

УДК 547.471

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М.

В обзоре обобщены результаты, полученные при изучении химических свойств фторорганических ненасыщенных соединений, содержащих группировки $C=C$, $C=O$, $C=N$, $C=C-S$, $C=C=O$, $C=C=N$ и др. Рассмотрены закономерности реакций фторолефинов и родственных соединений с нуклеофилами, а также методы получения и свойства фторкарбанионов (в том числе мезомерных). Демонстрируется электроноамфотерный характер связи $C=C$ во фторсодержащих ненасыщенных соединениях, обеспечивающий возможность взаимодействия с сильными электрофилами. Показаны синтетические возможности, открываемые этими реакциями. Обсуждается аналогия в химических свойствах полифторзамещенных карбонильных соединений, их производных, гетерокумуленов, нитро- и нитрозосоединений. Влияние атомов фтора проявляется в высокой электрофильтности этих соединений, а во многих случаях — и в особой устойчивости необычных структур, образующихся в результате их превращений.

Библиография — 180 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	885
II. Фторолефины и родственные соединения	888
III. Полифторкарбонильные соединения и их аналоги	900

I. ВВЕДЕНИЕ

Становление органической химии фтора как отдельной области науки датируется началом и серединой 40-х годов нашего века [2]. Развитие этой области первоначально было вызвано непосредственными потребностями практики (необходимостью создания материалов, устойчивых к действию гексафторида урана). С тех пор фторорганические соединения все шире используются в самых различных отраслях, так что «сейчас трудно назвать область техники, которая могла бы обойтись без материалов, содержащих фтор» [2].

Возможности применения соединений фтора обусловлены особенностями свойств этого элемента. Фтор — самый электроотрицательный элемент периодической системы. Энергия диссоциации его молекулы крайне мала (такая же, как у иода), а прочность связи со многими элементами, напротив, велика. Это приводит к тому, что со фтором реагирует большинство веществ, даже инертные газы.

Перфторуглеродные цепи исключительно стабильны термически и химически. Это связано с высокой прочностью связи углерод — фтор (в среднем около 110 ккал/моль), а также с очень благоприятным соотношением между длиной углерод-углеродной связи и размером атома фтора. Радиус Ван-дер-Ваальса для фтора меньше, чем длина связи

¹ Статья посвящена 80-летнему юбилею основателя советской школы химиков-фтороргаников академика И. Л. Кнунианца (ср. [1]).

С—С; поэтому накопление атомов фтора в перфторуглеродах не приводит к растягиванию и ослаблению этой связи (как в перхлоруглеродах); напротив, атомы фтора создают плотную оболочку, надежно защищающую углеродную цепь от внешних воздействий, и, в частности, делая ее устойчивой к окислению.

Все это привело к тому, что широкое распространение получили соединения самых разных классов, в которых все атомы водорода заменены на фтор. Создана фторорганическая химия, которая как бы повторяет органическую химию. Однако это повторение настолько своеобразно, а получаемые результаты порой настолько неожиданны, что они обогащают органическую химию и значительно расширяют ее теоретические представления.

С момента создания Института элементоорганических соединений Академии наук СССР (ИНЭОС) в 1954 г. в нем организуется лаборатория фторорганических соединений которую возглавляет Иван Людвигович Кнуниэнц. В настоящей статье предпринята попытка обобщить некоторые наиболее интересные и важные результаты, полученные сотрудниками этой лаборатории за треть века ее существования. Многие из этих результатов освещены в ряде обзорных работ [2—26]. При изложении материала мы, как правило, будем ссылаться на эти обзоры и лишь для новейших исследований — на оригинальные статьи.

Основное направление работ лаборатории — исследование реакционной способности различных кратных связей во фторорганических соединениях, таких, как фторолефины, в том числе функционально-замещенные (связь $C=C$), карбонильные соединения и их производные (связи $C=O$, $C=N$ и т. п.), нитро- и нитрозосоединения (группировки $\text{N}=\overset{\diagup}{\text{O}}$, $\text{N}=\overset{\diagdown}{\text{O}}$), кумулены и гетерокумулены (группировки $C=C=C$, $C=C=O$, $C=C=N$, $N=C=O$ и др.). Этим работам и будет в основном посвящен данный обзор.

