

УДК 547.413.5

ХИМИЯ ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНА

*Зейфман Ю. В., Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П.,
Кнунянц И. Л.*

Обобщены литературные данные по методам получения и реакциям высокоэлектрофильтного перфторизобутилена с нуклеофильными, а также электрофильтными реагентами. Обсуждаются возможности использования этого фторолефина во фторорганическом синтезе. В специальном разделе рассмотрены успехи в изучении перфтор-*трет*-бутил-аниона, генерируемого из перфторизобутилена и аниона фтора.

Библиография — 199 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	431
II. Физические свойства и методы получения	432
III. Реакции с нуклеофилами	432
IV. Реакции с электрофиилами	449
V. Прочие реакции	451
VI. Реакции перфтор- <i>трет</i> -бутил-аниона	452

I. ВВЕДЕНИЕ

Способность фторолефинов вступать в реакции с нуклеофилами, коренным образом отличающая их от водородсодержащих аналогов, особенно ярко выражена в случае перфторизобутилена (ПФИБ), химия которого интенсивно развивается начиная с 1953 г. Самостоятельный интерес, который представляет этот фторолефин, вызван прежде всего его уникально высокой электрофильтной активностью: ПФИБ реагирует практически со всеми известными нуклеофилами, причем даже обычные органические растворители, например диметилформамид или ацетонитрил, не являются по отношению к нему достаточно инертными. При этом свойства ПФИБ становятся близкими к свойствам активированных олефинов типа α,β -ненасыщенных карбонильных соединений или полицианолефинов. Вместе с тем разнообразие реакций ПФИБ определяется характерной для фторолефинов лабильностью атомов фтора группы CF_2 и возможностью дальнейших превращений продуктов присоединения, связанной, в частности, с высокой СН-кислотностью группировки $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$. Все это наряду с доступностью позволяет широко использовать ПФИБ во фторорганическом синтезе.

Высокая электрофильтность ПФИБ вызвана сочетанием сильного электроноакцепторного действия атомов фтора и групп CF_3 , на которое накладывается способность винильных атомов фтора к эффективному сопряжению со связью $\text{C}=\text{C}$. Действительно, при последовательном увеличении асимметрии молекулы в ряду $\text{CF}_2=\text{CF}_2 < \text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2 < (\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$ постепенно возрастает положительный заряд на атоме углерода в группе CF_2 ; это подтверждено квантовохимическими расчетами [1–3]. С другой стороны, расчет молекул ПФИБ и эфиров перфторметакриловой кислоты расширенным методом Хюккеля и методом ППДП [4] показал, что их реакционная способность определяется не столько статическим распределением электронной плотности, сколько динамическими свойствами этого распределения. Большая электрофильтность перфторметакрилата по сравнению с ПФИБ объясняется повышенной способностью карбальлоксильной группы по сравнению с группой CF_3 стабилизировать промежуточно образующиеся карбанионы или карбанионоподобные переходные состояния. С этой точки зрения резкое повышение электрофильтрности в указанном выше ряду обусловлено

в первую очередь растущей стабильностью карбанионов: $\text{NuCF}_2\bar{\text{C}}\text{F}_2 < \text{NuCF}_2\bar{\text{C}}\text{FCF}_3 < \text{NuCF}_2\bar{\text{C}}(\text{CF}_3)_2$ (Nu — остаток нуклеофила). Такое изменение устойчивости карбанионов связано, очевидно, не только со стабилизирующим действием групп CF_3 , но и с дестабилизацией карбанионного центра компактными неподеленными электронными парами α -атомов фтора.

Рамки настоящего обзора не позволяют провести сравнение электрофильности ПФИБ и низших фторолефинов на конкретных примерах. Отметим лишь, что во всех без исключения случаях в реакциях с нуклеофилами ПФИБ намного активнее, чем, например, гексафторпропилен. В то же время в реакции с электрофильными реагентами ПФИБ если и вступает, то с большим трудом. Поэтому в таких реакциях особое значение приобретает нуклеофильный катализ, что приводит к обращению механизма взаимодействия от электрофильного в случае нефтотирированных олефинов и низших фторолефинов к нуклеофильному для ПФИБ. Отдельные аспекты химии ПФИБ обсуждались в ряде недавних обзоров [5—8]. Однако в полной мере химия этого фторолефина до сих пор не рассматривалась.

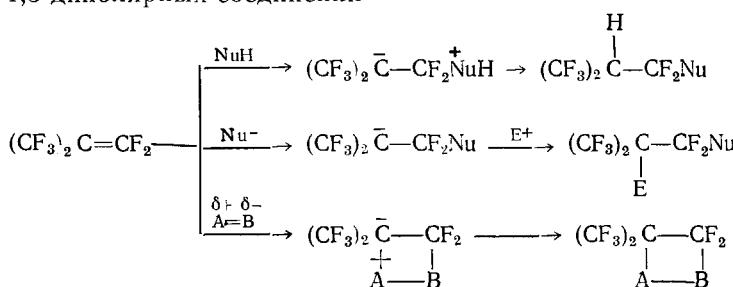
II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Перфторизобутилен — бесцветный, высокотоксичный¹ газ [9] с т. кип. 6,5°C, легко идентифицируемый по спектрам ИК [10] и ЯМР ^{19}F [7]. Потенциал восстановления ПФИБ на Pt-электроде составляет —2,65 В [11].

К основным методам получения ПФИБ относятся термолитические процессы, что свидетельствует о высокой термической стабильности этого соединения. Получают ПФИБ пиролизом тефлона [12], тетрафторэтилена [13], гексафторпропилена [14] и перфторциклогубутана [10, 15] при 700—750°C (см. также [16—18]). Предполагается, что синтез ПФИБ при пиролизе включает промежуточное образование дифторкарбена [13, 19]. Кроме того, ПФИБ может быть получен дехлорированием 1,2-дихлороктафторизобутана под действием цинка в диоксане или ацетоне [20], однако эта реакция имеет ограниченный практический интерес, так как сам дихлорид получается лишь при хлорирования ПФИБ.

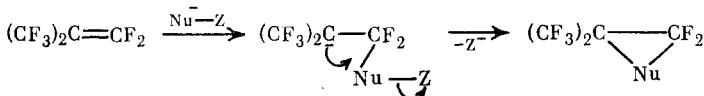
III. РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛАМИ

В химии ПФИБ представлены все характерные для фторолефинов типы реакций с нуклеофильными реагентами. Присоединение по кратной связи ПФИБ имеет место при взаимодействии его с протонодонорными нуклеофилами. К этому же типу относятся реакции сопряженного нуклеофильного присоединения (наиболее распространенный случай — реакции с участием аниона F^-), а также ионное циклоприсоединение 1,2- или 1,3-диполярных соединений



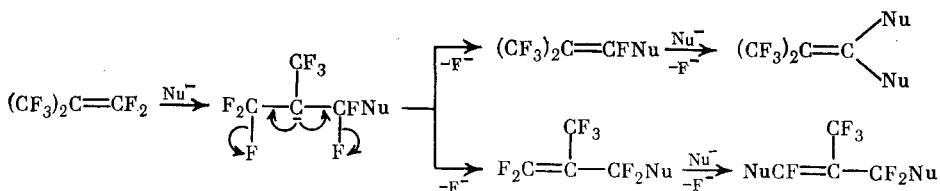
В тех случаях, когда нуклеофил несет группировку Z , способную к отщеплению в виде аниона (или нейтральной молекулы), присоединение может сопровождаться внутримолекулярной циклизацией (см. ниже уравнения (3), (4), (6), (7)).

¹ Перфторизобутилен в ~10 раз токсичнее фосгена.



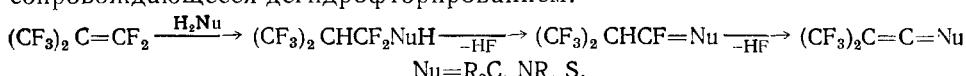
При взаимодействии ПФИБ с заряженными нуклеофилами обычно замещается винильный атом фтора. Этот же процесс часто сопровождается присоединение нуклеофилов к ПФИБ, что резко отличает его от низших фторолефинов, для которых в большей мере характерно присоединение. В ряде случаев образуются продукты «аллильного» замещения за счет отщепления аниона F^- из группы CF_3 . Как «винильные», так и «аллильные» продукты обычно способны к дальнейшим реакциям с нуклеофилами, что приводит к геминальному или 1,3-дизамещению (схема 1).

Схема 1



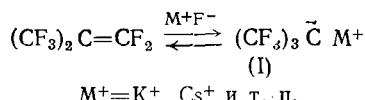
Соотношение между винильным и аллильным замещением определяется природой входящего нуклеофила, а также условиями реакции. Винильное замещение облегчено при взаимодействии с такими нуклеофилями, которые образуют в итоге реакции заместитель с неподеленной парой электронов. В других случаях с ним в некоторой степени конкурирует и аллильное замещение (см. ниже уравнение (9)).

В некоторых реакциях ПФИБ оба винильных атома фтора замещаются на алкилиденовый остаток, иминогруппу или атом серы. Однако эти процессы, приводящие к получению кумуленов или гетерокумуленов, лишь формально могут быть отнесены к реакциям замещения, так как по своему содержанию они представляют собой присоединение, сопровождающееся дегидрофторированием:



1. Реакции с галогенид-ионами

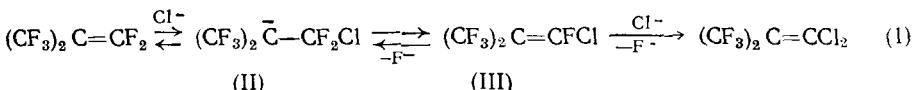
Фторид-ион. Перфторизобутилен легко взаимодействует с фторидами щелочных металлов (KF , CsF) в апротонных диполярных растворителях с образованием перфтор-*трет*-бутил-аниона (I). Реакция обратима, поэтому наряду с анионом (I) в растворе присутствует свободный фторолефин [7]. Анион (I) генерируется и при реакции ПФИБ с тетраметилформамидийбифторидом [21] или гексаметилгуанидинийфторидом [22], причем в этом случае равновесие в большей степени сдвинуто в сторону аниона (I), о чем свидетельствуют спектры ЯМР ^{19}F .



Реакции аниона (I) по их многообразию и значению для химии фторкарбанионов представляют самостоятельный интерес и будут рассмотрены в заключительной части настоящего обзора. Отметим лишь, что анион (I) легко присоединяет протон. Так, при взаимодействии ПФИБ со фтористым водородом в присутствии катализитических количеств фторида аммония [23] или триэтиламина [24] образуется моно-гидроперфторизобутан $(CF_3)_3CH_2$. Эта реакция имеет важное значение

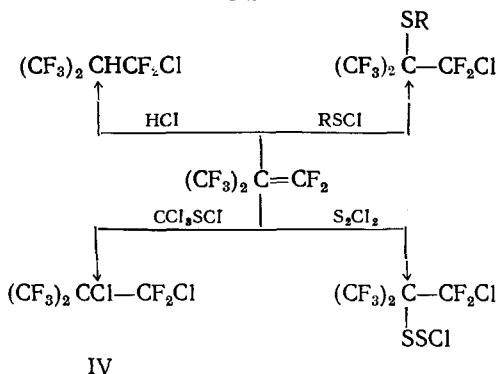
в химии ПФИБ, поскольку она сопровождает такие его превращения, в которых первоначальные аддукты дегидрофторируются.

Хлорид-ион. Перфторизобутилен способен также присоединять анион Cl^- по кратной связи с образованием аниона (II). Это могло бы привести к обмену хлора на фтор, однако в обычных условиях такое превращение не реализуется, так как равновесие обмена в значительной степени сдвинуто в сторону исходных реагентов. Обменную реакцию удалось осуществить в присутствии соединений, необратимо связывающих анион F^- . Так, фтор обменивается на хлор в ПФИБ при действии на него хлористого бензоила в присутствии пиридина; при этом наряду сmonoхлоридом (III) образуется некоторое количество гемидихлорида [25]:



Взаимодействием ПФИБ с хлорокисью фосфора при катализе хлоридом триэтилбензиламмония (ТЭБА) полученmonoхлорид (III) и дихлорид $\text{ClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CFCl}$ [25]. Кроме того, ТЭБА или третичные амины катализируют гидрохлорирование ПФИБ [23], присоединение к нему алифатических и ароматических сульфенхлоридов [26] или monoхлористой серы [27]. Интересно, что взаимодействие ПФИБ с сульфенхлоридами, несущими электроноакцепторные группировки, в присутствии хлорид-иона осуществляется по типу галогенофильных реакций и приводит к хлорированию ПФИБ [26]. Дихлорид (IV) получен и при действии хлора на ПФИБ в условиях нуклеофильного катализа [28] (схема 2).

Схема 2



Эти реакции в отсутствие катализатора либо вообще не осуществляются, либо требуют весьма жестких условий (см. далее уравнение (13)).

Бромид-ион. Фтор обменивается на бром в ПФИБ при действии на него бромистого бензоила в присутствии пиридина. Наряду с монобромидом $(CF_3)_2C=CFBr$ образуются продукты дизамещения [25]. При нуклеофильном катализе удалось осуществить также гидробромирование ПФИБ [23] и присоединение к нему брома [28] (см. уравнение (13)).

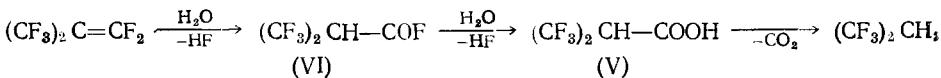
С анионом иода ПФИБ не реагирует; иодистоводородная кислота также не присоединяется к ПФИБ в условиях нуклеофильной реакции [23]. Иодперфторизобутилен получен из монохлорида (III) обменной реакцией с KI [29]².

2. Реакции с О-нуклеофилами

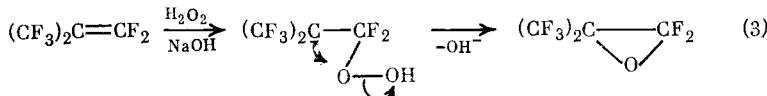
Вода и перекись водорода. При взаимодействии ПФИБ с водой в ацетоне [30] или тетрагидрофуране [31] образуется α -гидрогексафторизомасляная кислота (V) с высоким выходом. Это одна из важнейших

² Из хлор- и иодперфторизобутилена получены перфторизобутенильные производные Li и Mg, которые можно использовать для синтеза соединений, содержащих группу $(CF_3)_2C=CF$ [29].

