соединений — спиртов и гидратов кетонов<sup>72, 79–82</sup>. Особенностью реакции  $\text{O}$ -хлорирования является высокая избирательность, что позволяет применять водород-, алкил- и арилсодержащие производные:



Из гидрата гексафторацетона получен *бис*-гипохлорит <sup>72</sup>:



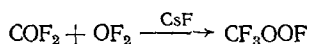
Однако попытка вовлечь в реакцию перфторпинакон не была успешной <sup>79</sup>:



### 3. Фторорганические галогенперекиси

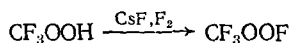
Как и в случае фторорганических гипогалогенитов, среди методов синтеза ФОГП наибольший интерес представляют каталитические.

Под влиянием CsF карбонилфторид легко реагирует с дифторидом кислорода, превращаясь с хорошим выходом в трифторметилфторперекись <sup>83, 84</sup>:

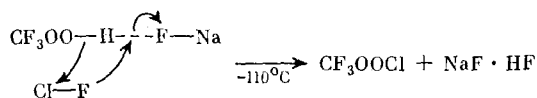


Механизм аналогичен рассмотренному выше для ФОГГ <sup>85</sup>.

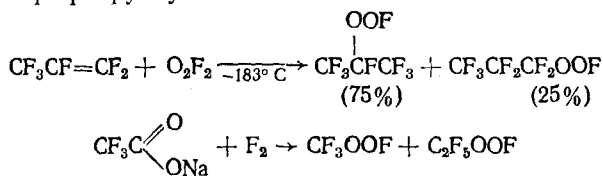
Не вполне ясен механизм получения  $\text{CF}_3\text{OOF}$  из трифторметилгидроперекиси <sup>86</sup>:



Возможно, CsF активирует гидроперекись посредством образования водородной связи  $\text{CF}_3\text{OOH} \cdots \text{F}^-\text{Cs}^+$ , облегчая последующую атаку галогена. На эту мысль наводит легкость, с которой та же гидроперекись превращается в OCl-производное под действием ClF в присутствии фтористого натрия <sup>87</sup>:



Согласно патентам <sup>88, 89</sup>, данный метод является общим для синтеза фторорганических хлорперекисей. Из других методов отметим реакцию фторолефинов с дифтордioxidом, продемонстрированную на примере гексафторпропилена <sup>90, 91</sup>, и фторирование солей перфторкислот, в частности Na-соли трифторуксусной кислоты <sup>92</sup>:



Ввиду возможной неоднозначности результатов препаративная ценность этих реакций незначительна.

### III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

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



ния наиболее полно из этого класса соединений исследован трифторметилгипофторит.

При температуре  $-95^{\circ}\text{C}$   $\text{CF}_3\text{OF}$  переходит в бесцветную жидкость, имеющую плотность  $1,9 \text{ г/см}^3$ . Теплота испарения  $\text{CF}_3\text{OF}$ , стандартная теплота образования из элементов и константа Трутона имеют значения  $3710 \text{ ккал/моль}$ ,  $-181,5 \text{ ккал/моль}$  и  $20,8$  соответственно<sup>4</sup>. Энергия связи  $\text{O}-\text{F}$  оценивается в  $43,5 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ <sup>92</sup>, рефракция связи составляет  $3,89$ <sup>93</sup>. Компоненты дипольного момента по данным вращательного спектра приведены в<sup>94</sup>.

По мере замены атомов фтора в трифторметильной группе  $\text{CF}_3\text{OF}$  другими атомами или группами температура кипения возрастает. Например,  $\text{CClF}_2\text{OF}$ <sup>56</sup> и  $\text{CCl}_2\text{FOF}$  кипят при  $-25^{\circ}\text{C}$  и  $0^{\circ}\text{C}$  соответственно. Дифторметил-бис-гипофторит имеет температуру кипения  $-64^{\circ}\text{C}$ ; будучи помещенным в жидкий азот он превращается в прозрачное стеклообразное вещество<sup>\* 28</sup>. Установлено, что  $\text{CF}_3\text{OF}$  не затвердевает при  $-215^{\circ}\text{C}$ .

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

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

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  $\text{CF}_3\text{OF}$ .

Среди перфторалкилгипохлоритов газообразными в обычных условиях являются лишь два первых представителя:  $\text{CF}_3\text{OCl}$  и  $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCl}$ . Высшие гипохлориты — бесцветные или слегка желтоватые жидкости.

Трифторметилгипохлорит кипит при  $-45,8^{\circ}\text{C}$ <sup>69</sup> или  $-47^{\circ}\text{C}$ <sup>70</sup>, затвердевает при  $-164^{\circ}\text{C}$ <sup>70</sup>. Теплота парообразования  $\text{CF}_3\text{OCl}$  составляет  $4684$ <sup>70</sup> или  $5090$ <sup>59</sup>  $\text{ккал/моль}$ , константа Трутона  $20,7$ <sup>70</sup> или  $22,4$ <sup>69</sup>. Зависимость упругости пара от температуры в интервале  $-131 \div -54^{\circ}\text{C}$  дается уравнением<sup>70</sup>:

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

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

О физических свойствах галогенперекисей некоторое представление дают литературные данные по  $\text{CF}_3\text{OOF}$ <sup>86</sup> и  $\text{CF}_3\text{OOC}$ <sup>87</sup>. Трифторметилфторперекись конденсируется при  $-69,4^{\circ}\text{C}$  в прозрачную бесцветную жидкость, имеющую плотность  $1,65 \text{ г/см}^3$ . Теплота парообразования равна  $4360 \text{ ккал/моль}$ , уравнение упругости пара в интервале  $-117 \div -70^{\circ}\text{C}$  имеет вид:

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

В жидком азоте  $\text{CF}_3\text{OOF}$  не затвердевает. Хлорперекись трифторметилена имеет температуру кипения  $-22^{\circ}\text{C}$ , температуру плавления  $-132^{\circ}\text{C}$ . Другие константы этого соединения см. в<sup>87</sup>.

По данным последних измерений<sup>95-97</sup>, ИК-спектр трифторметилгипофторита содержит 12 основных полос поглощения, из которых полоса в области  $945 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям группы  $\text{O}-\text{F}$ . Молекула  $\text{CF}_3\text{OF}$  относится к группе симметрии  $\text{C}_s$  и представляет собой несколько искаженный тетраэдр. Длины связей и углы между ними в молекуле  $\text{CF}_3\text{OF}$  следующие:  $\text{C}-\text{F}$   $1,319 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $\text{C}-\text{O}$   $1,395 \pm$

\* В работе<sup>30</sup> 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  $104,8 \pm 0,6^\circ$  <sup>98, 99</sup>. Анализ ИК-спектров с точки зрения поглощения связей C—F см. в <sup>100</sup>.