Однако, помимо изучения кратных связей, в работах лаборатории важное место занимают и другие области фторорганической химии. Часто эти исследования генетически связаны с основным направлением. Так, обнаружены многочисленные реакции фторсодержащих ненасыщенных соединений, приводящие к образованию карбо- и гетероциклических систем, в том числе малых циклов. Изучение свойств этих циклических систем, часто необычных, представляет значительный интерес [2, 3, 13, 16, 27—31].

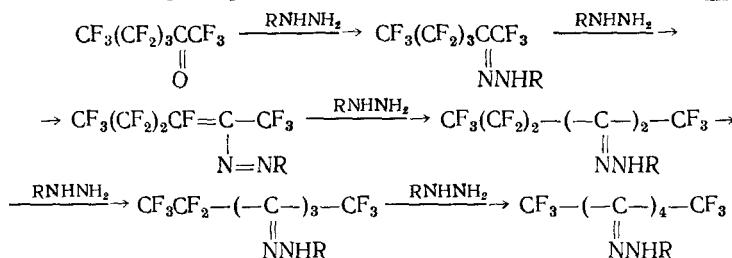
При различных реакциях фторолефинов и родственных соединений в присутствии аниона F^- промежуточно образуются фторкарбанионы, имеющие очень большое синтетическое значение² (см. ниже).

При исследовании реакционной способности фторкетонов были получены функциональные производные 2,2-дифенилгексафторпропана и арил- или алкил-бис(фторалкил)карбинолы. Эти типы соединений оказались объектами для двух больших циклов работ, связанных с разработкой методов получения мономеров для поликонденсационных полимеров, обладающих ценными свойствами [36, 37] и фторсодержащих α -окисей — промежуточных продуктов в ряде синтезов фторорганических веществ [2].

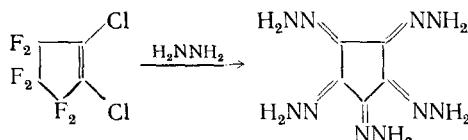
И. Л. Кнуниэнц ввел смелое представление об аналогии групп CF_2 и $\text{C}=O$ [5], которое оказалось плодотворным в синтетическом плане. В частности, в случае фторалкилазидов обнаружена перегруппировка, подобная перегруппировке Курциуса для ацилазидов [5]. Терминальный фторолефин, подобно кетену, способен к превращению типа реакции Виттига — Штаудингера [13]. Перфтормонокарбонильные соединения ведут себя подобно поликарбонильным, давая озазоны и полигид-

² Другое важное свойство аниона F^- — высокая основность — обнаружено И. Л. Кнуниэнцем с соавт. еще в середине 40-х годов [32]; это свойство теперь широко используется в синтетических целях [2, 33—35].

разоны [38, 39], например:

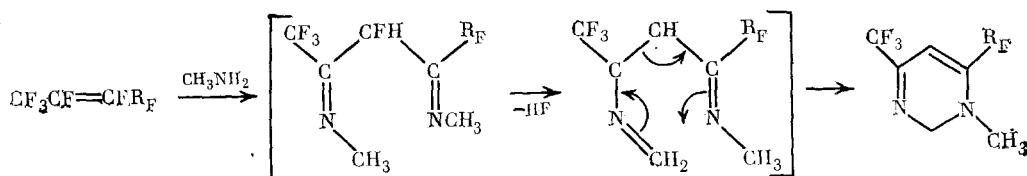


В алициклическом ряду удалось получить даже «пергидразоны» [39, 40], например:

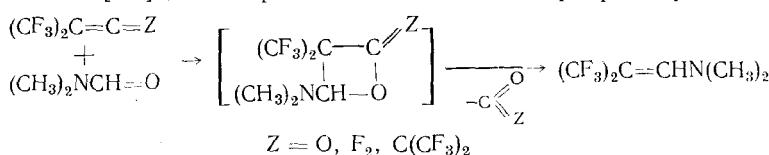


Эти интересные реакции демонстрируют возможность «оживления» первичных фторуглеродной цепи. Они основаны на способности гидразонов α -фторзамещенных карбонильных соединений дегидрофторироваться с образованием ненасыщенных азосоединений, которые и реагируют со следующим молем гидразина.