в практическом отношении реакций ПФИБ, в частности потому, что кислота (V) является исходным соединением для синтеза бис(трифторометил)кетена [32] и производных перфторметакриловой кислоты [33]. При гидратации ПФИБ в присутствии триэтиламина в зависимости от соотношения реагентов и условий реакции могут быть получены фторангидрид кислоты (VI), кислота (V) или продукт ее декарбоксилирования — дигидроперфторпропан [34]

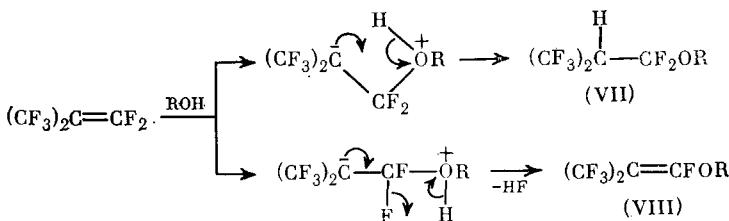


Щелочное эпоксидирование ПФИБ приводит к α -окиси [35—37] (см. также уравнение (4)), которую предложено использовать в качестве мономера [38, 39]



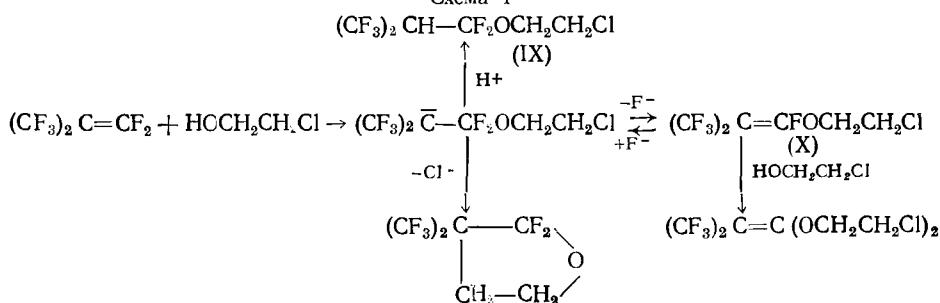
Спирты. Легко реагирует ПФИБ со спиртами алифатического ряда [40—42], а также с целлюлозой [43]. В результате реакции кроме продуктов присоединения (VII) образуются и виниловые эфиры (VIII) (схема 3). Установлено, что насыщенные эфиры (VII) превращаются в ненасыщенные эфиры (VIII) в значительно более жестких условиях, чем условия реакции ПФИБ со спиртами. На этом основании считают, что эфиры (VII) и (VIII) образуются независимо друг от друга.

Схема 3

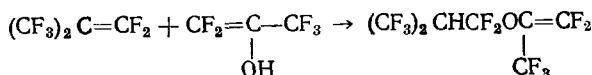


Промежуточный биполярный ион стабилизируется преимущественно за счет протонирования анионного центра, но повышение электронодонорности остатка R способствует элиминированию аниона F^- из группы CF_2 [40]. При увеличении кислотности спиртов их взаимодействие с ПФИБ затрудняется. Так, CF_3CH_2OH , $HSCH_2CH_2OH$ и $ClCH_2CH_2OH$ реагируют с ПФИБ в мягких условиях лишь в присутствии основных катализаторов [40], что способствует возрастанию доли продуктов винильного замещения. Например, в зависимости от условий из ПФИБ и этиленхлоргидрина могут быть получены либо эфиры (IX) и (X), либо ацеталь бис(трифторометил)кетена [44, 45]. Продукт внутримолекулярной циклизации промежуточного карбаниона образуется лишь в условиях термодинамического контроля при взаимодействии винилового эфира (X) с анионом F^- [45] (схема 4).

Схема 4

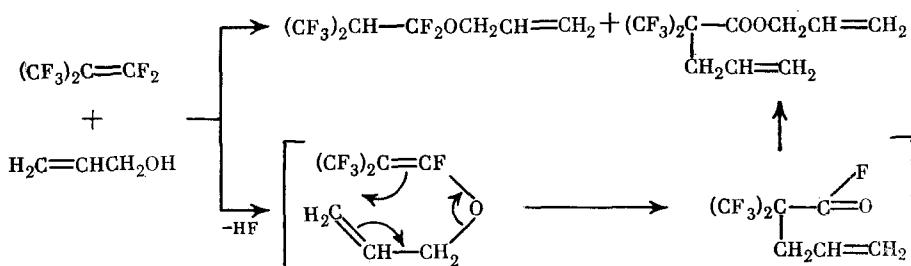


Присоединение енола пентафторацетона к ПФИБ катализируется N-метилпирролидоном или пиридином [46]



Особый случай представляют собой реакции ПФИБ со спиртами аллилового типа. При этом наряду с продуктами присоединения образуются не аллилвиниловые эфиры, а продукты их клайзеновской перегруппировки (схема 5) [47, 48]

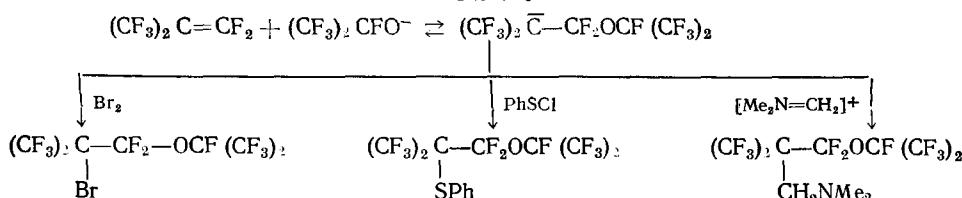
Схема 5



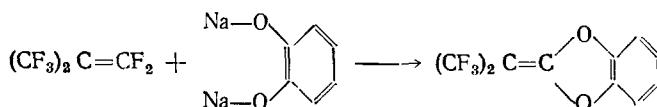
Аналогично реагируют с ПФИБ пропаргиловый спирт и его гомологи, причем миграция пропаргильной группы сопровождается ацетилен-алленовой перегруппировкой [48]. Высказано предположение, что продукты всех этих реакций образуются в результате [3,3]-сигматропной перегруппировки промежуточного фторкарбаниона [48].

Реакции ПФИБ с алкоголятами натрия в аprotонных средах приводят в зависимости от соотношения реагентов к алкилперфторизобутениловым эфирам или к ацеталиям бис(трифторметил)кетена [49]. По-видимому, ПФИБ в принципе способен взаимодействовать и с перфторалкоголятами щелочных металлов, однако реакция обратима и равновесие полностью сдвинуто в сторону исходных реагентов (перфторизопропилат-анион — более эффективная уходящая группа, чем анион фтора). Действительно, в присутствии соответствующих электрофилов удается зафиксировать образование промежуточного карбаниона и получить продукты сопряженного перфторалкоксибромирования или перфторалкоксисульфенилирования ПФИБ. К аналогичному результату приводит изменение природы противоиона: взаимодействие ПФИБ с солью $[\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2]^+\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ дает фторсодержащий алкооксиямин за счет ковалентного связывания промежуточного карбаниона с мелилениммониевым катионом (схема 6) [50].

Схема 6



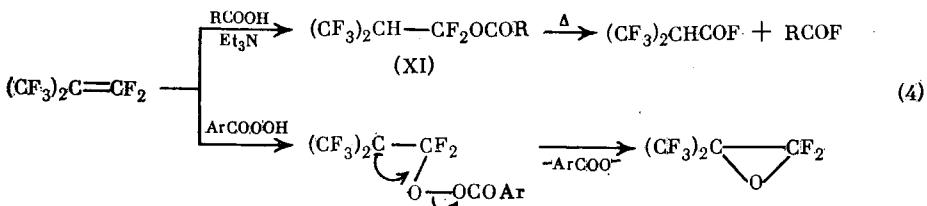
Фенолы. При нагревании ПФИБ реагирует с фенолом и резорцином; при этом получены лишь продукты присоединения [51]. В свою очередь феноляты, подобно алкоголятам, дают с ПФИБ в мягких условиях продукты винильногоmono- [52, 53] и дизамещения [54, 55]. При взаимодействии ПФИБ с динатриевой солью пирокатехина образуется циклический кетенацеталь [56].



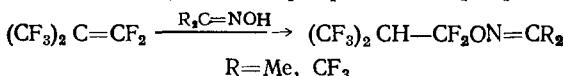
Кислоты и надкислоты. В отличие от производных перфторметакриловой кислоты [33] ПФИБ не реагирует с карбоновыми кислотами без катализатора. Лишь в присутствии триэтиламина уксусная и бензойная кислоты присоединяются к ПФИБ. Образующиеся при этом аддукты (XI) распадаются на два фторангидрида под действием Et_3N [57] или при термолизе [58].

Несмотря на то что обычно введение электроотрицательных заместителей в молекулу олефина затрудняет эпоксидирование по Прилежаеву, ПФИБ легко взаимодействует с ароматическими надкислотами, образуя α -окись (схема 7). По-видимому, здесь имеет место обращение механизма реакции и надкислота выступает в качестве нуклеофила [59].

Схема 7

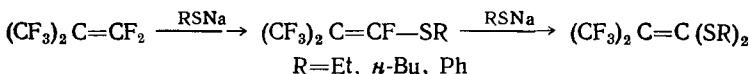


Производные гидроксиламина. Перфторизобутилен гладко присоединяет оксимы ацетона [60] и гексафторацетона [61].



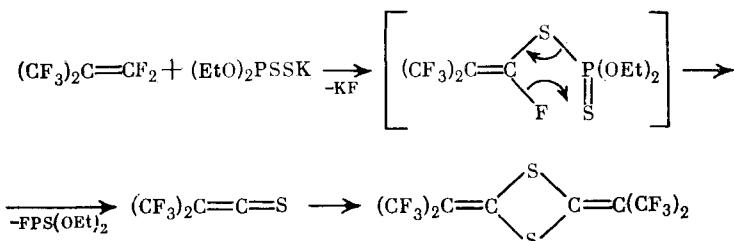
3. Реакции с S-нуклеофилами

Взаимодействие ПФИБ с бензилмеркаптаном [62], аллилмеркаптаном [63] и тиофенолом [26] приводит в основном к продуктам присоединения. В реакциях с меркаптидами [64] и тиофенолятом [65] в зависимости от условий получены продукты моно- или дизамещения.

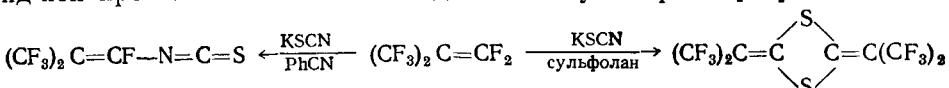


Дизамещение с образованием димера *бис*(трифторметил)тиокетена имеет место при взаимодействии ПФИБ с диэтилдитиофосфатом калия (схема 8) [66]; продукт монозамещения при этом выделить не удалось из-за его спонтанного разложения.

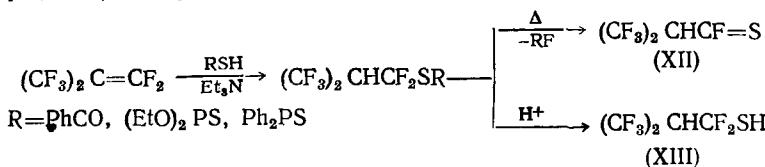
Схема 8



Эта реакция имеет препаративное значение. К такому же результату приводит взаимодействие ПФИБ с солями других тиоловых кислот [67–69]. Интересно отметить, что при реакции ПФИБ с KSCN роданид-ион проявляет свойства амбидентного нуклеофила [70].



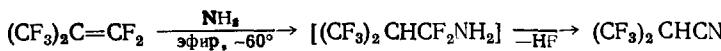
Тиоловые кислоты присоединяются к ПФИБ в присутствии катализатора Et_3N . Полученные аддукты подобно кислородным аналогам (см. уравнение (4)), при термолизе распадаются с образованием тиофторангирида (XII). Кислотный гидролиз аддуктов приводит к меркаптану (XIII) с двумя атомами фтора в α -положении [58].



4. Реакции с N-нуклеофилами

Перфторизобутилен легко реагирует с амиаком и аминами; тенденция к образованию ненасыщенных продуктов при этом повышена.

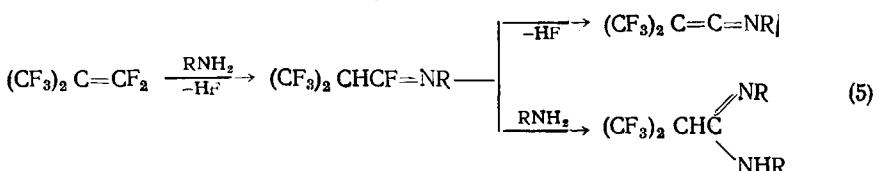
Амиак. Перфторизобутилен энергично присоединяет амиак. Последующее дегидрофторирование приводит к нитрилу гексафтормасляной кислоты, низкий выход которого объясняется его крайней нестойкостью по отношению к аммиаку [41].



Значительно меньшая активность гексафтормасляна в этой реакции позволяет использовать ее для очистки последнего от ПФИБ [71].

Первичные амины. Взаимодействие ПФИБ с первичными аминами приводит в зависимости от условий к имидоилфторидам α -гидрогексафтормасляной кислоты, амидинам этой кислоты или бис(трифторометил)кетениминам (схема 9) [72, 73].

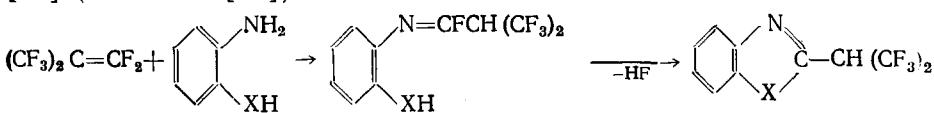
Схема 9



В реакции ПФИБ с избытком *n*-толуидина соответствующие амидины подвергаются дальнейшим превращениям: при этом получены производные азетидина и хинолина [74].

Кетенимины могут быть получены либо прямым взаимодействием ПФИБ с первичными аминами при катализе Et_3N (в этом случае система ПФИБ — Et_3N одновременно является акцептором выделяющегося HF), либо с предварительным выделением имидоилфторидов и последующим дегидрофторированием порошкообразным KOH в эфире или аддуктом $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_3\text{N}^*$. Взаимодействие ПФИБ с первичными аминами в присутствии CsF не останавливается на стадии образования кетениминов, а приводит к их циклоаддуктам с ПФИБ (см. далее уравнение (12)).

При реакции ПФИБ с орто-замещенными анилинами получены продукты циклизации промежуточно образующихся имидоилфторидов [56] (см. также [75]).



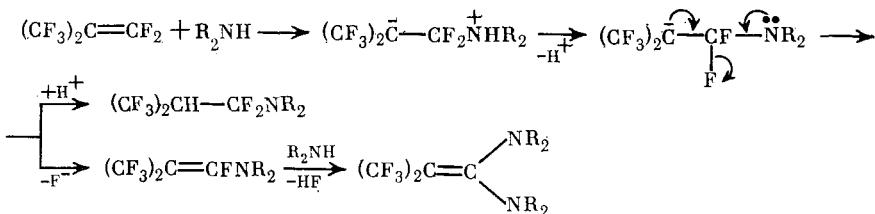
Ar=O, S, NH

Вторичные амины. Взаимодействие ПФИБ с вторичными аминами при-

* Этот реагент особенно удобен при синтезе кетениминов, легко димеризующихся в присутствии следов оснований.