В ИК-спектре  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$  содержится 15 основных полос, две из которых в области 916 и 933  $\text{см}^{-1}$  приписаны поглощению OF-группы (валентные колебания) <sup>101</sup>. Молекула  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$  принадлежит к группе симметрии  $\text{C}_{2v}$ .

На основании детального анализа ИК-спектров гипофторитов установлено, что электроноакцепторные заместители ( $\text{NF}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ) <sup>8</sup> сдвигают полосу поглощения OF-групп в сторону меньших волновых чисел, в пределе до 882  $\text{см}^{-1}$ . Интересно, что в спектре КР трифторметилгипофторита интенсивность полосы  $\nu(\text{O—F})$  выше, чем  $\nu(\text{C—O})$ , тогда как в ИК-спектре имеет место обратное соотношение <sup>102</sup>. Это обстоятельство авторы <sup>102</sup> объясняют более ковалентным характером связи O—F по сравнению с C—O.

Большое число работ посвящено спектрам ЯМР <sup>19</sup>F гипофторитов <sup>10, 11, 28, 29, 44, 45, 55, 103–105</sup>. В качестве наиболее важного факта следует отметить значительный сдвиг линий фтора, принадлежащих OF-группам, в область слабых полей (140–160 м.д. относительно стандарта  $\text{CFCl}_3$ ), 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  $\text{CF}_3\text{OF}$  <sup>106</sup> и калориметрии  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$  <sup>107</sup> 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 квантово-химических расчетов молекулы  $\text{CF}_3\text{OF}$  методом ППДП/2 <sup>108</sup>.

ИК- и ЯМР-спектры фторорганических гипохлоритов и ФОГП исследованы в работах <sup>69, 70, 86, 87</sup>.

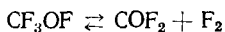
#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционную способность ФОГГ и ФОГП определяет тенденция к разрыву слабой 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  $\text{CF}_3\text{OF}$  и  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ . Разложение  $\text{CF}_3\text{OF}$  в замкнутом объеме начинается при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  и с заметной скоростью идет при нагревании выше  $250^\circ\text{C}$ . В предварительно пассивированном никелевом реакторе имеет место обратимое разложение <sup>109</sup>:

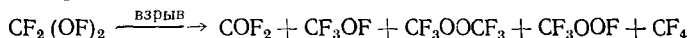


Кроме того, образуются небольшие количества перекиси трифторметила. При температуре выше 400° С разложение приобретает необратимый характер из-за взаимодействия фтора с материалом реактора. Деструкция  $\text{CF}_3\text{OF}$  в тлеющем разряде (кварцевый сосуд) приводит к  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{SiF}_4$ , в то время как в металлическом сосуде образуются  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COF}_2$  и  $\text{F}_2$ <sup>109</sup>. Добавки  $\text{COF}_2$  к  $\text{CF}_3\text{OF}$  тормозят деструкцию.

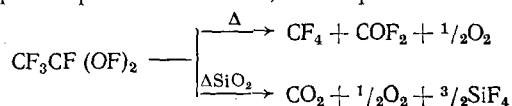
Дифторметилден-бис-гипофторит не разлагается в течение нескольких часов при 150° С: 40% исходного вещества удается вернуть через 3 час нагревания при 250° С. Медленное термическое разложение  $\text{CF}_2(\text{OF})_2$  описывается уравнением<sup>55</sup>:



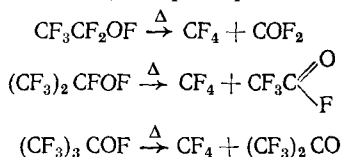
В условиях взрыва<sup>107</sup> образуется более сложная смесь продуктов:



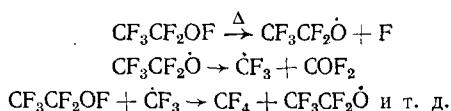
Из числа стабильных следует упомянуть и тетрафторэтиленден-бис-гипофторит, который при 150° С за 6,5 час разлагается всего на 5%<sup>45</sup>:



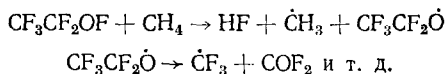
Высшие перфторалкилгипофториты менее стабильны. Характер продуктов их распада зависит от строения алкильной группы: первичные производные дают алканы и  $\text{COF}_2$ , вторичные — алканы и ацилфториды, третичные — алканы и кетоны<sup>44</sup>, например:



Тенденция к образованию алканов обусловлена стабилизацией промежуточных алкоксильных радикалов путем гомолитического разрыва связи C—C:

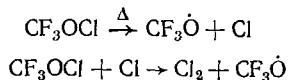


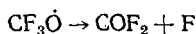
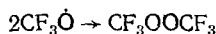
Как видно, термораспад высших перфторалкилгипофторитов носит цепной характер, причем присутствие следов углеводородов, например метана, может оказывать действие, аналогичное нагреванию<sup>44</sup>:



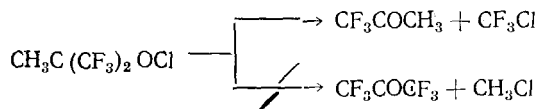
Это обстоятельство указывает на потенциальную взрывоопасность гипофторитов и требует соблюдения соответствующих мер предосторожности при работе с ними.