Подобное дегидрофторирование, по-видимому, возможно и в случае метилимина α -фторкетона. Именно этим объясняется неожиданный результат взаимодействия некоторых интернальных перфторолефинов с метиламином, приводящего к дигидропиридинам [41]. Промежуточно образующийся диimin гептафторацетилацетона (ср. [42]) дегидрофторируется в 1,3,5-гетеротриен, который за счет внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения превращается в замещенный дигидропиридин:



Аналогия наблюдается также в реакциях фторсодержащих и ненасыщенных соединений с диметилформамидом, приводящих к продуктам расщепления первоначально образующихся неустойчивых оксестанов. бис(Трифторметил)кетен [20], перфторизобутилен [22] и перфтортетраметилаллен [43] дают при этом диметилгексафторизобутениламин:



В последнем случае в качестве аналога карбонильной группы выступает гексафторметиленилиденовая группировка $\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$.

Значительное внимание уделено методам введения фтора в органическую молекулу. Сюда, в частности, относится найденное впервые И. Л. Кнунианцем с соавт. [32] раскрытие α -окисей под действием HF^3 и сопряженное присоединение к олефинам во фтористом водороде [19].

³ Эта реакция нашла широкое применение, например, в синтезе фторсодержащих стероидов [44, 45].

Ряд работ посвящен фторированию органических соединений [46–48]. Разработан и внедрен удобный синтез противоракового препарата — 5-фторурацила — прямым фторированием доступного урацила [46].

Особый интерес представляет способ мягкого парциального введения фтора в органические молекулы с помощью анодного окисления в присутствии фторид-аниона при низких потенциалах [14, 23]. Интересен также способ электрохимического трифторметилирования органических соединений (например, олефинов, производных α,β -ненасыщенных карбоновых кислот, ароматических соединений) с помощью радикала CF_3^{\cdot} , генерируемого при анодном окислении трифтормукусной кислоты [49].

Большое значение имеют работы в области синтеза и исследования свойств химически инертных перфторорганических соединений, обладающих аномально высокой способностью растворять различные газы, в частности, O_2 и CO_2 . Такие соединения привлекают все больший интерес, поскольку на их основе могут быть приготовлены различные препараты биомедицинского назначения, в том числе искусственные кровезаменители [50].

Однако, как уже говорилось, основные работы лаборатории посвящены изучению реакций кратных связей во фторорганических соединениях, причем особый упор делается на исследование связи $\text{C}=\text{C}$.

II. ФТОРОЛЕФИНЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сравнительно доступные фторолефины могут рассматриваться как «ключевые» соединения в органической химии фтора. Из них может быть получен огромный массив самых разнообразных фторорганических соединений; кроме того, изучение реакционной способности фторолефинов и родственных соединений позволило выяснить ряд важных теоретических вопросов, имеющих значение для фторорганической химии (да и для органической химии вообще).

Необычные химические свойства перфторолефинов вызваны высокой электроотрицательностью атома фтора и способностью его электронов к различным типам сопряжения в молекуле. Перфторолефины, в отличие от обычных водородсодержащих олефинов, очень легко реагируют с нуклеофилами [45, 51].

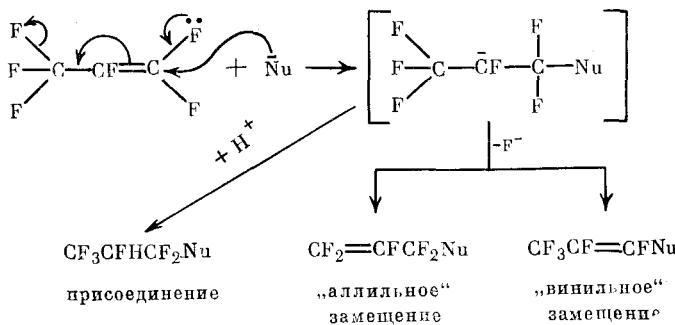
Вскоре после первых публикаций по присоединению нуклеофильных реагентов к фторзамещенным этиленам [52, 53] появились работы И. Л. Куняняца с соавт. [54–56], посвященные взаимодействию различных фторолефинов с нуклеофилами. Особенно активным в этих реакциях оказался перфторизобутилен. Продолжающееся до сих пор изучение его химических свойств показало пистине неисчерпаемые синтетические возможности, открываемые использованием этого фторолефина [22]. В последнее время значительное внимание привлекли другие разветвленные перфторолефины, в частности, димеры и тримеры перфторпропилена, например, $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ и $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2]_2$ [57–67]. Взаимодействие их с нуклеофилами открывает пути получения потенциальных мономеров, фторсодержащих ПАВ и других практически ценных продуктов.