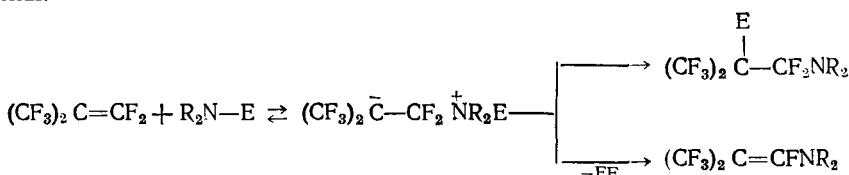
водит как к продуктам присоединения, так и к ненасыщенным продуктам (схема 10), причем имеющиеся факты не позволяют строго отличить (как при реакции со спиртами), получаются ли непредельные продукты в результате прямого винильного замещения или благодаря дегидрофторированию первоначально образующихся аддуктов [76—78].

Схема 10



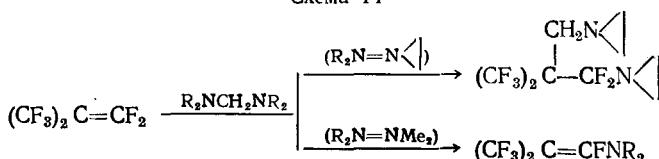
Предполагается [76], что наличие электронодонорных заместителей у атома азота повышает способность его электронной пары к «выталкиванию» фторид-иона в промежуточном карбанионе. Поэтому реакции ПФИБ с высокоосновными вторичными аминами приводят к непредельным продуктам, а в реакциях с низкоосновными образуются продукты присоединения. Взаимодействие ПФИБ с диметиламином или пиперидином при избытке амина приводит к аминалам *бис*(трифторметил)кетена. С диэтиламином соответствующий аминал получить не удалось, что связано, по-видимому, с влиянием пространственных факторов в этой реакции [79].

Третичные амины. Взаимодействие ПФИБ с третичными аминами приводит к образованию биполярного иона. При наличии у атома азота группировки, способной к катионоидному отрыву, этот ион стабилизируется либо путем миграции этой группировки к карбанионному центру, либо отщеплением ее с атомом фтора из дифторметиленовой группы.



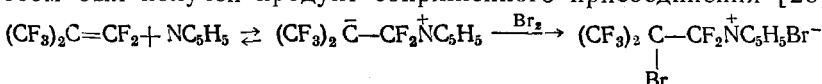
Так, при реакции ПФИБ с тетраалкилдиаминометанами в зависимости от характера заместителей у атома азота получены продукты внедрения или продукты замещения атома фтора на диалкиламиногруппу (схема 11) [80].

Схема 11



Последний случай реализуется, очевидно, и при взаимодействии ПФИБ с N-триметилсилилпиперидином [79].

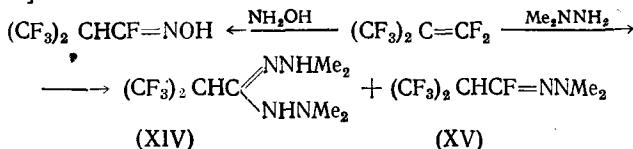
Образование биполярного иона из ПФИБ и R₃N удалось подтвердить при изучении реакции ПФИБ с пиридином в присутствии брома; при этом был получен продукт сопряженного присоединения [28].



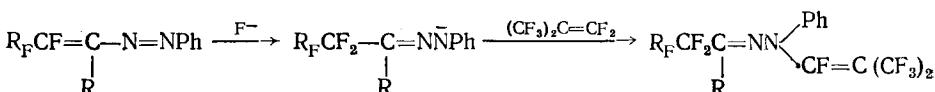
Имеется ряд косвенных данных, свидетельствующих об обратимом присоединении R₃N к ПФИБ. Так, димеризация *бис*(трифторметил)ке-

тениминов под действием третичных аминов замедляется в присутствии ПФИБ более чем в 100 раз [72].

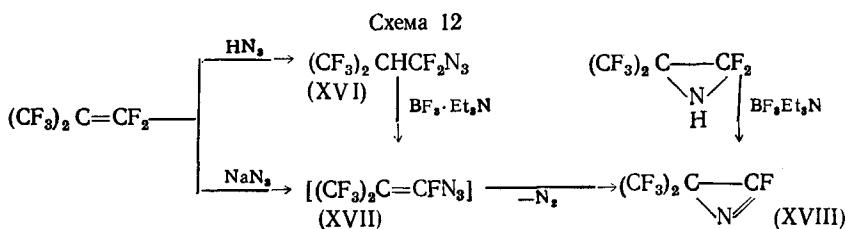
Гидроксиламин, органические производные гидразина, азотистово-дородная кислота. При реакции ПФИБ со свободным гидроксиламином образуется фторангидрид α -гидрогексафторизобутирогидроксамовой кислоты [81]. Реакция ПФИБ с 1,1-диметилгидразином дает в зависимости от соотношения реагентов производные гидразина (XIV) или (XV) [82].



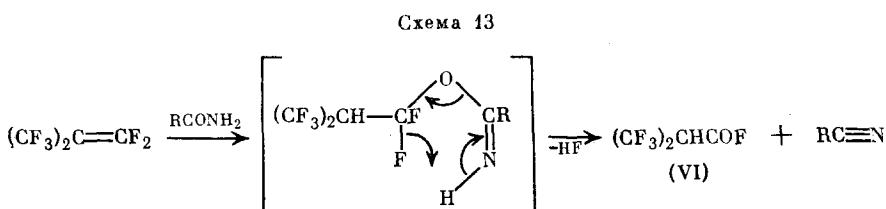
Взаимодействие ПФИБ с фенилазоолефинами в присутствии CsF приводит к продуктам винильного замещения [83].



Перфторизобутилен присоединяет 3,3-диметилазиридин [84]. Продукт присоединения получен из ПФИБ и азотистоводородной кислоты, генерируемой *in situ* из NaN_3 и серной кислоты в диметилформамиде [85]. Еще легче реагирует ПФИБ с азидом натрия [85, 86]. При этом азирин (XVIII), образующийся в результате спонтанного разложения ненасыщенного азида (XVII), полимеризуется под действием нуклеофилов, присутствующих в реакционной смеси. Однако его удалось получить в нейтральных условиях — дегидрофторированием насыщенного азида (XVI) или 2,2-бис(трифторметил)-3,3-дифторазиридина под действием комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{N}$ (схема 12) [85].

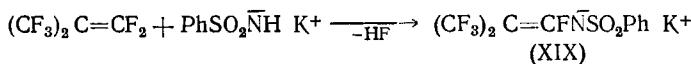


Амиды и сульфамиды. Электрофильность ПФИБ достаточно велика для того, чтобы он реагировал с амидами карбоновых кислот в отсутствие оснований [87]. При взаимодействии ПФИБ с ацетамидом или бензамидом в диглиме были получены фторангидрид (VI) и соответствующие нитрилы (схема 13). Очевидно, в этом случае имеет место О-алкилирование амидов с образованием нестабильных иминоэфиров, распадающихся далее аналогично ацильным производным α, α -дифторспиртов (см. уравнение (4)).



Значительно менее основные бензолсульфамид и уретан реагируют с ПФИБ лишь в присутствии оснований. С калиевой солью бензолсуль-

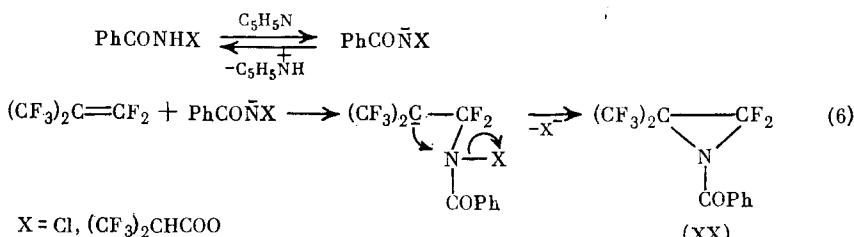
фамида ПФИБ легко дает аддукт N-фенилсульфонилкетенимина с KF (XIX) [87].



Взаимодействие ПФИБ с уретаном осуществляется при катализе KF и приводит к аддукту соответствующего кетенимина с ПФИБ (см. далее уравнение (12)).

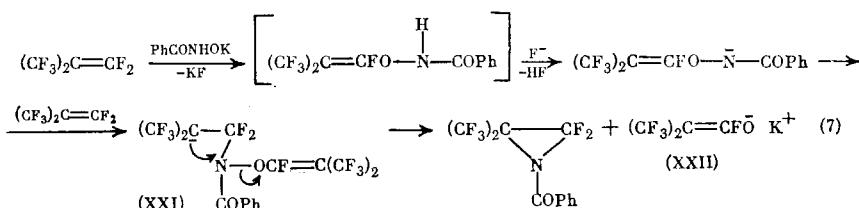
N-Нуклеофилы, несущие уходящие группы. При взаимодействии ПФИБ с N-хлор- или N-ацилоксибензамидом в присутствии оснований с хорошим выходом образуется N-бензоилазиридин (XX) (схема 14). Эта реакция — нуклеофильное эпиминирование ПФИБ — представляет собой пример фиксации амидного аниона, промежуточно образующегося при перегруппировках Гофмана и Лоссеня взаимодействием с электрофильной связью C=C [88].

Схема 14



По аналогичной схеме 15 осуществляется реакция ПФИБ с калиевой солью бензгидроксамовой кислоты. В этом случае циклизации подвергается карбанион (XXI), а роль уходящей группы играет мезомерный анион (XXII).

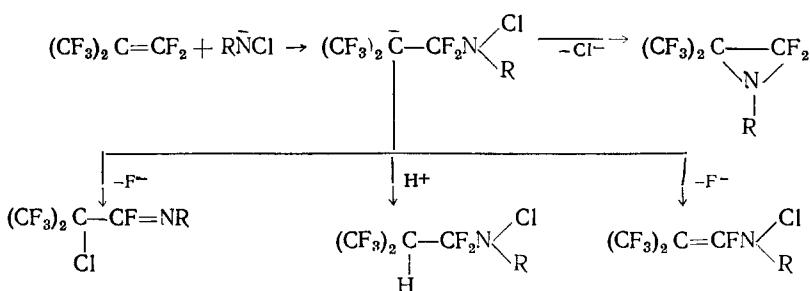
Схема 15



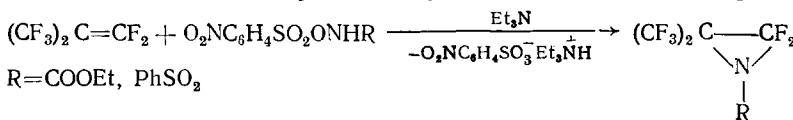
Образование азиридина (XX) удалось также зафиксировать при реакции ПФИБ с $\text{Me}_3\text{N}^+-\bar{\text{N}}\text{COPh}$ [88].

При вовлечении в реакцию нуклеофильного эпиминирования различных N-хлорамидов было обнаружено, что помимо азиридинов образуются и другие продукты; это связано с малой эффективностью аниона Cl^- как уходящей группы, а также со склонностью хлора в N-хлорсоединениях к катионоидному отрыву (схема 16) [89].

Схема 16



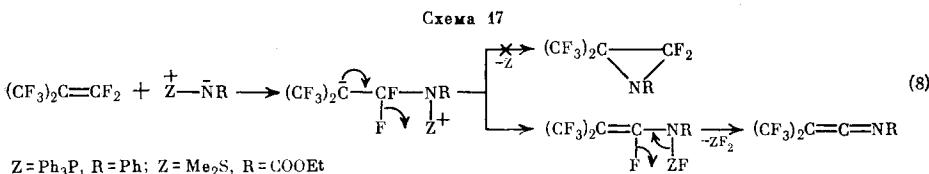
Значительно более однозначно осуществляется эпиминирование ПФИБ с помощью N-(*n*-нитробензолсульфонокси)амидов [89].



Эти реагенты успешно использованы для эпиминирования других высокоэлектрофильных фторсодержащих ненасыщенных соединений [89].

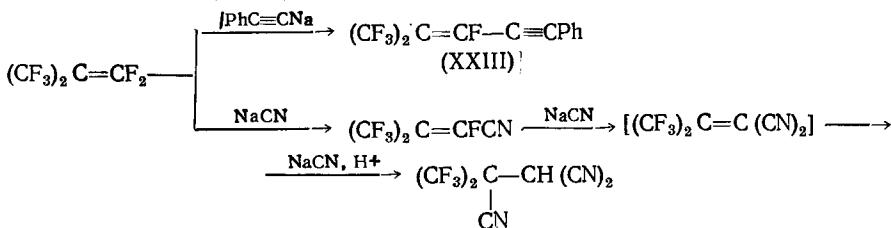
Установлено, что ПФИБ не образует циклоаддуктов с ацилнитретами, генерируемыми фотолизом бензоил- [88] или алкоксикарбонила-зидов [89]; этим подтверждается нуклеофильный механизм образования фторсодержащих азиридинов.

При взаимодействии ПФИБ с иминофосфоранами [90] или иминосульфуранными [91] также не образуются циклы. Единственным направлением этих реакций является винильное замещение по схеме 17, сопровождающееся β -распадом промежуточных фторидов (ср. уравнение (11)).

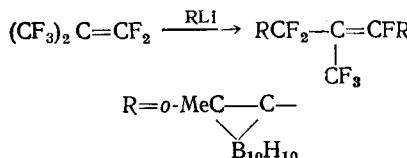


5. Реакции с С-нуклеофилами

Металлорганические соединения. Замена винильного атома фтора на группу CN легко достигается при реакции ПФИБ с NaCN, причем образующийся нитрил способен к дальнейшей реакции с цианидом [92]. При реакции ПФИБ с фенилацетиленидом натрия в эфире образуется енин (XXIII) [93].

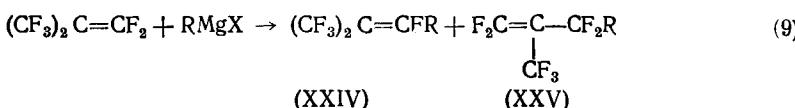


При взаимодействии ПФИБ с ариллитиевыми соединениями получен ряд продуктов винильного моно- и дизамещения; последние обладают высокой контрацептивной активностью [94, 95]. С 1-метил-2-литий-о-карбораном ПФИБ образует продукт 1,3-дизамещения [96].



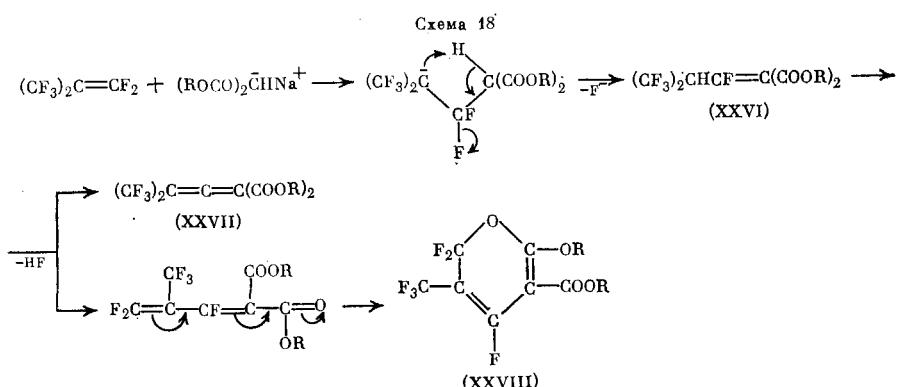
Соответствующее производное *m*-карборана дает продукт обычного винильного замещения [97].