Перфторалкилгипохлориты по термостабильности значительно уступают OF-аналогам. Например,  $\text{CF}_3\text{OCl}$  полностью распадается при нагревании до 165° С<sup>69</sup>:

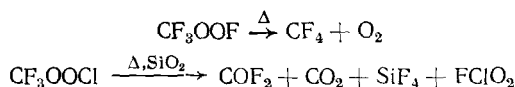




Продуктами термораспада  $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCl}$  в еще более мягких условиях являются  $\text{COF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{COF}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClF}$ . По термической стабильности гипохлориты располагаются в следующий ряд:  $\text{CF}_3\text{OCl} > \text{C}_2\text{F}_5\text{OCl}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



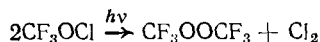
Несколько неожиданна относительно высокая стабильность ФОГП:  $\text{CF}_3\text{OOF}$  и  $\text{CF}_3\text{OOC}$  можно долгое время хранить при комнатной температуре<sup>86, 87</sup>. Нагревание паров перекисей до 100°С сопровождается разложением:



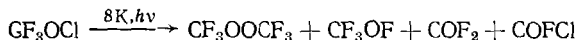
## 2. Фотолиз

Характер продуктов распада ФОГГ и ФОГП под действием УФ-облучения зависит от условий. Газообразный  $\text{CF}_3\text{OF}$  с невысоким выходом дает перекись трифторметила<sup>86</sup>. Фотолиз в матрице из аргона<sup>110</sup> (8 К,  $\lambda < 400$  нм, с последующим ИК-анализом продуктов) приводит лишь к  $\text{COF}_2$ . В условиях контроля за фотолизом  $\text{CF}_3\text{OF}$  методом ЭПР (−196°С, смесь с  $\text{NF}_3$  или  $\text{CF}_4$ ) удалось обнаружить перекисный радикал  $\text{CF}_3\text{O}\dot{\text{O}}$ , образование которого связывают с присутствием следов кислорода<sup>111</sup>. Промежуточным образованием радикала  $\text{CF}_3\text{OO}\dot{\text{O}}$  объясняют фотосенсибилизированное окисление  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  при УФ-облучении смеси  $\text{CF}_3\text{OF} + \text{CO} + \text{O}_2$ <sup>112</sup>. Квантовый выход  $\text{CO}_2$  составляет  $\sim 10^4$  молекул.

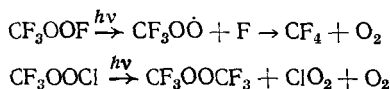
Фотохимическое разложение  $\text{CF}_3\text{OCl}$  при комнатной температуре предложено благодаря высокому выходу перекиси трифторметила (91%) в качестве препаративного метода синтеза этого соединения<sup>69</sup>:



Однако распад  $\text{CF}_3\text{OCl}$  в аргоновой матрице ( $\lambda < 280$  нм)<sup>110</sup> идет более сложным путем

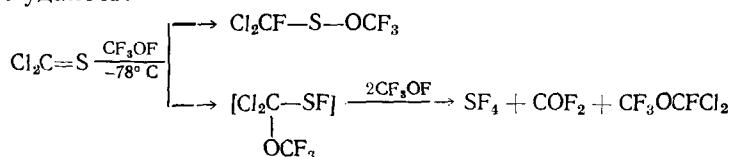


Относительно фоторазложения ФОГП известно, что они служат источниками перфторалкилперекисных радикалов, продукты дальнейшего распада которых зависят от природы исходного соединения<sup>87, 113</sup>:





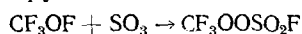
тарная сера при 0° С образует в основном  $\text{SF}_4$ ,  $\text{S}=\text{SF}_2$  и  $\text{COF}_2$ , наряду с предполагаемыми примесями нестойких  $\text{CF}_3\text{OS}_2\text{F}$  и  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{S}_2$  <sup>116</sup>. Присоединение по кратной связи  $\text{C}=\text{S}$  наблюдается в случае тиофосгена <sup>116</sup>; при этом один из продуктов присоединения в свободном виде выделить не удалось:



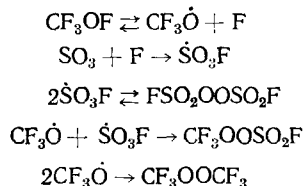
Менее реакционноспособная сероокись углерода реагирует с  $\text{CF}_3\text{OF}$ , образуя  $\text{CF}_3\text{OS}(\text{O})\text{OCF}_3$ ,  $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3\text{OCOF}$  <sup>116</sup>. Методом ЭПР установлено <sup>117</sup>, что в качестве промежуточных активных частиц здесь выступают радикалы:  $(\text{CF}_3\text{O})_2\dot{\text{S}}\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$  и  $(\text{CF}_3\text{O})_2\dot{\text{S}}\text{COF}$ .

К числу радикальных принадлежат также реакции  $\text{CF}_3\text{OF}$  с  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  или  $\text{SF}_4$ . Двуокись серы при нагревании с  $\text{CF}_3\text{OF}$  до 175—185° С превращается в сложную смесь веществ, из которых идентифицированы производные серной ( $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{OCF}_3$ ) и пирсерной ( $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{OSO}_2\text{OCF}_3$ ) кислот <sup>118</sup>.

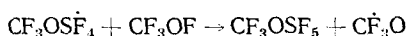
Серный ангидрид реагирует более однозначно:



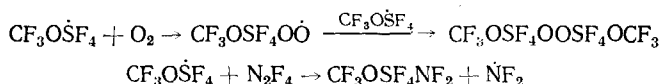
Однако и в этом случае среди побочных продуктов выделены  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  и  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ . Согласно детальным кинетическим исследованиям <sup>92</sup>, механизм реакции включает следующие элементарные стадии:



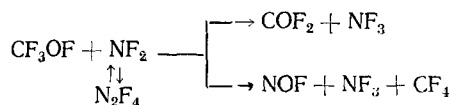
Показано <sup>119, 120</sup>, что трифторметилгипофторит реагирует с  $\text{SF}_4$  через промежуточное образование радикала  $\text{CF}_3\text{OSF}_4$ . Последний в условиях термической реакции <sup>121</sup> отрывает от  $\text{CF}_3\text{OF}$  атом фтора:



При УФ-облучении дополнительно образуется  $\text{CF}_3\text{OSF}_4\text{OCF}_3$  с выходом 10% <sup>122</sup>. Важно, что результат реакции  $\text{CF}_3\text{OF}$  с  $\text{SF}_4$  существенно образом зависит от наличия в смеси тех или иных примесей. Например, растворенный кислород может быть причиной образования перекисных соединений, а тетрафторгидразин — сульфидифториамин <sup>123</sup>:

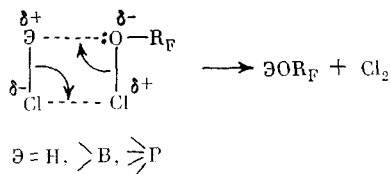


Благодаря легкости разрыва связи  $\text{N}-\text{N}$  тетрафторгидразин вызывает разложение трифторметилгипофторита уже при комнатной температуре в темноте <sup>124</sup>:

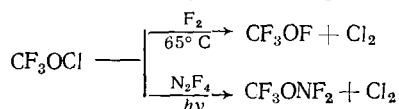




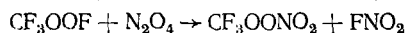
похлорите и дефицита электронов у другого партнера образуется циклическое переходное состояние:



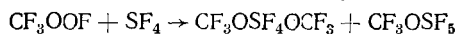
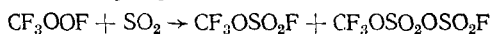
К радикальному типу относятся реакции гипохлоритов со фтором при нагревании и с тетрафторгидразином при УФ-облучении<sup>69</sup>:



В отличие от некоторых ФОГГ, ФОГП реагируют только по радикальному механизму. В зависимости от природы субстрата в случае  $\text{CF}_3\text{OOF}$  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  $\text{N}_2\text{O}_4$ <sup>137</sup>:



В реакции с  $\text{SO}_2$  и  $\text{SF}_4$  разрывается связь  $\text{O}-\text{O}$ <sup>138</sup>:

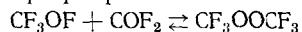


Неудачными оказались попытки вовлечь хлорперекись трифторметила в реакцию с  $\text{SO}_2$ <sup>87</sup> и трифторметилгипохлорит в реакцию с озоном<sup>139</sup>.

#### 4. Реакции с органическими соединениями

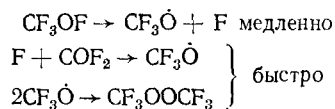
Многочисленные литературные данные, посвященные взаимодействию ФОГГ и ФОГП с органическими производными, охватывают процессы присоединения по кратным связям  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}=\text{C}$ , а также фторирование различных предельных соединений.

В ряду карбонилсодержащих производных наиболее полные сведения получены для реакции трифторметилгипофторита с  $\text{COF}_2$ , приводящей к образованию перекиси трифторметила<sup>140-146</sup>:



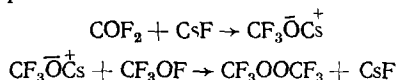
Компоненты нагревают в статическом реакторе<sup>142, 143</sup> или в присутствии катализатора в потоке<sup>24, 143</sup>. Оптимальная температура некаталитического синтеза лежит в интервале  $220-275^\circ \text{C}$ . До  $250^\circ \text{C}$  равновесие смещено в сторону образования перекиси, при более высокой температуре начинается медленное разложение  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ . Как и следовало ожидать, увеличению выхода способствует рост давления в системе. Например, при давлении 100 ат и температуре  $275^\circ \text{C}$  выход перекиси достигает 91%<sup>142</sup>.

Характер этих процессов детально исследован кинетически<sup>140, 145-148</sup>. Лимитирующей стадией в синтезе является распад  $\text{CF}_3\text{OF}$  с разрывом связи  $\text{O}-\text{F}$ :





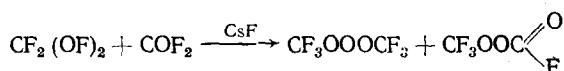
Возможность каталитического синтеза  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  впервые была обнаружена при хранении трифторметилгипофторита с примесью  $\text{COF}_2$  в стальном сосуде в течение года<sup>143</sup>. Дальнейшими исследованиями показано ускорение реакции в присутствии фторидов Ag, Cu, Ni, Hg, CO, Fe<sup>143, 144</sup> и Cs<sup>24</sup>. Факт образования перекиси в мягких условиях (комнатная температура) ставит под сомнение предполагаемое в работе<sup>21</sup> радикальное инициирование процесса. Реакция в присутствии наиболее активного катализатора, CsF, вероятно, аналогична образованию  $\text{CF}_3\text{OF}$  из  $\text{COF}_2$  и фтора:



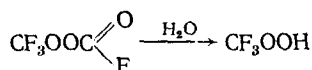
Активация карбонилфторида остальными катализаторами, по-видимому, не принадлежит к числу хемосорбционных процессов.

В патенте<sup>149</sup> предложен способ получения  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  действием трифторида хлора на  $\text{COF}_2$  в присутствии фторидов щелочноземельных металлов. Данный вариант представляет собой модификацию способа получения перекиси по реакции  $\text{COF}_2 + \text{F}_2$ <sup>143</sup>.

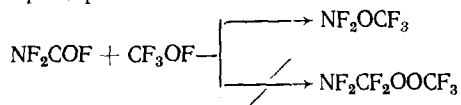
В противоположность  $\text{CF}_3\text{OF}$  дифторметилен-бис-гипофторит не дает нормальных продуктов присоединения по связи  $\text{C}=\text{O}$ <sup>150-153</sup>. В результате деструкции основными продуктами реакции являются бис(трифторметил)триоксид и трифторметилвый эфир надфтормуравьиной кислоты:



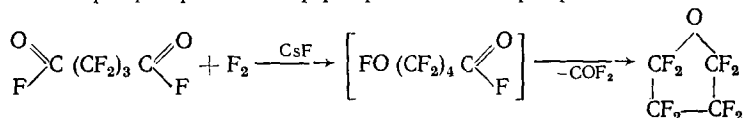
Последнее соединение при осторожном гидролизе дает гидроперекись<sup>154</sup>:



Также аномально протекает взаимодействие  $\text{CF}_3\text{OF}$  с дифтораминокарбонилфторидом, где вместо ожидаемой перекиси образуется О-трифторметил-N,N-дифторгидроксиламин<sup>155</sup>:



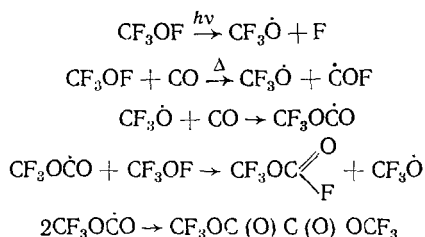
При фторировании дифторангидрида глutarовой кислоты образуется перфторфуран. Предполагают, что его предшественником является нестабильный фторкарбонилперфторалкилгипофторит<sup>16</sup>:



Вероятно, к этому же типу принадлежит циклизация в циклические перекиси гексафторацетилацетонатов меди и никеля под действием фтора<sup>53</sup>.