При изучении реакционной способности связи $\text{C}=\text{C}$, «обедненной» электронами за счет влияния атомов фтора и перфторалкильных групп, обследовался также широкий круг других фторсодержащих соединений со связью $\text{C}=\text{C}$ (1,3-диены [6, 68–71], аллены [2, 43, 72–74], производные α,β -ненасыщенных карбоновых [5, 11, 24, 75–79] и фосфоновых [78, 80] кислот, алкилполифторалкениловые эфиры [6, 7, 60, 63, 81–83]. В реакции вовлекались самые разные нуклеофилы, в том числе необычные. При этом были получены интересные, подчас неожиданные результаты.

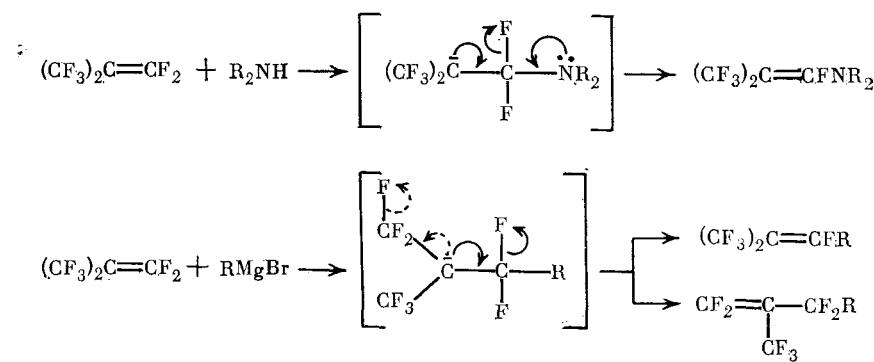
Уже в первых работах было обнаружено «винильное» замещение в перфторпропилене и перфторизобутилене [56]. Такая реакция была удивительна с точки зрения «обычной» органической химии, но оказа-

лось, что она широко распространена в химии фторорганических соединений.

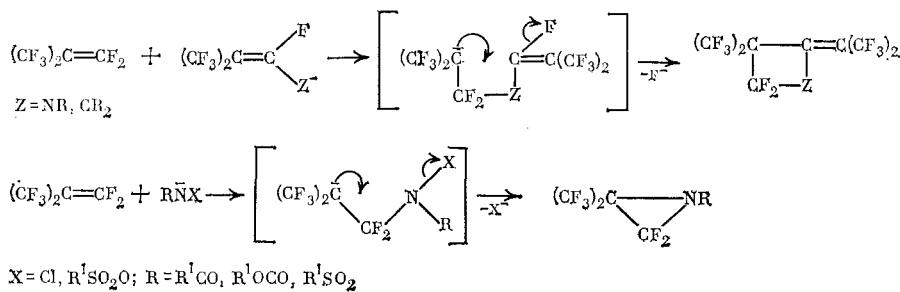
В дальнейшем было выяснено (в значительной степени благодаря работам И. Л. Кнунианца и его школы), что при реакциях фторолефинов с нуклеофилами ориентация атаки связана с сопряжением в молекуле фторолефина, а конечный результат — с реализацией различных возможностей стабилизации промежуточно образующихся карбанионов [2, 3, 22, 51]:



Эти возможности определяются как строением исходного фторолефина, так и природой нуклеофила. В частности, доля «аллильного» замещения увеличивается в отсутствие неподеленной пары электронов на заместителе, получающемся из нуклеофила [22]:



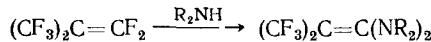
Особый интерес представляют случаи стабилизации промежуточно образующихся карбанионов за счет внутримолекулярной циклизации [13, 22, 60, 77, 84—87], например:



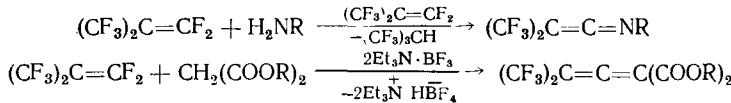
С помощью реакции такого типа удалось впервые «перехватить» анионы $\text{RCO}\bar{\text{N}}\text{X}$, образующиеся при перегруппировках Гофмана и Лоссеня [22].