Легко реагирует ПФИБ с алкил- и бензилмагнийгалогенидами; при этом образуются продукты винильного и аллильного замещения [98—100].



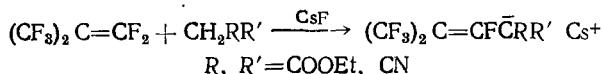
Терминальные олефины (XXV) легко превращаются в интернальные (XXIV) под действием оснований⁴ или кислот Льюиса. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что при взаимодействии ПФИБ с арилмагнийгалогенидами удается идентифицировать лишь интернальные олефины (XXIV). Соответствующие терминальные олефины должны обладать высокоподвижным «бензильным» атомом фтора и вследствие этого легко превращаться в олефины (XXIV) в условиях реакции.

Соединения с активными метиленовыми и метильными группами. Перфторизобутилен не реагирует с малоновым эфиром в отсутствие оснований, но при катализе Et₃N дает смесь продуктов, содержащую алкилиденмалоновый эфир (XXVI), аллен (XXVII) и пиран (XXVIII) [101]. К такому же результату приводит реакция ПФИБ с Na-малоновым эфиром⁵. Аллен и пиран образуются за счет дегидрофторирования алкилиденмалонового эфира (XXVI) по двум направлениям: с отщеплением винильного атома фтора или атома фтора из группы CF₃; в последнем случае 1,3-диен циклизуется в пиран (схема 18) [100].



Использование комплекса BF₃·Et₃N в реакции ПФИБ с эфирами малоновой кислоты позволило осуществить препаративный синтез алленов (XXVII) [101]. Этот комплекс не только активирует метиленовую группу, но и одновременно выполняет роль дегидрофторирующего агента.

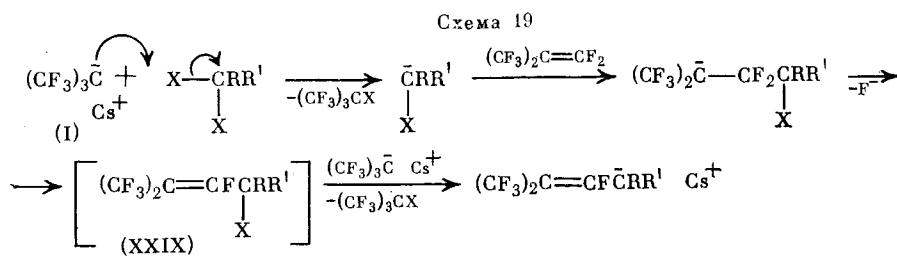
Изучена также конденсация ПФИБ с активными метиленовыми группами в присутствии CsF. Таким путем из фенилуксусного эфира удалось получить 1,1-бис(трифторметил)-3-фенил-3-карбетоксиаллен [103]. Более активные аллены, полученные на основе производных малоновой кислоты, выделены в виде стабильных аддуктов с CsF [103].



Аналогичные аддукты получены и в реакции ПФИБ с некоторыми соединениями, содержащими дигалогенметиленовые группы [104]. Атакующей частицей в данном случае является α -галогенкарбанион, который генерируется за счет галогенофильной реакции перфтор-трет-бутиланиона с гем-дигалогенидом (см. уравнение (14)). Этот карбанион замещает винильный атом фтора в ПФИБ с образованием промежуточного продукта (XXIX), который также дегалогенируется анионом (I) (схема 19).

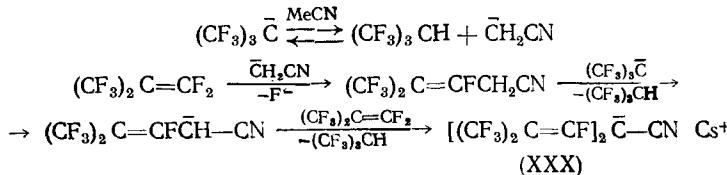
⁴ Это исключает возможность получения продуктов аллильного замещения в среде аprotонных диполярных растворителей, содержащих анион F⁻ (см. обсуждение в работе [87]).

⁵ Конденсацией ПФИБ с Na-малонодинитрилом получен (CF₃)₂CHCF=C(CN)₂ [102].



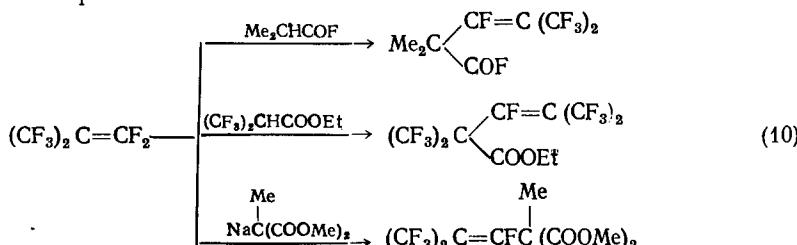
$X = Cl, Br; R, R' = CF_3, COOEt, CN$

В присутствии CsF в сравнительно мягких условиях ПФИБ конденсируется и с ацетонитрилом, образуя соль (XXX) [105].

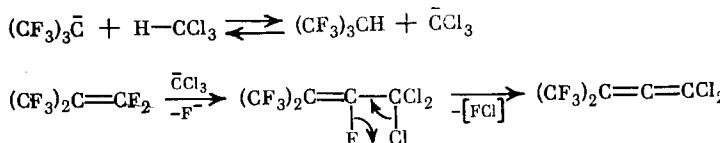


Аналогично реагирует ПФИБ с ацетилбромидом в присутствии CsF [7].

Продукты винильного замещения получены и при конденсации ПФИБ с рядом других С-нуклеофилов [100, 106, 107] при катализе анионом F^- или третичными аминами

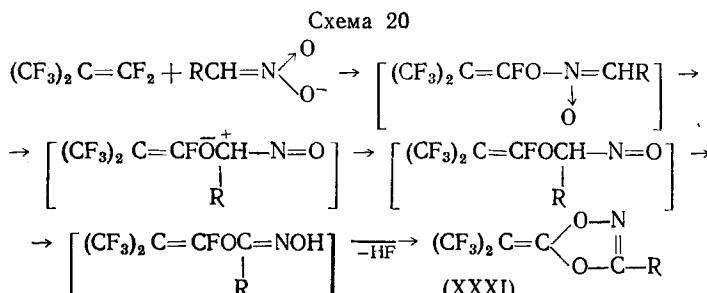


Подобный же продукт из ПФИБ и хлороформа в условиях реакции дегалогенируется с образованием бис(трифторметил)дихлоралена (выделен в виде аддукта с фураном) [108, 109].

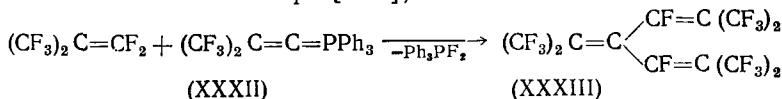


О реакциях ПФИБ с фторкарбанионами см. ниже (гл. VI).

Нитроалканы. Амбидентные анионы солей нитроалканов атакуют кратную связь ПФИБ атомом кислорода. В результате последующих превращений по схеме 20 образуются диоксазолы (XXXI) [110, 111]. Ключевой стадией реакции является, по-видимому, миграция перфторизобутенолят-аниона (ср. уравнение (7)) от атома азота к атому углерода в промежуточно образующемся О-перфторизобутенилнитроно-вом эфире.

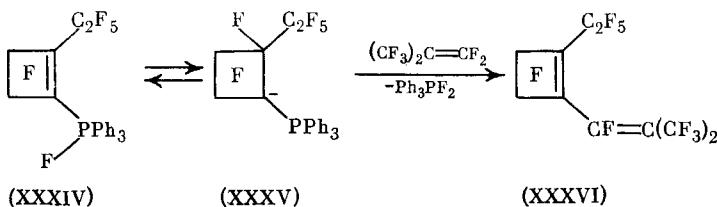


Илиды фосфора и серы. Изучена реакция ПФИБ с илидом (XXXII), приводящая к кросс-конъюгированному перфтортриену (XXXIII) [112, 113] (о механизме см. в обзоре [114]).



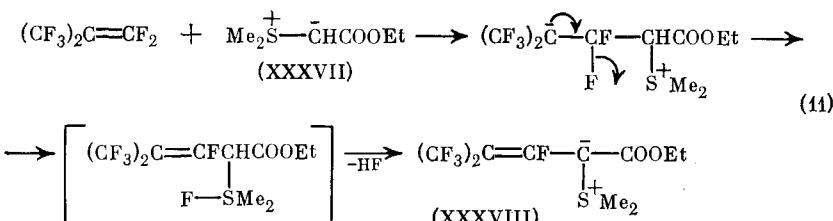
При взаимодействии ПФИБ с фторфосфораном (XXXIV) получен фтордиен (XXXVI); предполагается предварительная изомеризация фосфорана в фосфорилид (XXXV) (схема 21) [115].

Схема 21



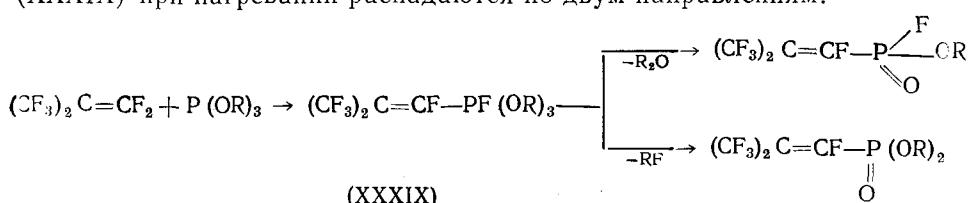
В реакции ПФИБ с S-илидом (XXXVII) промежуточный фторсульфуран дегидрофторируется во фторсодержащий илид (XXXVIII) [91]. В этой реакции, так же как и в рассмотренной выше реакции ПФИБ с α -галогенкарбанионами, единственным направлением стабилизации промежуточного фторкарбаниона является элиминирование аниона F^- из группы CF_2 , а не внутримолекулярная циклизация (схема 22). В данном случае винильное замещение является особенно предпочтительным из-за наличия ониевого фрагмента (см. уравнение (8)).

Схема 22

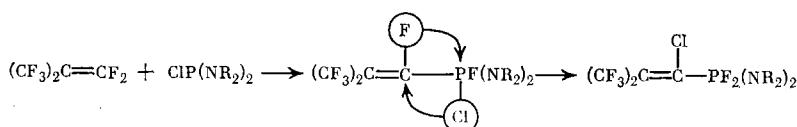


6. Реакции с P-нуклеофилами

Перфторизобутилен легко реагирует с триалкилфосфитами, образуя перфторизобутенилтриалкоцифтормосфораны (XXXIX) [115—117]. Получение аддуктов (XXXIX) представляет собой редкий случай выделения пятиковалентных (а не четырехковалентных квазифосфониевых) промежуточных продуктов перегруппировки Арбузова. Аддукты (XXXIX) при нагревании распадаются по двум направлениям:

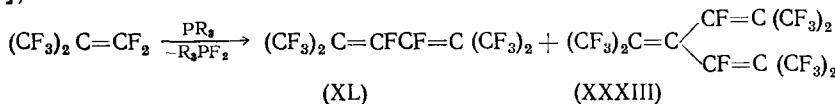


Взаимодействие ПФИБ с бис(диалкиламино)хлорфосфинами осложняется обменом заместителей при атомах углерода и фосфора [118]



С дизопропилфосфином ПФИБ образует продукт винильного замещения [119].

Необычно реагирует ПФИБ с третичными фосфинами. Реакция не останавливается на стадии образования продуктов винильного замещения — фторфосфоранов $(CF_3)_2C=CF-PR_3F$; в результате последующих превращений получены перфтордиен (XL) и кросс-конъюгированный перфтортриен ($XXXIII$) [112, 113] (о механизме реакции см. [114]).



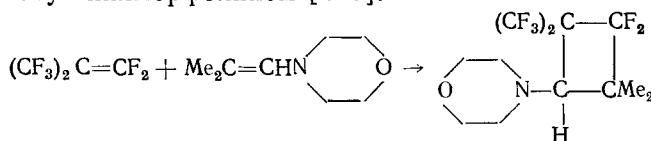
Скорость и направление реакции сильно зависят от природы фосфина и полярности растворителя. Так, в эфире с трибутилфосфином ПФИБ образует только продукты обмена лигандов в промежуточном $(CF_3)_2C=CFPBu_3$ — фосфораны $(CF_3)_2C=CBuPF_2Bu_2$ и $(CF_3)_2C=CFPF_2Bu_2$, а в ацетонитриле и диглиме — продукты дефтортдимеризации и дефторттримеризации [113].

Найденные закономерности позволили распространить реакцию третичных фосфинов с ПФИБ на другие фторолефины и сделать ее методом синтеза фторсодержащих диенов [120].

7. Циклоприсоединение

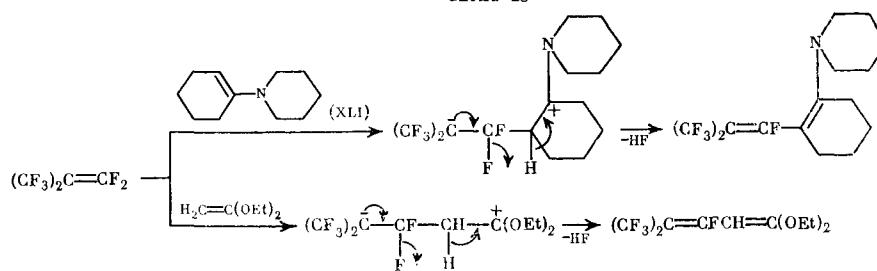
Перфторизобутилен взаимодействует с различными ненасыщенными соединениями по типу [2+2]-, [2+3]- и [2+4]-циклоприсоединения, образуя продукты с четырех-, пяти- и шестичленными циклами, причем наиболее характерны для него первые два типа циклоприсоединения. В реакцию Дильса — Альдера ПФИБ вступает лишь в очень жестких условиях (с цикlopентадиеном при 150°, а с бутадиеном при 200°) и образует с небольшим выходом 1,4-циклоаддукты [121]. Циклический аналог ПФИБ — перфторметиленциклогептан, напротив, является активным диенофилом и образует аддукт с цикlopентадиеном уже при 0° [122].

В то же время ПФИБ легко вступает в циклоприсоединение с кратными связями повышенной нуклеофильности. К числу таких реакций относится образование производного циклобутана при взаимодействии ПФИБ с изобутиенилморфолином [123].