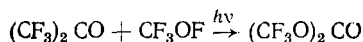
В условиях термического и фотохимического инициирования  $\text{CF}_3\text{OF}$  реагирует с окисью углерода, образуя трифторметилвые эфиры фтормуравьиной и щавелевой кислот<sup>156-159</sup>. Механизмы фотолиза и термо-

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

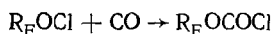


Реакция между  $\text{CF}_3\text{OF}$  и  $\text{CO}$  в темноте при комнатной температуре не идет <sup>159</sup>.

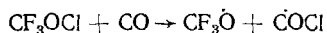
При фотолизе смеси  $\text{CF}_3\text{OF}$  и гексафторацетона в результате деструкции образуются небольшие количества бис(трифторметил)карбоната <sup>160</sup>:



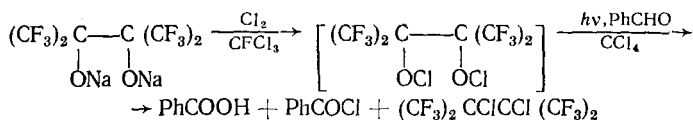
Взаимодействие с окисью углерода, как и рассмотренная выше реакция с  $\text{SO}_2$ , служит дополнительным доказательством различной реакционной способности  $\text{OF}$  и  $\text{OCl}$ -производных. С более активными гипохлоритами  $\text{CO}$  реагирует в мягких условиях, давая близкие к количественным выходы перфторалкиловых эфиров хлормуравьиной кислоты <sup>61, 69, 79-81, 159, 161-163</sup>.



Применительно к фотохимическому процессу предложена <sup>164</sup> кинетическая схема, аналогичная синтезу  $\text{CF}_3\text{OCOF}$ . Квантовый выход при  $30^\circ\text{C}$  и давлении 100 мм рт. ст. составляет  $10^4$  молекул  $\text{CF}_3\text{OCOCF}_3$ . Реакция между  $\text{CO}$  и  $\text{CF}_3\text{OCl}$  в темноте начинается, вероятно, с бимолекулярного зарождения, что обеспечивается относительно низкой энергией связи  $\text{O}-\text{Cl}$  ( $\sim 38$  ккал/моль) <sup>165</sup>:

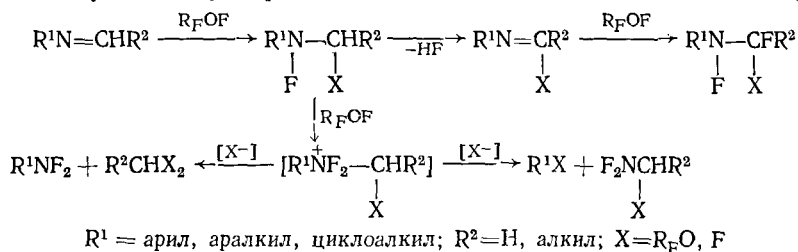


В ряду фторорганических гипохлоритов способность присоединения по кратной связи  $\text{C}=\text{O}$  падает с уменьшением их стабильности. Например, полученное *in situ* очень нестойкое  $\text{O}$ -хлорпроизводное перфторпинакона по отношению к бензальдегиду проявляет лишь хлорирующую и окислительную способность <sup>166</sup>:



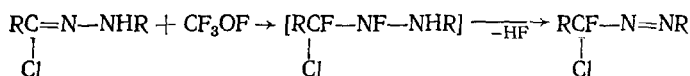
Направление присоединения ФОГГ к веществам, содержащим кратные углерод-азотные связи, совпадают с представлениями об электрофильном характере ФОГГ и о донорных свойствах атома азота. Ввиду нестабильности первоначальных продуктов присоединения реакция обычно сопровождается деструкцией с образованием соответствующих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

местителем у атома углерода является алкильная или алкокси-группа:

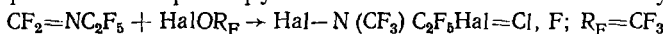


Соединения с заместителем  $X = CF_3O$  встречаются редко среди образующихся продуктов. Если реакцию ведут в индифферентном растворителе (например,  $CFCl_3$ ), то получают производные, содержащие в качестве  $X$  атом фтора. При добавлении в реакционную смесь спиртов наблюдается образование простых эфиров и ацеталей ( $X$  — алкокси-группа).

В связи с хорошими выходами дифтораминов реакцию гипохлоритов с основаниями Шиффа предложено использовать для препаративных целей<sup>169</sup>. Гипохлориты неплохо зарекомендовали себя также при получении азоалканов<sup>171</sup>:



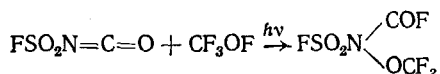
Перфторазаалкены реагируют с ФОГГ в более жестких условиях:



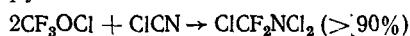
Тем не менее и в этом случае характерно различие в реакционной способности: гипохлориты не требуют нагревания, тогда как OF-производные проявляют фторирующую способность при высокой температуре. Согласно<sup>172</sup>, это свидетельствует о переходе ионного механизма реакции к радикальному.

Очевидно, радикальный механизм имеет место при взаимодействии перфторгуанидина с диформетилен-бис-гипохлоритом<sup>173-174</sup>, в результате которого выделено большое число продуктов.

Единственным примером, где удалось получить стабильное  $CF_3ON$ -производное (выход 30%), служит фотохимическая реакция фторсульфонилизоната с  $CF_3OF$ <sup>175</sup>:



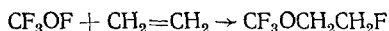
На примере трифторметилгипохлорита и хлорциана изучено действие ФОГГ на нитрилы, по отношению к которым  $CF_3OCl$  обладает сильными хлорфторирующими свойствами<sup>72, 176</sup>:



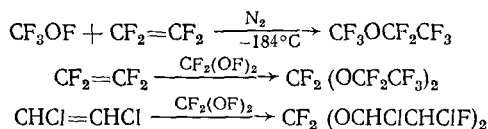
Обсуждение вопросов, связанных с реакционной способностью ФОГГ и ФОГП по отношению к соединениям, содержащим кратную связь  $C=C$ , до некоторой степени соприкасается с широко обсуждаемой в последнее время проблемой аномального электрофильного замещения (см., например,<sup>177</sup>). Детальное рассмотрение 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  $C \equiv C$  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.