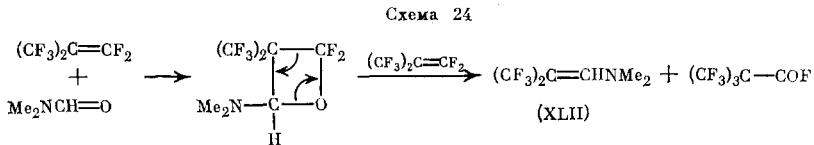


Эта реакция ускоряется при увеличении полярности растворителя, что свидетельствует в пользу ионного механизма циклоприсоединения. При взаимодействии ПФИБ с енамином (XLI) [123] или ацеталем кетена [100] получены продукты перфторалкенилирования (схема 23). Очевидно, промежуточные биполярные ионы могут стабилизироваться не только циклизацией, но и элиминированием аниона F^- и протона.

Схема 23



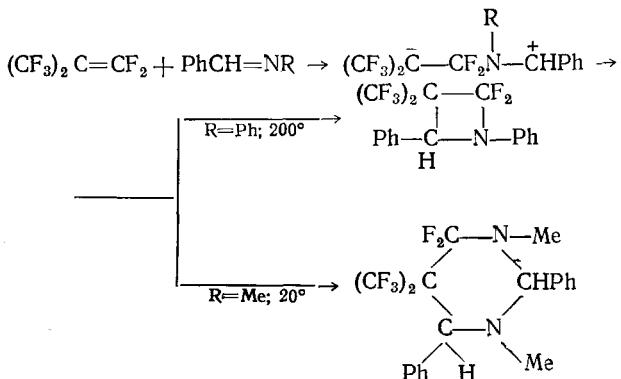
Вероятно, по схеме [2+2]-циклоприсоединения ПФИБ реагирует с диметилформамидом [124], но нестабильный циклоаддукт распадается с элиминированием карбонилфторида, что приводит к фторангидриду перфторпивалиновой кислоты и енамину (XLII) (схема 24).



Так же взаимодействует ПФИБ с диметиламинобензальдегидом⁶ [125], нитрозобензолом [61] и нитритом натрия [61], что приводит к олефину $(CF_3)_2C=CHC_6H_4NMe_2$, анилу и оксими гексафторацетона соответственно.

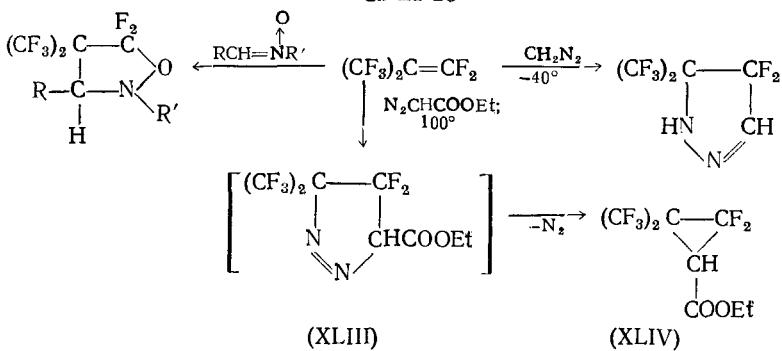
Устойчивый циклоаддукт получен из ПФИБ и бензальанилина в жестких условиях. Значительно легче реагирует с ПФИБ более нуклеофильный бензальметиламин; при этом, однако, образуется шестичленный циклоаддукт, включающий две молекулы имина (схема 25) [126].

Схема 25



Перфторизобутилен легко дает продукты 1,3-циклогексаприсоединения с диазометаном [93] и нитронами [127, 128]. Пиразолин (XLIII) из ПФИБ и диазоуксусного эфира элиминирует азот, что приводит к циклопропану (XLIV) (схема 26) [91].

Схема 26



Круг реакций циклоприсоединения с участием ПФИБ удалось расширить при использовании нуклеофильных катализаторов. Такой подход позволил вовлечь в циклоприсоединение к ПФИБ соединения, содержащие электрофильные кратные связи.

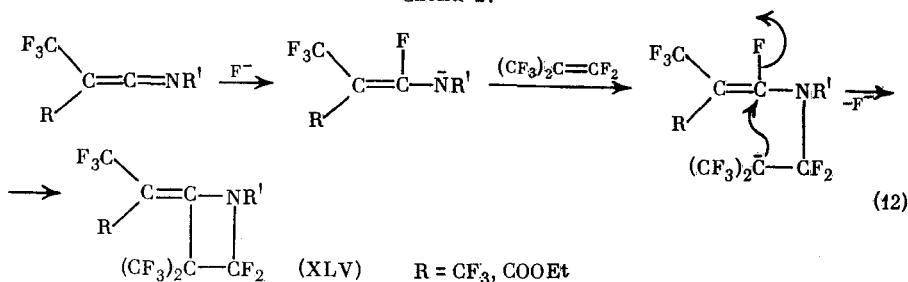
Отметим, что применение нуклеофильного катализа имеет общее значение в химии соединений с электрофильными кратными связями и,

⁶ В отсутствие активирующей диметиламиногруппы ароматические альдегиды реагируют с ПФИБ лишь в условиях нуклеофильного катализа [125].

в частности, широко используется для осуществления димеризации и тримеризации изоцианатов [129], кетенов [130], кетениминов [72], активированных олефинов [131]. Применение нуклеофильных катализаторов позволяет осуществить и смешанную циклодимеризацию, например, в случае гексафторацетона и кетенов [132] или изоцианатов [133].

В присутствии фторидов щелочных металлов или третичных аминов ПФИБ образует по схеме 27 в мягких условиях циклоаддукты с фторсодержащими кетениминами — азетидины (XLV) [134]. Роль катализатора заключается, очевидно, в том, что он превращает электрофильный кетенимин в нуклеофильный мезомерный анион, способный присоединяться по кратной связи ПФИБ. Такое присоединение сопровождается циклизацией с регенерацией катализатора.

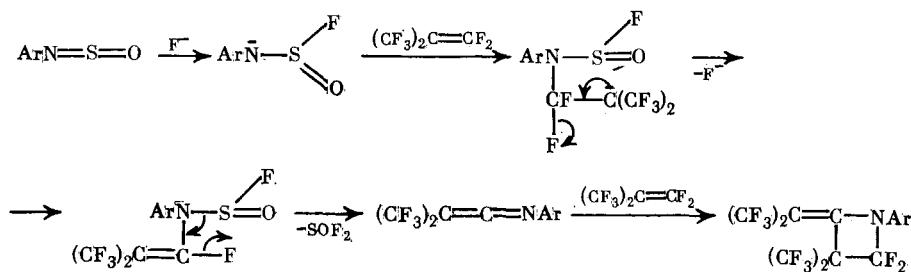
Схема 27



Азетидины (XLV), $\text{R} = \text{CF}_3$, образуются и при реакции ПФИБ с первичными аминами в присутствии тех же катализаторов [134], поскольку сами кетенимины получаются из ПФИБ и первичных аминов (см. уравнение (5)). Характерно, что скорость присоединения RNH_2 к ПФИБ больше скорости последующих превращений, включающих образование имидоилфторидов и кетениминов. Это позволяет путем выбора соотношения реагентов и катализатора контролировать реакцию, останавливая ее на любой стадии. Такой контроль не удается осуществить в реакции ПФИБ со слабоосновным уретаном. В этом случае первая стадия является наиболее медленной, поэтому единственным выделяемым продуктом оказывается соответствующий N-карбэтоксиазетидин [134].

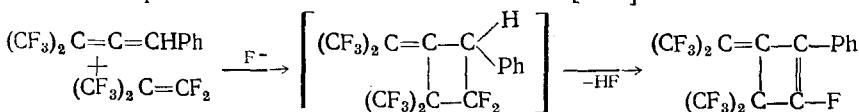
Азетидины (XLV), $\text{R} = \text{CF}_3$, образуются также и при реакции ПФИБ с N-сульфиниламинами в присутствии CsF (схема 28) [135]. Очевидно, в этой реакции вначале происходит не циклоприсоединение, а винильное замещение и β -элиминирование SOF_2 ; образующиеся при этом кетенимины присоединяют еще одну молекулу ПФИБ.

Схема 28



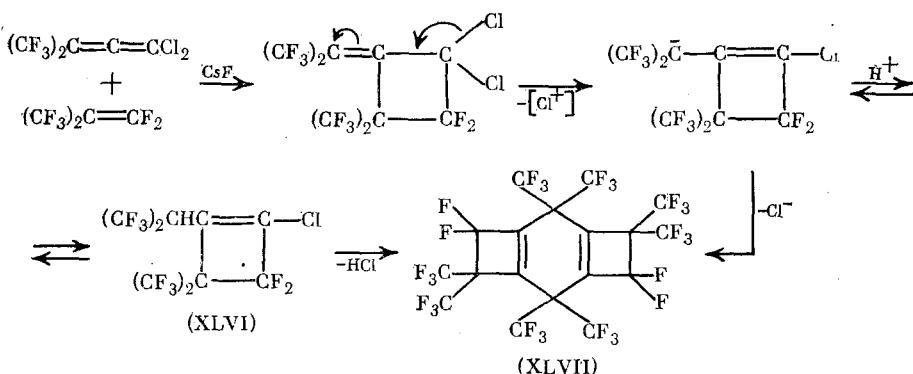
Такая схема подтверждается тем, что реакция ПФИБ с N-сульфинилбензолсульфамидом приводит к N-бензолсульфонил-бис(трифторметил)кетенимину, дающему устойчивый аддукт с CsF , аналогичный аддукту (XIX) [87].

Применение нуклеофильного катализа позволило также осуществить циклоприсоединение ПФИБ к алленам [103].



По-видимому, по аналогичной схеме 29 взаимодействует ПФИБ с бис(трифторметил)дихлоралленом. В результате восстановления промежуточного циклоаддукта под действием аниона $(\text{CF}_3)_3\text{C}^-$ образуется производное циклобутена (XLVI), дегидрохлорирование которого приводит к трициклическому соединению (XLVII) [108, 109, 136].

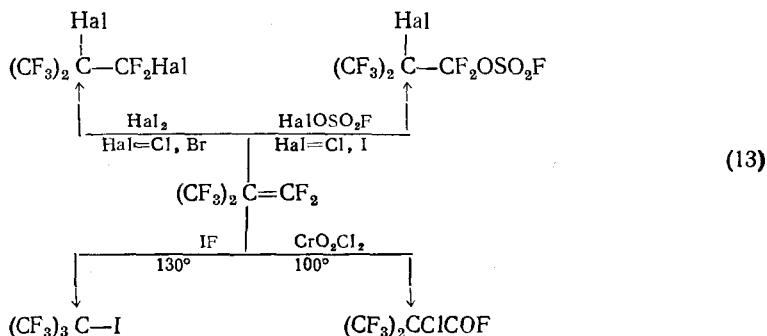
Схема 29



IV. РЕАКЦИИ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

Как уже отмечалось выше, при взаимодействии с реагентами электрофильного характера ПФИБ проявляет гораздо меньшую активность, чем низшие фторолефины, причем эти реакции требуют, как правило, весьма жестких условий.

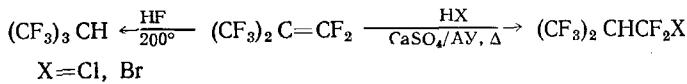
Присоединение галогенов к ПФИБ по радикальному механизму удается осуществить фотохимически или термически в присутствии катализаторов. Так, ПФИБ хлорируется в газовой фазе при 128° над FeCl_3 на активированном угле (АУ) [137]. Терплота хлорирования ПФИБ составляет $\Delta H = 42,2$ ккал/моль, тогда как для тетрафторэтилена $\Delta H = -57$ ккал/моль. При освещении ПФИБ не бромируется; на этом его свойстве основан метод очистки ПФИБ от других ненасыщенных примесей. Однако в присутствии каталитических количеств ацетамида ПФИБ присоединяет бром при УФ-облучении [10]. Описано также присоединение фтористого иода к ПФИБ [14] и его реакция с хлористым хромилом [138] при нагревании. Высокоактивные фторсульфаты хлора и иода присоединяются к ПФИБ уже при 20° [139].



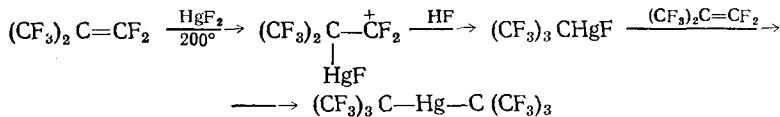
Перфторизобутилен обменивает фтор на хлор в жестких условиях при действии AlCl_3 , причем в отличие от обменной реакции с анионом Cl^- (уравнение (1)) в данном случае наряду с моно- и дихлоридами

образуются продукты полизамещения $\text{ClCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CCl}_2$ и

Присоединение галогеноводородов к ПФИБ в газовой фазе в отличие от нуклеофильного гидрагалогенирования (уравнение (2)) осуществляется лишь при нагревании [140]:

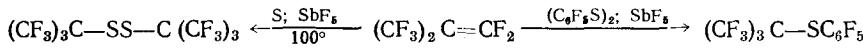


Меркурирование ПФИБ в безводном HF или AsF_3 дает бис(перфтор-трит-бутил) ртуть.

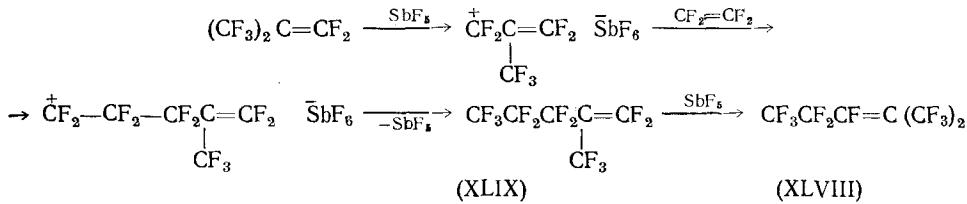


Предполагается, что реакция осуществляется путем атаки катиона металла на кратную связь ПФИБ либо через четырехцентровое циклическое переходное состояние [141]. Нуклеофильное меркурирование ПФИБ осуществляется в значительно более мягких условиях [7].

В присутствии SbF_5 удалось осуществить взаимодействие ПФИБ с элементарной серой. По-видимому, атакующим агентом является двухзарядный катион серы, образующийся при окислении серы под действием SbF_5 [142]. Изучена также реакция ПФИБ с декафттордифенилдисульфидом [143].



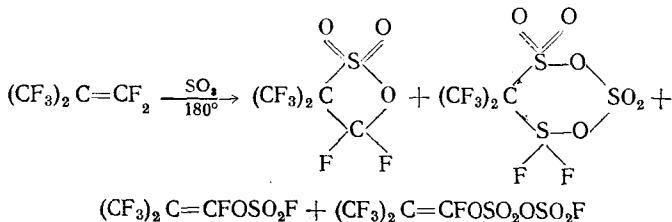
В присутствии SbF_5 , причем в весьма мягких условиях, была также проведена конденсация ПФИБ с фторсодержащими этиленами [144, 145]. Первичным актом этих реакций является образование перфторометаллического катиона (запечатлен методом ЯМР ^{19}F).



Наряду с аддуктом состава 1 : 1 (XLVIII) в реакции образуется и аддукт 1 : 2— $C_3F_7C(CF_3)=CFC_2F_5$ через промежуточный изогексен (XLIX).

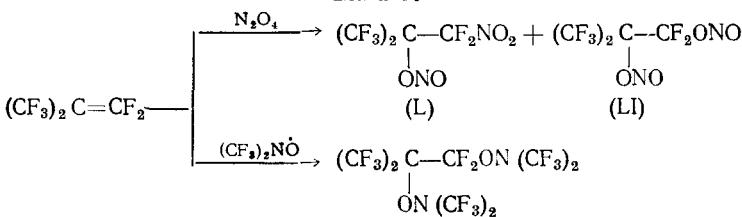
По аналогичной схеме реагирует ПФИБ с перфторазапропеном, образуя с высоким выходом перфторированный енамин $(CF_3)_2NCF=C(CF_3)_2$ [146].

Электрофильное сульфотриоксидирование ПФИБ при 180° приводит к соответствующим β -сультону и пиросультону наряду с продуктами их дальнейших превращений [147].

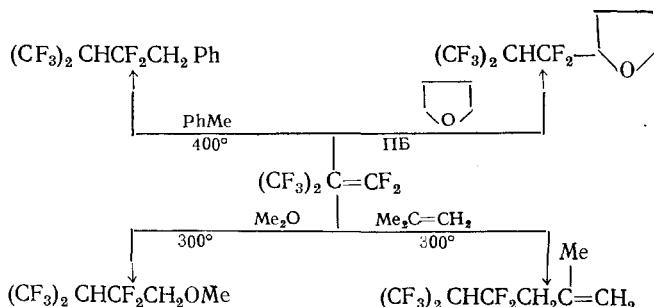


Нитрование ПФИБ окислами азота осуществляется по радикальному механизму (схема 30): при этом получены примерно равные количества нитронитрита (L) и динитрита (LI) [148]. Перфторизобутилен присоединяет также окись гексафтордиметилазота [149, 150].

Схема 30

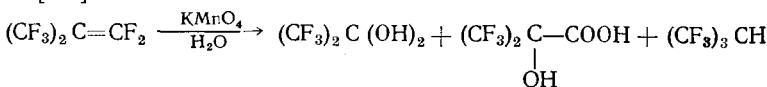


Фторалкилирование тетрагидрофурана с помощью ПФИБ происходит при инициировании перекисью бензоила (ПБ) [151]. При нагревании ПФИБ внедряется также по связям C—H изобутилена, толуола [152] и диметилового эфира [153].



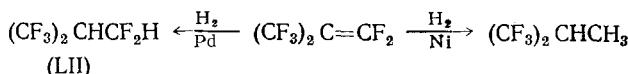
V. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ

Перфторизобутилен легко окисляется перманганатом калия в воде [10]. Эта реакция является удобным лабораторным методом получения гексафторацетона [154]. Среди ее побочных продуктов идентифицированы α -оксигексафторизомасляная кислота [155] и моногидроперфторизобутан [10].



Образование гексафторацетона установлено также при реакции ПФИБ с нитритом натрия в диметилформамиде [61] и с перекисью водорода в водной щелочи [35]. Взаимодействие ПФИБ с окисью фтора дает α -окись ПФИБ [38].

Гидрирование ПФИБ в присутствии Pd-катализатора приводит к дигидроперфторизобутану (LII) в качестве единственного продукта [56]. При использовании никеля главным продуктом гидрирования является 1,1,1-трифтор-2-трифторметилпропан [157].



Следы дигидроперфторизобутана обнаружены в продуктах реакции ПФИБ с эфиром Ганча [23].

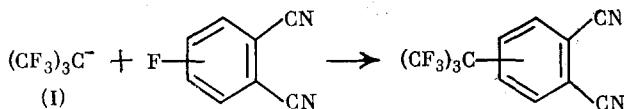
Показано, что ПФИБ не образует гомополимеров при радикальном инициировании и γ -облучении. Однако отмечено образование сополимеров с некоторыми акрилатами при инициировании перекисью ацетила [158, 159]. В сополимер с тетрафторэтиленом, полученный при γ -облучении, включается 4% ПФИБ [160]. Об изучении кинетики сополимеризации ПФИБ с тетрафторэтиленом см. [161, 162].

VI. РЕАКЦИИ ПЕРФТОР-*трем*-БУТИЛ-АНИОНА

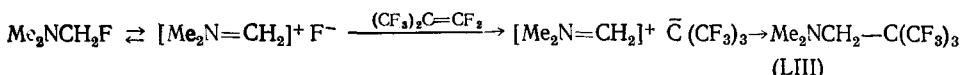
Изучение методов получения и реакций перфтор-*трет*-бутил-аниона (I) связано с возможностью синтеза разнообразных соединений, содержащих группу $(CF_3)_3C$, и их практического использования. Настоящая глава включает литературу по химии этого аниона, не вошедшей в специально посвященный ему обзор [7], опубликованный в 1976 г.⁷ Следует отметить, что химия этого аниона отличается от химии первичных и вторичных фторкарбанионов не только разнообразием, но и определенными особенностями, связанными с его повышенной стабильностью. Анион (I) является значительно более эффективной уходящей группировкой, чем, например, перфторизопропил-анион. В соответствии с этим находится легкость декарбоксилирования $(CF_3)_3C-COOH$ по сравнению с $(CF_3)_2CF-COOH$ [163], а также неустойчивость перфтор-*трет*-бутилкарбинолов в щелочных средах [164].

По тем же причинам некоторые реакции, известные для первичных и вторичных фторкарбанионов, с анионом (I) осуществить не удается, так как в присутствии аниона F^- эти реакции обратимы, причем равновесие сдвинуто в сторону исходных соединений. Сюда относится взаимодействие аниона (I) с хлористым бензоилом [164, 165] и диметиламинотрифторсульфуром [166]. Кроме того, вследствие обратимого характера димеризация ПФИБ редко сопровождает его реакции, инициируемые анионом F^- [7]. Примечательно, что псевдогалоидный характер перфтор-*трет*-бутильной группы позволяет использовать соединения типа $(CF_3)_3C-X$ ($X=Br, PhS$ и т. п.) в качестве электрофильных реагентов для бромирования, сульфенилирования и других подобных реакций с участием фторкарбанионов. Существенно также, что анион (I) в растворах находится в равновесии со свободным ПФИБ, поэтому анионоидные интермедиаты, образующиеся при реакциях аниона (I), часто вступают во взаимодействие с ПФИБ.

Осуществлено алкилирование аниона (I) действием $I(CH_2)_nI$ ($n=1$ [104], $n=3, 4$ [167]), $CICH_2SCH_3$ [91], $(CICH_2)_2O$ и $(CICH_2)_2N$ [168]. Из аниона (I) и α -хлортетрагидрофурана получено соответствующее перфтор-*трет*-бутильное производное [169]. Описан синтез перфтор-*трет*-бутилфталонитрилов, которые использованы для получения фталоцианинов [170].

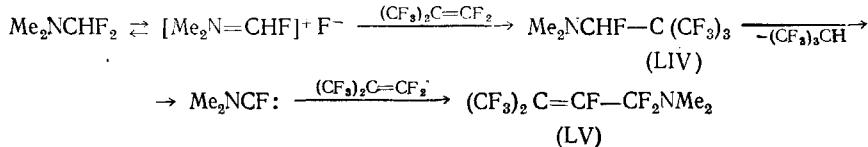


Взаимодействие ПФИБ с фторトリметиламином приводит к третичному амину (LIII) [71]. Вероятно, и в этом случае образуется анион (I), причем источником фторид-иона является сам фторトリметиламин.

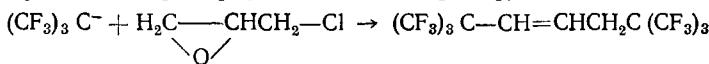


Своеобразно реагирует ПФИБ с α, α -дифтортриметиламином. При этом фторамин обратимо присоединяется к фторолефину и образуется соединение (LIV); при нагревании оно распадается на моногидроперфторизобутан и диметиламинофторкарбен, который присоединяется к ПФИБ образуя амин (LV) [172].

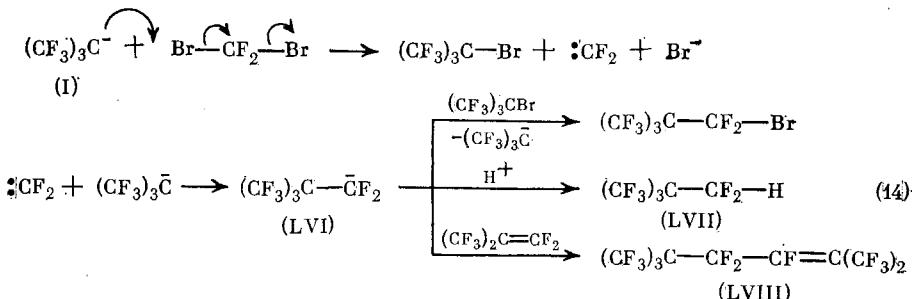
⁷ В этой главе, за исключением случаев, оговариваемых специально, рассматриваются реакции аниона (I), генерируемого присоединением фторидов щелочных металлов к ПФИБ.



При взаимодействии аниона (I) с эпихлоргидрином наряду с раскрытием окисного кольца и дегидратацией происходит замещение хлора на группу $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ [173] (механизм см. [174]).



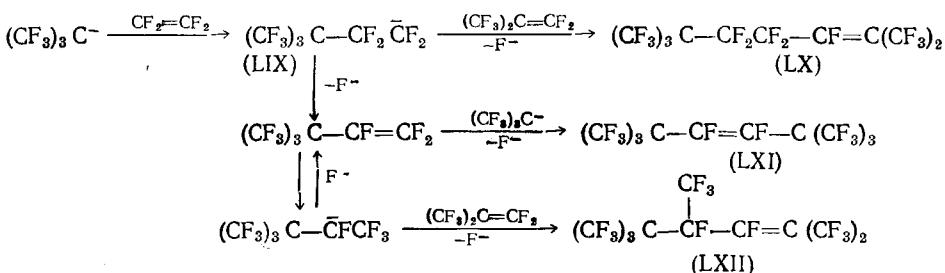
Замена брома на перфтор-*трет*-бутильную группу имеет место при реакции аниона (I) с CF_2Br_2 [175]. Однако в этом случае в отличие от обычного алкилирования аниона (I), при котором происходит нуклеофильное замещение атома галогена, взаимодействие осуществляется по совершенно иному механизму. Первоначально анион (I) бромируется при действии CF_2Br_2 , что сопровождается генерированием дифторкарбена, к которому далее сопряженно присоединяются анион (I) и бром, давая перфторнеопентилбромид. В качестве побочных продуктов идентифицированы гидрид (LVII) и олефин (LVIII), чем подтверждается образование карбанионного интермедиата (LVI).



Через промежуточное образование дифторкарбена осуществляется также реакция аниона (I) с хлордифторметаном, приводящая к соединениям (LVII) и (LVIII) [175]. Замена брома на группу $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ при действии аниона (I) на $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ осуществляется также по механизму отщепления-присоединения (см. уравнение (15)).

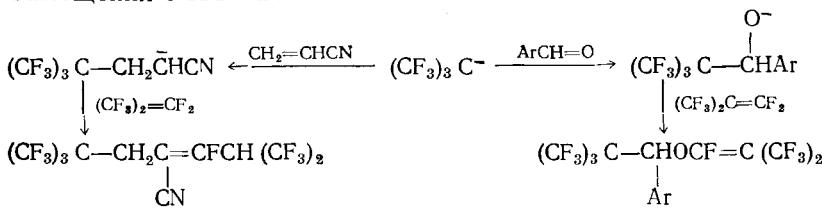
Основные продукты реакции аниона (I) с тетрафторэтиленом являются олефин (LX); наряду с ним образуются изомеры (LXI) и (LXII) (схема 31) [176]. Характерно, что промежуточный карбанион (LIX) способен вовлекаться в реакцию со второй молекулой ПФИБ предпочтительно по сравнению с обычным путем стабилизации — β -элиминированием аниона F^- .

Схема 31

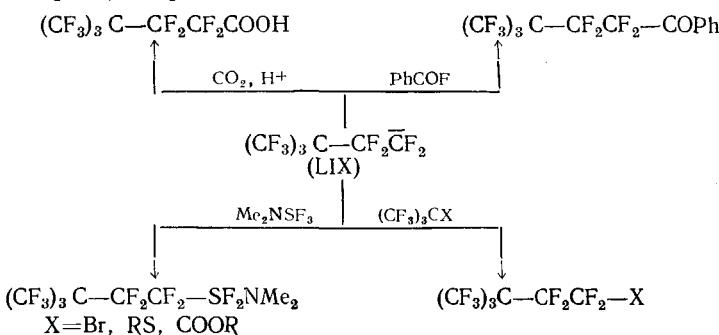


C-Анионы [177] или O-анионы [125], генерируемые путем присоединения $(\text{CF}_3)_3\text{C}^-$ к акрилонитрилу или ароматическим альдегидам

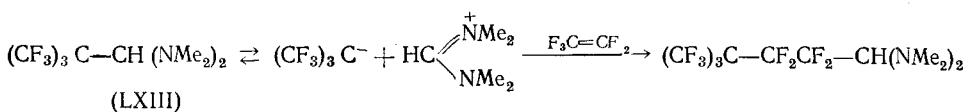
соответственно, также способны к дальнейшим реакциям винильного замещения с ПФИБ.



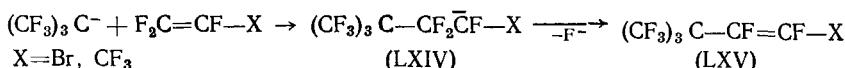
Реакции сопряженного присоединения аниона (I) к тетрафторэтилену, к которым относится образование олефина (LX), носят достаточно общий характер. Так, промежуточный карбанион (LIX) присоединяется по карбонильной группе CO_2 , замещает фтор во фтористом бензоиле или в Me_2NSF_3 [178]. Удалось также осуществить бромирование, сульфенилирование и алcoxикарбонилирование аниона (LIX) при конденсации ПФИБ с тетрафторэтиленом в присутствии CsF и соединений вида $(\text{CF}_3)_3\text{CX}$ [178, 179]



Особенностью последних реакций является то, что анион (I), участвующий в начальной стадии — генерировании интермедиата (LIX), высвобождается на завершающей стадии и в реакции не расходуется. Таким образом, фактически весь процесс представляет собой внедрение тетрафторэтилена по связям C—C, C—Br или C—S при катализе анионом (I). Анион (I) катализирует также обмен хлора на фтор в вицинальном хлорсульфиде $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{SPh})-\text{CF}_2\text{Cl}$ при взаимодействии его с CsF [179]. Тетрафторэтилен внедряется и по связи C—C геминального диамина (LXIII), причем в этом случае добавление аниона (I) не требуется, так как исходный диамин способен диссоциировать на анион (I) и соответствующий иммониевый катион [178].