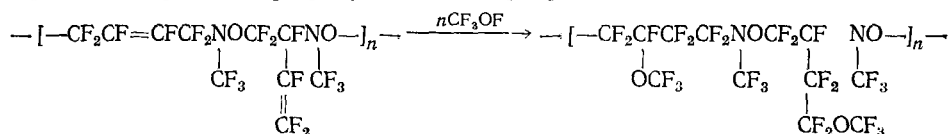
Уже в одной из первых работ<sup>178</sup>, посвященных изучению химии гипогфторитов, было показано, что этилен и тетрафторэтилен реагирует с  $CF_3OF$  со взрывом. Лишь большое разбавление азотом и УФ-облучение позволили выделить продукт присоединения к этилену:



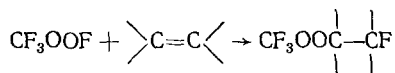
Позднее удалось вовлечь в аналогичную реакцию (без облучения, при низкой температуре) тетрафторэтилен<sup>41</sup> и другие соединения<sup>179</sup>:



К числу радикальных принадлежат процессы стабилизации полимерных материалов трифторметилгипогфторитом<sup>180, 181</sup>:

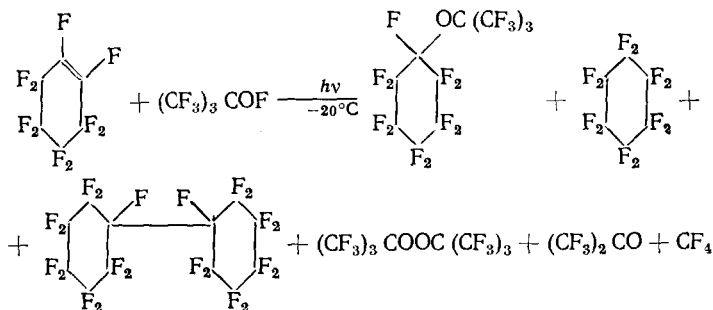


Описано присоединение фторперекисей к олефинам<sup>182</sup>:



Аналогично осуществляется взаимодействие  $CF_3OF$  с *симм*-дифтордихлорэтиленом<sup>183</sup>.

Подобно радикальным реакциям элементарного фтора, при плохо контролируемых температурных условиях гипогфториты и неопределенные 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-бутилгипогфторита с перфторциклоолефинами дает сложную смесь перекисей, простых эфиров, циклоалканов, их димеров, гексафторацетона и тетрафторметана<sup>184</sup>:

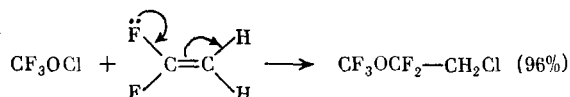


В отсутствие УФ-облучения при  $0^\circ C$  наблюдается лишь разложение  $(CF_3)_3COF$ . Напротив, под действием  $CF_3OF$  ( $-60^\circ C$ , УФ-облучение)

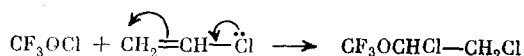
реакция протекает весьма избирательно, о чем свидетельствует количественный выход перфтор (метилциклогексильного) эфира.

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.

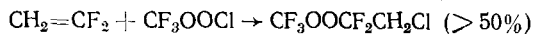
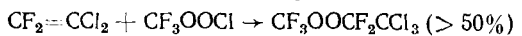
Трифторметилгипохлорит реагирует с винилиденфторидом, образуя практически один изомер<sup>185</sup>:



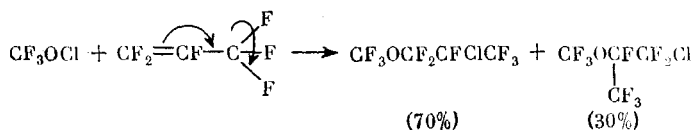
Аналогичная ориентация имеет место в случае винилхлорида<sup>185 \*</sup>



Так же реагирует хлорперекись трифторметила<sup>186</sup>:



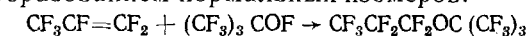
В качестве побочных продуктов образуются  $CF_3OCF_2CCl_3$  и  $CF_3OCF_2CH_2Cl$  ( $< 10\%$ ). Иногда образуются оба изомера, но с преобладанием продукта «нормального» присоединения<sup>185, 187, 188</sup>:



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

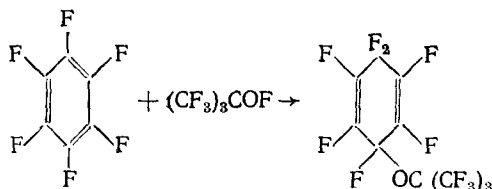
Реализация электрофильной атаки по месту наибольшей электронной плотности двойной связи не менее убедительно подтверждается многочисленными реакциями с участием перфторалкилгипофторитов<sup>47, 189-223</sup>. Наряду с теоретическими разработками это обстоятельство широко использовано в синтетическом плане для введения фтора в биологически активные соединения — производные урацила и цитозина<sup>194-200</sup>, стероиды<sup>201-211</sup>, сахара<sup>212-220</sup> и ароматические соединения<sup>189-193</sup>.

Благодаря сильному отрицательному индукционному эффекту перфтор-трет-бутильной группы электрофильные свойства наиболее характерно проявляются у перфтор-трет-бутилгипофторита. С гексафторпропиленом и перфтор (алкилвиниловыми) эфирами<sup>47</sup> он реагирует с преимущественным образованием нормальных изомеров:

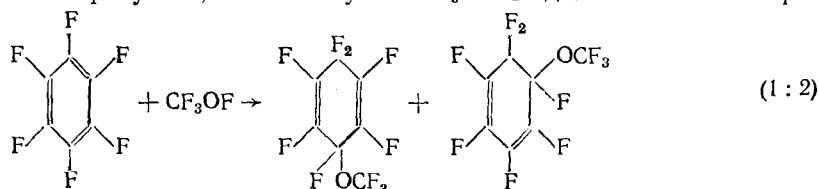


\* Кроме  $CF_2=CH_2$  и  $CH_2CHCl$ , в реакцию с  $CF_3OCl$  вовлечены  $H_2C=CH_2$  и  $F_2C=CF_2$ .