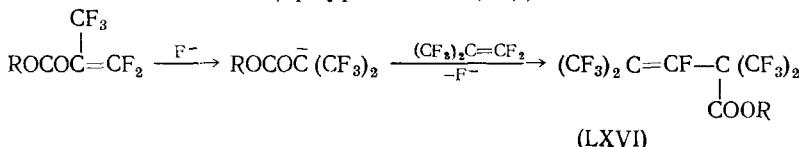


Взаимодействие аниона (I) с бромтрифторметилом [107] или гексафторметилом [180] приводит лишь к продуктам винильного замещения (LXV). Промежуточный фторкарбанион (LXIV) менее реакционноспособен, чем фторкарбанион (LIX), и стабилизируется только за счет β -эlimинирования аниона F^- .



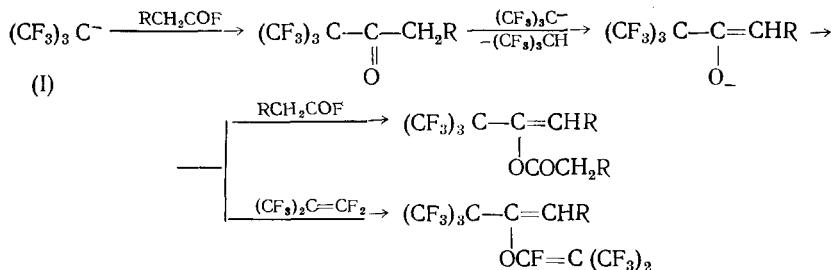
Интересно отметить, что в условиях термодинамического контроля образуется не олефин (LXV), $\text{X}=\text{CF}_3$, а его изомер — олефин $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ за счет взаимодействия ПФИБ с перфторизопропил-анионом [181]. В то же время при конденсации ПФИБ с перфторазапропеном при катализе CsF независимо от условий образуется только $(\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{CF}=\text{NCF}_3$ [182, 183].

Взаимодействие ПФИБ с эфирами перфторметакриловой кислоты в присутствии CsF приводит к ненасыщенным эфирам (LXVI) [107]. В данном случае реакцию ведет не анион (I), а С-анион эфира гексафторизомасляной кислоты, по-видимому, вследствие большей легкости образования последнего (ср. уравнение (10)).



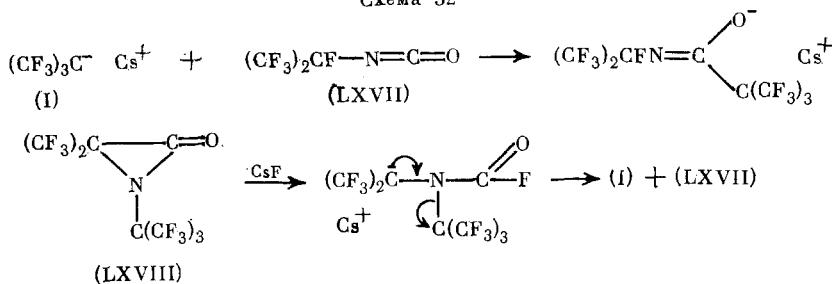
Взаимодействие аниона (I) с галогенангидридами карбоновых кислот в общем случае обратимо, поскольку образующиеся карбонильные соединения в присутствии аниона F⁻ способны распадаться с образованием исходного аниона (I) [165]. При этом положение равновесия определяется электрофильтностью карбонильного атома углерода в продуктах реакции. Так, анион (I) в мягких условиях ацилируется производными угольной кислоты [165, 184, 185]. Однако получить фенилперфтор-*трет*-бутилкетон в обычных условиях генерирования аниона (I) не удается; в этом случае равновесие реакции полностью сдвинуто в сторону исходных соединений [165]. Бензоилирование аниона (I) удалось осуществить лишь при использовании гексаметилгидуанидия в качестве противоиона [22].

При ацилировании аниона (I) галогенангидридами алифатических карбоновых кислот, содержащих α-атом водорода, равновесие смещается в сторону продуктов реакции, так как промежуточные алкилперфтор-*трет*-бутилкетоны при действии аниона (I) дают соответствующие енояляты, которые далее превращаются в О-ацильные и О-перфторизобутинильные производные [21, 186].



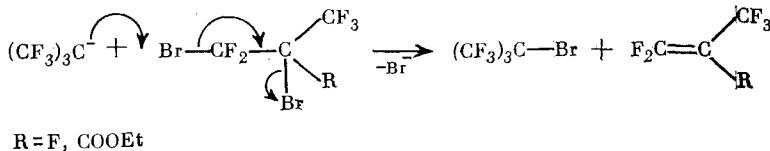
Присоединение аниона (I) по карбонильной группе перфторизопропилюцианата по схеме 32 приводит к стабильному аддукту перфторпиваюлиминия с CsF. Примечательно, что тот же аддукт образуется при действии CsF на α-лактам (LXVIII). Движущей силой последней реакции является легкость миграции перфтор-*трет*-бутил-аниона от атома азота к атому углерода [187].

Схема 32



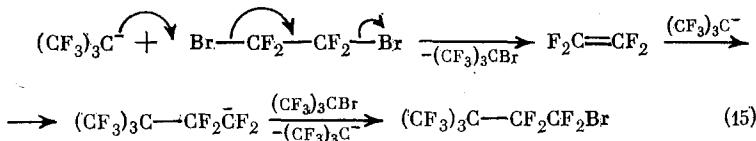
Анион (I) бромируется при действии элементарного брома [188]. Более интересно, что (CF₃)₃C—Br образуется и в реакциях аниона (I) с некоторыми соединениями, содержащими связь C—Br. К их числу

относятся упоминавшиеся выше гем-дибромполифторалканы. Бромирование аниона (I) имеет место также при взаимодействии его с вицинальными дигалогенполифторалканами [107]. Образующиеся наряду с $(CF_3)_3CBr$ олефины вступают в дальнейшую конденсацию с ПФИБ при катализе анионом F^- .

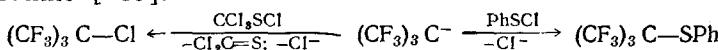


В отличие от этих реакций, где анион (I) выступает как дебромирующий агент, взаимодействие его с $CF_2BrCHFBr$ приводит к дегидробромированию последнего [107].

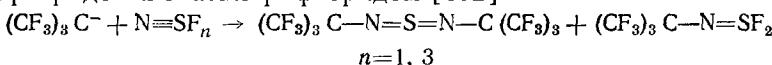
Особый случай представляет реакция аниона (I) с дибромтетрафторэтаном [107]. При этом в результате дебромирования *виц*-дибромида анионом (I) образуются перфтор-*трет*-бутилбромид и тетрафторэтилен, которые далее реагируют по схеме сопряженного нуклеофильного присоединения.



Анион (I) гладко сульфенилируется этан-, арен- [189—191] и диалкиламиносульфенхлоридами [189]. Реакция представляет собой удобный метод синтеза перфторалкилсульфидов и перфторалкансульфамидов. В то же время взаимодействие аниона (I) с сульфенхлоридами, несущими электроноакцепторные заместители, приводит лишь к его хлорированию [189].



Аналогично ароматическим сульфенхлоридам реагируют с анионом (I) арилселенилхлориды [191]. Перфторалкилирование по атому азота с помощью аниона (I) удалось осуществить при его реакции с тиазилфторидом и тиазилтрифторидом [192]



В качестве нитрозирующего агента для аниона (I) предложен CF_3COONO [193].

Таким образом, из рассмотренных данных следует, что реакции аниона (I) представляют достаточно общий метод синтеза соединений с группой $(CF_3)_3C$. Некоторые соединения такого типа предложено использовать в качестве газопереносящих сред [167, 194, 195] и мономеров для получения термостойких силиконовых эластомеров [196, 197]. На основе реакции аниона (I) с CF_2Br_2 синтезированы соединения, содержащие группу $(CF_3)_3C-CF_2$ [175]. В свою очередь реакции сопряженного присоединения аниона (I) к тетрафторэтилену открыли путь к синтезу следующих гомологов — соединений с группой $(CF_3)_3C-CF_2CF_2$. Интерес к этим реакциям вызван тем, что они представляют собой метод функционализации фторолефинов с одновременным удлинением их углеродной цепи [178].

* * *

Приведенный в настоящем обзоре материал свидетельствует о том, что по своему значению для химии фторорганических соединений перфторизобутилен вполне сопоставим с такими важнейшими фторолефи-

нами, как тетрафторэтилен и гексафторпропилен. В то время как последние имеют важное промышленное значение и являются объектами многотоннажных производств, ПФИБ, несмотря на связанные с его высокой токсичностью ограничения, находит широкое применение в лабораторном синтезе для получения функциональных фтороганических соединений многих типов. К числу важнейших из них относятся гексафторацетон [198], производные α -гидрогексафторизомасляной и перфторметакриловой кислот [33], бис(трифторметил)кетен [32], его имины [72], ацетали [199] и аминали [79], аллены [103], а также различные гетероциклические соединения с гем-трифторметильными группами.

Вместе с тем ПФИБ оказался удобным модельным соединением для решения различных проблем, связанных с нуклеофильными реакциями фторолефинов, таких, как соотношение процессов присоединения, винильного и аллильного замещения, применение нуклеофильного катализа в реакциях присоединения и циклоприсоединения и т. п. Таким образом, развитие химии ПФИБ наряду с чисто практическими результатами во многом определило общие успехи в исследовании фторсодержащих соединений различных классов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков В. П., Губанов В. А. Ж. структ. химии, 1975, т. 16, с. 321.
2. Жуков В. П., Губанов В. А. Там же, 1977, т. 18, с. 769.
3. Фокин А. В., Ландау М. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1749.
4. Лурье Э. П., Гальперн Е. Г., Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М., Мысов Е. И. Там же, 1980, с. 619.
5. Чамберс Р. Д., Моббс Р. Г. В кн.: Успехи химии фтора, т. 3—4. Л.: Химия, 1970, с. 255.
6. Кнуниянц И. Л., Полищук В. Р. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1139.
7. Дяткин Б. Л., Делягина Н. И., Стерлинг С. Р. Там же, 1976, т. 45, с. 1205.
8. Рохлин Е. М., Гамбарян Н. П. Арм. хим. ж., 1980, т. 33, с. 551.
9. Корбакова А. И., Макулова И. Д., Марченко Е. Н., Никитенко Т. К. Токсикология фтороганических соединений и гигиена труда в их производстве. М.: Медицина, 1975, с. 65.
10. Brice T. J., LaZerte J. D., Hals L. J., Pearlson W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2698.
11. Кнуниянц И. Л., Рожков И. Н., Степанов А. А., Антипин М. Ю., Краверс М. А., Стручков Ю. Т. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 1128.
12. Morse A. T., Ayscough P. B., Leitch L. C. Canad. J. Chem., 1955, v. 33, p. 453.
13. Atkinson B., Atkinson V. A. J. Chem. Soc., 1957, p. 2086.
14. Young J. A., Reed T. M. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1682.
15. Синтезы фтороганических соединений/Под ред. И. Л. Кнуниянца, Г. Г. Якобсона. М.: Химия, 1973, с. 16.
16. Dresden R. D., Mao T. J., Young J. A. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 698.
17. Batey W., Trenwith A. B. J. Chem. Soc., 1961, p. 1388.
18. Kuroda T., Furukawa Y., Matsuo I. Яп. пат. 78 73504 (1978); С. А. 1979, v. 90, 54449.
19. Политанский С. Ф. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, т. 24, с. 529.
20. Haszeldine R. N., Steele B. R. J. Chem. Soc., 1955, p. 3005.
21. Делягина Н. И., Игумнов С. М., Снегирев В. Ф., Кнуниянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2238.
22. Игумнов С. М., Дис. на соискание уч. ст., канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983.
23. Кнуниянц И. Л., Красуская М. П., Гамбарян Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 723.
24. Кнуниянц И. Л., Кочарян С. Т., Чебурков Ю. А., Баргамова М. Д., Рохлин Е. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 827.
25. Тюленева В. В., Розов Л. А., Зейфман Ю. В., Кнуниянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1136.
26. Зейфман Ю. В., Панцева Л. Т., Кнуниянц И. Л. Там же, 1978, с. 946.
27. Фокин А. В., Коломиец А. Ф. Там же, 1982, с. 1820.
28. Зейфман Ю. В., Панцева Л. Т., Кадыров А. А., Рохлин Е. М., Кнуниянц И. Л. Там же, в печати.
29. Постовой С. А., Зейфман Ю. В., Кнуниянц И. Л. Там же, 1982, с. 2826.
30. Синтезы фтороганических соединений/Под ред. И. Л. Кнуниянца, Г. Г. Якобсона. М.: Химия, 1973, с. 44.
31. England D. C., Krespan C. G. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5582.
32. Cheburkov Yu. A., Knunyants I. L. In: Fluorine Chem. Rev., v. 1/Ed. by P. Tarrant. New York: Dekker, 1967, p. 107.
33. Рохлин Е. М., Абдуганиев Е. Г., Утебаев У. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1177.
34. Кочарян С. Т., Рохлин Е. М., Кнуниянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1847.