Выход продуктов «аномального» присоединения не превышает 5%. Гексафторбензол при действии  $(\text{CF}_3)_3\text{COF}$  дает замещенный 1,4-циклогексадиен<sup>189</sup>:

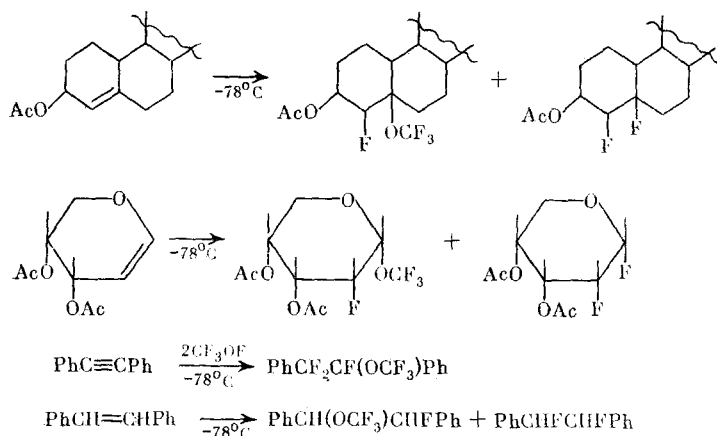


1,2-Изомер не образуется, хотя в случае  $\text{CF}_3\text{OF}$  выделены оба изомера:



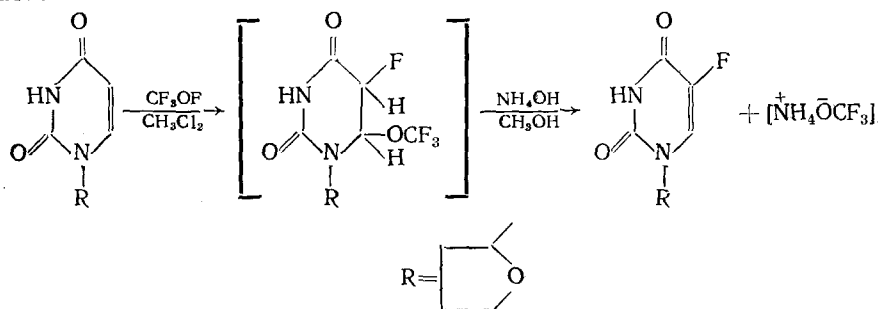
Присоединение  $\text{CF}_3\text{OF}$  к октафтортолуолу требует более жестких условий. На основании этого и с учетом данных по реакции гексафторпропилена предложено<sup>189</sup> рассматривать действие гипогфторитов на непредельные соединения как «электрофильное присоединение, включающее фторониевый 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  $\text{C}_6\text{F}_6$  с  $(\text{CF}_3)_3\text{COF}$ . Не исключено также, что синтез изомерных циклогексадиенов из гексафторбензола и  $\text{CF}_3\text{OF}$  происходит в результате внутриклеточного процесса, рассмотренного в работе<sup>177</sup>.

Присоединение  $\text{CF}_3\text{OF}$  по двойной связи имеет место в реакциях со стероидами<sup>190, 202, 204, 210, 211</sup>, ангидросахарами<sup>214, 216, 217, 219–221</sup>, дифенилацетиленом<sup>190, 204, 206</sup>, стильбеном<sup>223</sup> и производными урацила, если применяют индифферентный растворитель ( $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Другими продуктами в ряде случаев являются соответствующие дифториды, образование которых связано с фторирующей способностью  $\text{CF}_3\text{OF}$ :

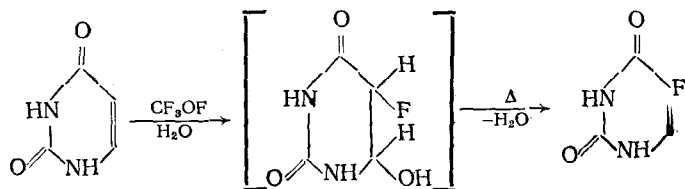


Трифторметокси-производные, как правило, неустойчивы и при последующей обработке реакционных смесей (нагревание) переходят в окси-производные.

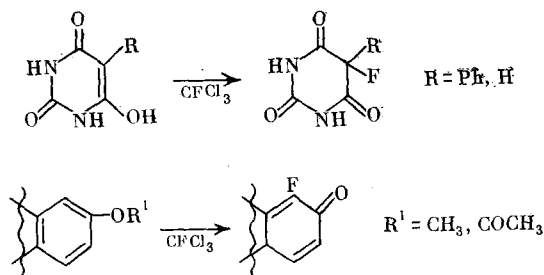
Разложение трифторметоксипроизводных реагентами основного характера приводит к элиминированию  $\text{CF}_3\text{O}$ -группы. Предполагают, что при этом образуется нестабильный алкоколят <sup>200</sup>, например,  $^+\text{NH}_4\bar{\text{O}}\text{CF}_3$ , при синтезе «фторафура» — эффективного противоопухолевого препарата:



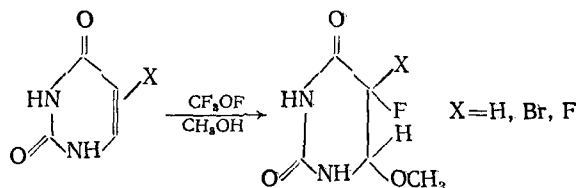
Нестабильные промежуточные продукты образуются также в результате обработки трифторметилгипофторитом, незамещенного урацила <sup>193</sup> в среде трифторуксусной кислоты, содержащей воду:



Если при кратной связи имеются в качестве заместителей гидроксил, алкокси- или ацетокси-группы, то разложение заканчивается кетонизацией <sup>201-204, 240, 241</sup>:

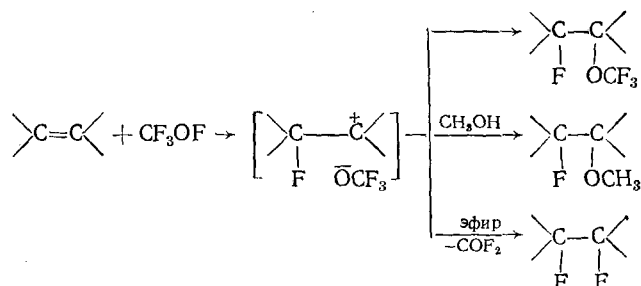


Если фторирование действием  $\text{CF}_3\text{OF}$  ведет в присутствии метанола, происходит фторметоксилирование кратной связи <sup>199, 201</sup>:



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

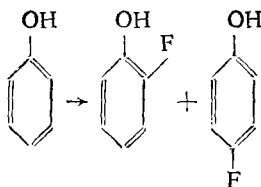
ных<sup>199, 204, 203, 240, 246, 247</sup>. Согласно<sup>199, 210, 247</sup>, на первой стадии реакции образуется карбокатион, дальнейшие превращения которого зависят от условий эксперимента и характера заместителей. В инертных растворителях карбокатион стабилизируется путем захвата аниона  $\text{CF}_3\text{O}^-$ . 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.

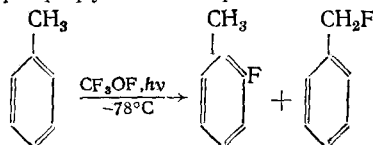
Детальное исследование стереохимии процессов, предпринятое на примере стильбена<sup>223</sup>, показало, что независимо от характера образующихся продуктов наблюдается *цис*-присоединение.

На примере фторирования ароматических соединений электрофильные свойства гипогалогенидов проявляются в виде *орто*- и (реже) *пара*-ориентации при наличии в ядре заместителей типа OH, OR, NHCOR<sup>190-193, 224</sup>.



С позиций внутриклеточного и свободно-радикального процессов этот случай «аномального электрофильного замещения» рассмотрен в обзоре<sup>177</sup>.

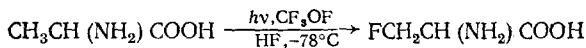
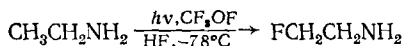
В специальных условиях (облучение УФ-светом) гипогалогениды реагируют с ароматическими соединениями, вероятно, по радикальному механизму. Так, толуол фторируется в ядро и в боковую цепь<sup>225</sup>:



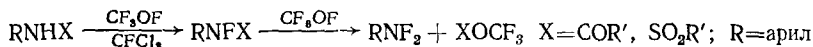
Методом фотофторирования удалось ввести фтор в ядро и в боковую цепь других ароматических углеводородов<sup>226-229</sup>, профторировать большое число алифатических соединений, включая такие полимерные материалы, как поликапролактам и полиэтилен<sup>230, 231</sup>.

Наиболее подходящим растворителем для фотофторирования служит жидкий фтористый водород. В среде HF процесс отличается высокой избирательностью — например, идет без затрагивания аминогруппы<sup>231</sup>. Эта особенность использована при синтезе β-фтор-α-аланина, обладающего антибактериальным действием<sup>232-233</sup>.



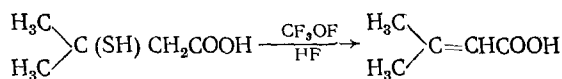
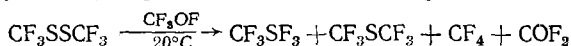


Высокая фторирующая способность гипохлоритов иллюстрируется реакцией с аминами и амидами, приводящей к N-фторированным соединениям<sup>236-238</sup>.

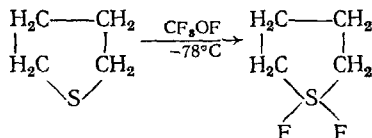


Исключение составляют амиды с пониженной основностью азота. Так, малоактивный N-трифторацетиладамантиламин фторируется действием  $\text{CF}_3\text{OF}$  в положение 3 кольца<sup>239</sup>.

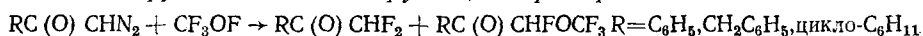
Серусодержащие органические соединения реагируют с гипохлоритами по-разному. Дисульфиды и тиолы подвергаются деструкции<sup>240, 241</sup>:



Алифатические и циклические сульфиды образуют SF-производные<sup>242, 243</sup>:



Очень легко гипохлориты реагируют с соединениями, содержащими лабильные функциональные группы, например с диазокетонами<sup>244</sup>:



## 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 трифторметилвые эфиры, обладающие анестезирующим действием. Дегалогенирование или дегидрогалогенирование таких эфиров представляет интерес для синтеза фторированных алкилвиниловых эфиров. Согласно<sup>183</sup>, этим методом впервые получен перфторметилвиниловый эфир.

Гипохлориты, будучи менее активными фторирующими агентами, чем элементарный фтор, могут быть использованы для получения биологически активных препаратов: 5-фторурацила<sup>198</sup>, фторбарбитуровой кислоты<sup>201</sup>, фторированных цитозиновых оснований<sup>199</sup>, «фторафура»<sup>200</sup> и т. п.

Самостоятельное применение ФОГГ находят в качестве эффективных инсектицидов, фунгицидов, отбеливающих средств для бумаги и тканей<sup>62-64</sup>. Гипохлориты рекомендовано использовать для стерилизации поверхностей материалов, плохо переносящих тепловую обработку<sup>245</sup>. Важной областью применения ФОГГ является иницирование полимеризации<sup>62-64, 246</sup>.

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, An. asoc. 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. Шаниро, В. М. Хуторецкий, А. А. Файн-зильберг, 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. Siecre, 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, An. asoc. 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. Энглин, 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'Universite de Lyon sciences physiques, Lyon, 1969.
75. Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, Ю. Д. Шишков, И. Ф. Аленикова, Химия галлоидных 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, V Междунар. симп. по химии фтора, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 92 (1970).
86. D. D. Desmarteau, 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. Мастрюков, Ж. структ. химии, 17, 86 (1976).
100. P. J. Aymonino, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2675 (1965).
101. R. W. Mitchell, J. A. Merrit, 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. Merril, 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. VanMefer, 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. Desmariseau, 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. Christie, Inorg. Chem., 13, 2378 (1974).
140. J. Czarnowski, H. J. Schumacher, Z. phys. Chem. (BRD), 73, № 1—3, 68 (1970).
141. H. J. Schumacher, VII Int. Symp. on Fluorine Chemistry, Santa Cruz, California, 1973, S. 1, S. a., № P-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. Desmariseau, 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. Desmariseau, 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. Varetto, 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. Muller, 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. Антипенко, 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. Nofle, J. M. Shreeve, Inorg. Chem., 7, 687, (1968).
176. Пат. США 3689563 (1972); РЖХим., 1973, 14Н121.
177. И. Л. Кнунянц, 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. Desmariseau, 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. Desmariseau, 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. Антипенко, 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. LeFavre, 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, 11Н401.
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, 18Н347.
225. *J. Kollonitsch, L. Barash, G. A. Doldouras*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7494 (1970).
226. Франц. пат. 2126545 (1972); РЖХим., 1973, 23Н268.
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, 14Н613.
246. Пат. США 3684786 (1972); С. А., 77, 140762 (1972).
247. *K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson*, *J. Fluorine Chem.*, **11**, 183 (1978).