35. Кнунянц И. Л., Шокина В. В., Галахов И. В. Химия гетероцикл. соед., 1966, с. 873.
36. Pavlik F. J., Toren P. E. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 2054.
37. Pavlik F. J. Пат. США 4010212 (1977); С. А., 1977, в. 86, 189226.
38. Dale J. W. Пат. США 3622601 (1971); С. А., 1972, в. 76, 59428.
39. Hill J. T. J. Fluor. Chem., 1977, в. 9, р. 97.
40. Koshar R. J., Simmonds Th. C., Hoffman F. W. J. Amer. Chem. Soc., 1957, в. 79, р. 1741.
41. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Дяткин Б. Л. Изв. АН СССР. ОХН, 1956, с. 1353.
42. Sletkina L. S., Rogovin Z. A. Cellul. Chem. Technol. (Jassy), 1967, в. 1, р. 641; С. А., 1968, в. 68, 88320.
43. Treat T. A. Пат. США 983009 (1979); С. А., 1979, в. 91, 123391.
44. Елеев А. Ф., Сокольский Г. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 397.
45. Снегирев В. Ф., Гервиц Л. Л., Макаров К. Н., Кнунянц И. Л. Там же, 1981, с. 2641.
46. Беккер Р. А., Меликян Г. Г., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2370.
47. Krespan C. G. Tetrahedron, 1967, в. 23, р. 4243.
48. Андреев В. Г., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 1386.
49. Елеев А. Ф., Сокольский Г. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1383.
50. Игумнов С. М., Делягина Н. И., Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л. Там же, в печати.
51. Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л. Там же, 1958, с. 648.
52. Исаев В. Л., Измайлова В. М., Залманский А. А., Листов А. А., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, с. 353.
53. Крюков Л. Н., Витковский В. С., Крюкова Л. Ю., Исаев В. Л., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. Там же, 1978, т. 23, с. 115.
54. Ishikawa N., Harada H. Nippon Kagaku Kaishi, 1975, р. 311; С. А., 1978, в. 78, 197407.
55. Елеев А. Ф., Сокольский Г. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2360.
56. Harada H., Mizutaki S., Hayashi S., Ishikawa N. J. Fluor. Chem., 1978, в. 12, р. 211.
57. Чубруков Ю. А., Мухамадалиев Н., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 1476.
58. Кнунянц И. Л., Ланцева Л. Т., Лурье Э. П., Зейфман Ю. В. Там же, 1977, с. 231.
59. Каиров А. А., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Там же, 1982, с. 2344.
60. Самойлова З. Е. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВНИХФИ им. Орджоникидзе, 1969.
61. Чубруков Ю. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 829.
62. Беккер Р. А., Попкова В. Я. Там же, 1982, с. 1123.
63. Андреев В. Г., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2419.
64. Стерлин С. Р., Измайлова В. М., Исаев В. Л., Шаль А. А., Стерлин Р. Н., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 710.
65. Самусенко Ю. В., Александров А. М., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 626.
66. Стерлин С. Р., Журавкова Л. Г., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2517.
67. Krespan C. G., England D. C. J. Org. Chem., 1968, в. 33, р. 1850.
68. England D. C., Raasch M. S., Sheppard W. A. Пат. США 3694460; С. А., 1973, в. 78, 16161.
69. Kitazume T., Sasaki S., Ishikawa N. J. Fluor. Chem., 1978, в. 12, р. 193.
70. Стерлин С. Р., Журавкова Л. Г., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2517.
71. Yoneya Y., Tomihashi K., Nakagawa S. Яп. пат. 7516768 (1975); С. А., 1976, в. 84, 4446.
72. Гамбарян Н. П. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1251.
73. Шапиро А. Б., Дельцовна Д. П., Кокорин А. И., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 413.
74. Ishikawa N., Nagashima A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, в. 49, р. 1085.
75. Nakai T., Hasan M., Ishikawa N. Ibid., 1977, в. 50, р. 3014.
76. Костяновский Р. Г., Быстров В. М., Самойлова З. Е., Червич И. И. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, с. 137.
77. Kostyanovsky R. G., Samoilova Z. E., Tchervin I. I. Tetrahedron Letters, 1968, р. 3025.
78. Костяновский Р. Г., Самойлова З. Е., Зарипова М., Плешкова А. П. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 1100.
79. Зейфман Ю. В., Тюленева В. В., Кнунянц И. Л. Там же, 1971, т. 201, с. 1359.
80. Костяновский Р. Г., Самойлова З. Е., Червич И. И. Там же, 1969, т. 186, с. 835.
81. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Фросин В. Н. Там же, 1959, т. 127, с. 337.
82. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Прошин Н. А. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 1725.
83. Плетнев С. И., Баргамова М. Д., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1982, т. 27, с. 100.

84. Костяновский Р. Г., Захаров К. С., Зарипова М., Рудченко В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 875.
85. Зейфман Ю. В., Тюленева В. В., Плешкова А. П., Костяновский Р. Г., Кнунянц И. Л. Там же, 1975, с. 2732.
86. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г. Докл. АН СССР, 1960, т. 131, с. 1338.
87. Зейфман Ю. В., Дельцова Д. П., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 591.
88. Зейфман Ю. В., Коштоян С. О., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 93.
89. Зейфман Ю. В., Рохлин Е. М., Утебаев У., Кнунянц И. Л. Там же, 1976, т. 226, с. 1337.
90. Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М., Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, с. 749.
91. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т. Там же, 1983, с. 2151.
92. Дяткин Б. Л., Стерлин С. Р., Журавкова Л. Г., Мартынов Б. И., Кнунянц И. Л. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1786.
93. Кнунянц И. Л., Первова Е. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 71.
94. Middleton W. J. Пат. США 3678117 (1972); С. А., 1972, в. 77, 101125.
95. Middleton W. J. Пат. США 3751485 (1973); С. А., 1973, в. 79, 91770.
96. Захаркин Л. И., Лебедев В. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 190.
97. Захаркин Л. И., Лебедев В. Н. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 558.
98. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Дяткин Б. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, с. 221.
99. Кнунянц И. Л., Чебурков Ю. А., Баргамова М. Д. Там же, 1966, с. 1048.
100. Розов Л. А., Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1976, с. 2750.
101. Розов Л. А., Мирзабекянц Н. С., Зейфман Ю. В., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1974, с. 1355.
102. Стерлин С. Р., Журавкова Л. Г., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Там же, 1969, с. 1396.
103. Knunyants I. L., Rozov L. A., Zeifman Yu. V., Cheburkov Yu. A. J. Fluor. Chem., 1977, v. 10, p. 351.
104. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Постовой С. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1661.
105. Постовой С. А., Зейфман Ю. В. Там же, 1982, с. 209.
106. Игумнов С. М., Делягинна Н. И., Кнунянц И. Л. Там же, 1981, с. 2339.
107. Постовой С. А., Ланцева Л. Т., Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л. Там же, 1982, с. 2531.
108. Dyatkin B. L., Delyagina N. I., Mysov E. I., Knunyants I. L. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 4031.
109. Делягинна Н. И., Мысов Е. И., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 836.
110. Коштоян С. О., Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л. Там же, 1969, т. 185, с. 837.
111. Дельцова Д. П., Коштоян С. О., Зейфман Ю. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2140.
112. Кнунянц И. Л., Тер-Габриэлян Е. Г., Зейфман Ю. В., Сафонова З. В., Гамбарян Н. П., Мысов Е. И., Луценко А. И., Петровский П. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 1344.
113. Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 383.
114. Тюленева В. В., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 3.
115. Степанов А. А., Рожков И. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 106.
116. Кнунянц И. Л., Первова Е. Я., Тюленева В. В. Там же, 1959, т. 129, с. 576.
117. Кнунянц И. Л., Тюленева В. В., Первова Е. Я., Стерлин Р. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1964, с. 1797.
118. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Волковицкий В. Н., Плотников В. Ф., Галахов И. В., Рагулин Л. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 598.
119. Червин И. И., Исобаев М. Д., Эльнатанов Ю. И., Шихалиев Ш. М., Быстров Л. В., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1769.
120. Степанов А. А., Беккер Г. Я., Курбакова А. П., Лейтес Л. А., Рожков И. Н. Там же, 1981, с. 2746.
121. Smart B. E. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2027.
122. Smart B. E. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 929.
123. Делягинна Н. И., Первова Е. Я., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 93.
124. Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 346.
125. Зейфман Ю. В., Симонян Л. А., Сафонова З. В., Гамбарян Н. П. Там же, 1981, с. 1367.
126. Самойлова З. Е., Зейфман Ю. В., Костяновский Р. Г. Там же, 1968, с. 2621.
127. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Фросин В. Н., Сизов Ю. А. Авт. свид. СССР 187027 (1965); Бюл. изобр., 1966, № 20, с. 38.
128. Кнунянц И. Л., Быховская Э. Г., Фросин В. Н., Галахов И. В., Рагулин Л. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, с. 356.
129. Shashoua V. E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 3156.
130. Лейси Н. В кн.: Химия алканов/Под ред. С. Патая. Л.: Химия, 1969, с. 724.
131. Patai S., Rappoport Z. J. Chem. Soc., 1962, p. 377.
132. Shorza R. J. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 2960.

133. Zubovics Z., Ishikawa N. J. Fluor. Chem., 1976, v. 8, p. 43.
 134. Зейфман Ю. В., Тер-Габриэлян Е. Г., Симонян Л. А., Гамбарян Н. П., Кнуянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1813.
 135. Зейфман Ю. В., Тер-Габриэлян Е. Г., Дельцова Д. П., Гамбарян П. Н. Там же, 1979, с. 396.
 136. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Делягина Н. И., Кнуянц И. Л., Кристаллография, 1983, т. 28, с. 280.
 137. Lacher J. R., Kianpour A., Park J. D. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, с. 584.
 138. Беленький Г. Г., Герман Л. С., Кнуянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 379.
 139. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Кузнецова Л. Д. Там же, 1982, с. 1839.
 140. Кнуянц И. Л., Шокина В. В., Кулешова Н. Д. Там же, 1960, с. 1693.
 141. Aldrich P. E., Howard E. G., Linn W. J., Middleton W. J., Sharkey W. H. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 184.
 142. Беленький Г. Г., Копаевич Ю. Л., Герман Л. С., Кнуянц И. Л. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 603.
 143. Беленький Г. Г., Герман Л. С., Кнуянц И. Л., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1183.
 144. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, с. 1920.
 145. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С., Мысов Е. И. Там же, 1981, с. 2098.
 146. Виноградов А. С., Гонтарь А. Ф., Кнуянц И. Л. Там же, 1980, с. 1453.
 147. Белавенец М. А., Михеев Л. Л., Павлов В. М., Сокольский Г. А., Кнуянц И. Л. Там же, 1972, с. 2510.
 148. Фокин А. В., Рапкин А. И., Комаров В. А. Там же, 1982, с. 1785.
 149. Макаров С. П., Энглин М. А., Мельникова А. В. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, с. 538.
 150. Мельникова А. В., Баранаев М. К., Макаров С. П., Энглин М. А. Там же, 1970, т. 40, с. 382.
 151. Аброскина Т. Н., Сорокин А. Д., Кудрявцев Р. В., Чебурков Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1823.
 152. Кнуянц И. Л., Первова Е. Я. Там же, 1966, с. 1674.
 153. Кнуянц И. Л., Стерлин Р. Н., Фросин В. Н., Измайлова В. М., Борисова Г. Н., Феоктистова И. Н. Авт. свид. СССР. 311892 (1968); Бюл. изобр., 1971, № 25, с. 94.
 154. Синтезы фторорганических соединений/Под ред. И. Л. Кнуянца, Г. Г. Якобсона. М.: Химия, 1973, с. 35.
 155. Кнуянц И. Л., Рохлин Е. М., Гамбарян Н. П., Чебурков Ю. А., Чэн Цин-юнь. Хим. наука и пром-сть, 1959, т. 4, с. 802.
 156. Кнуянц И. Л., Мысов Е. И., Красуская М. П. Изв. АН СССР. ОХН, 1958, с. 906.
 157. Кнуянц И. Л., Красуская М. П., Мысов Е. И. Там же, 1960, с. 1412.
 158. Adams R. M., Bovey F. A. J. Polym. Sci., 1952, v. 9, 481.
 159. Волкова Е. В., Зимаков П. В., Фокин А. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 1057.
 160. Dixon G. D., Feast W. J., Knight G. J., Mobbs R. H., Musgrave W. K. R., Wright W. W. Еurop. Polym. J., 1969, v. 5, p. 295.
 161. Исамухамедов С. И., Гафуров А. Х., Юльчибаев А. А., Усманов Х. У. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, с. 1678.
 162. Гафуров А. Х., Исамухамедов С. И., Юльчибаев А. А., Усманов Х. У. Узб. хим. ж., 1978, № 3, с. 25.
 163. Graham D. P., McCormack W. B. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 958.
 164. Делягина Н. И., Дяткин Б. Л., Кнуянц И. Л. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 935.
 165. Кнуянц И. Л., Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 117.
 166. Радченко О. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1982.
 167. Sherer K. V. Пат. США 4173654 (1979), С. А., 1980, v. 92, 58210.
 168. Макаров К. Н., Аброскина Т. Н., Чебурков Ю. А., Кнуянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 940.
 169. Ягупольский Л. М., Вечирко Е. П., Кондратенко Н. В., Лиепиньш Э. Э., Шпарер Е. Г., Жук Р. А. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 186.
 170. Оксенгендлер И. Г., Кондратенко Н. В., Лукъянец Е. А., Ягупольский Л. М. Там же, 1977, т. 13, с. 2234.
 171. Кнуянц И. Л., Делягина Н. И., Игумнов С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 857.
 172. Кнуянц И. Л., Делягина Н. И., Игумнов С. М. Там же, 1981, с. 860.
 173. Gervits L. L., Makarov K. N., Cheburkov Yu. A., Knunyants I. L. J. Fluor. Chem., 1977, v. 9, p. 45.
 174. Гервиц Л. Л., Макаров К. Н., Кнуянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1085.
 175. Постовой С. А., Ланцева Л. Т., Зейфман Ю. В. Там же, 1982, с. 210.
 176. Постовой С. А., Мысов Е. И., Зейфман Ю. В., Кнуянц И. Л. Там же, 1982, с. 1586.
 177. Делягина Н. И., Первова Е. Я., Кнуянц И. Л. Там же, 1972, с. 376.
 178. Зейфман Ю. В., Постовой С. А., Кнуянц И. Л. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 347.
 179. Постовой С. А., Зейфман Ю. В., Кнуянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 447.
 180. Scherer K. B., Terranova T. F. J. Fluor. Chem., 1979, v. 13, p. 89.

181. Young J. A., Bennett M. H. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 4055.
182. Гонтарь А. Ф., Быховская Э. Г., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 212.
183. Виноградов А. С., Гонтарь А. Ф., Кнунянц И. Л. Там же, 1980, с. 1683.
184. Fawcett F. S. Пат. США 3113967 (1963); С. А., 1964, в. 60, 5339.
185. Гонтарь А. Ф., Быховская Э. Г., Виноградов А. С., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2632.
186. Кнунянц И. Л., Исаумнов С. М. Там же, 1982, с. 204.
187. Дельцова Д. П., Сафонова З. В., Гамбaryan Н. П., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 856.
188. Bürger H., Pawelke G. Spectrochim. Acta, 1979, v. 35A, p. 559.
189. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2640.
190. Кондратенко Н. В., Попов В. И., Юрченко Л. Г., Коломейцев А. А., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1914.
191. Кондратенко Н. В., Попов В. И., Коломейцев А. А., Саенко Е. П., Преждо В. В., Луцкий А. Е. Ягупольский Л. М. Там же, 1980, т. 16, с. 1215.
192. Waterfeld A., Bludssus W., Mews R., Glemser O. Z. anorg. allgem. Chem., 1980, B. 464, S. 268.
193. Исаев В. Л., Малькевич Л. Ю., Трусканова Т. Д., Стерлин Р. Н., Кнунянц И. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, с. 233.
194. Макаров К. Н., Мирзабекянц Н. С., Снегирев В. Ф., Мельниченко Б. А., Прокудин И. П., Максимов Б. Н., Яхлакова О. М., Кнунянц И. Л. В сб.: Перфторированные углероды в биологии и медицине/Под ред. Ф. Ф. Белоярцева. Пущино, 1980, с. 21.
195. Lagow R. J., Shimp L. A., Clark L. C. Пат. США 4110474 (1978); С. А., 1979, в. 90, 92437.
196. Южелевский Ю. А., Федосеева Н. Н., Каган Е. Г., Милешкевич В. П., Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л., Делягина Н. И. Авт. свид. СССР 507599 (1975); Бюл. изобр., 1976, № 11, с. 78.
197. Южелевский Ю. А., Федосеева Н. Н., Кнунянц И. Л., Дяткин Б. Л., Делягина Н. И. Авт. свид. СССР 513997 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 18, с. 77.
198. Gambaryan N. P., Rokhlin E. M., Zeifman Yu. V., Chen Ching-Yun, Knunyants I. L. Angew. Chem. Int. Ed., 1966, в. 5, р. 947.
199. Урушадзе М. В., Абдулганцев Е. Г., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1347.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР, Москва