Значительное электроакцепторное действие трифторметильных групп в перфторизобутилене и родственных соединениях приводит к воз-

можности получения геминальных соединений за счет «двойного винильного замещения» [22, 56, 88, 89], например:

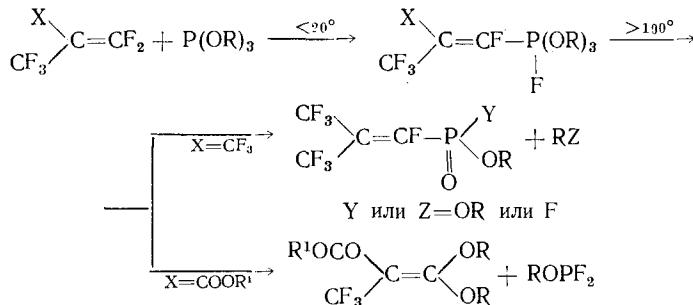


На замещении обоих атомов фтора в группе $=CF_2$ основаны также оригинальные способы получения фторсодержащих кумуленов и гетерокумуленов [13, 22, 77, 90], например:



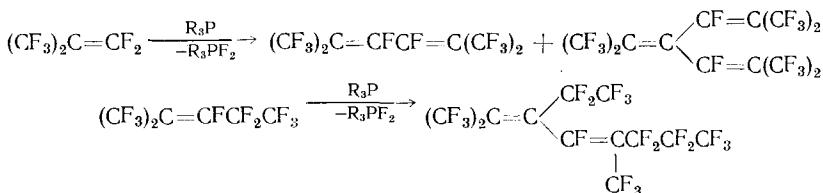
Интересно, что в первой из приведенных реакций роль дегидрофторирующего агента играет сам перфторизобутилен; во второй реакции, как и в ряде других случаев [11, 22, 91–96], для гладкого отщепления HF с успехом применяется своеобразный агент — аддукт триэтиламина с трехфтористым бором⁴.

При взаимодействии высокоэлектрофильных фторолефинов с триалкилфосфитами получены устойчивые аддукты — фосфораны со связью P—F, которые лишь при нагревании расщепляются. В зависимости от строения «фторолефиновой» части фосфорана это расщепление направляется либо в сторону реакции Арбузова, либо по необычному пути с образованием соединения трехвалентного фосфора и фторсодержащего кетенацетала [11]:



В последнем случае нуклофилом (RO^-) атакуется сильно электрофильный β -атом углерода «акриловой» системы, что в конечном счете и приводит к расщеплению связи C—P.

При действии третичных фосфинов на перфторолефины обнаружены интересные превращения, в том числе реакции дефторметимеризации и дефтортримеризации [15, 22, 98], например:



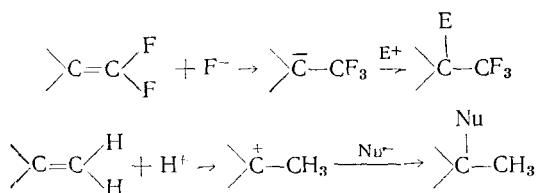
Эти реакции, вероятно, включают промежуточное образование фосфорилидов типа $(CF_3)_2C=C=PR_3$ и $(CF_3)_2CFC(C_2F_5)=PR_3$ (ср. [65, 67]).

В роли своеобразного «нуклеофила» может выступать электрон, поэтому электрофильные фторолефины сравнительно легко подвергаются

⁴ Дегидрофторирующее действие аддукта $Et_3N \cdot BF_3$ использовано для разработки нового и, по-видимому, самого удобного способа получения производных перфторметатакриловой кислоты (потенциальных мономеров) [11]. Другие дегидрофторирующие агенты, как правило, в этом случае непригодны. Этот же аддукт иногда может использоваться и для отщепления фтористого алкила, например, при превращении гексафторизопропилидентриалкоксифосфоранов $(CF_3)_2C=P(OR)_3$ в «фосфорные аналоги» перфторметакрилатов — пентафторизопропенилфосфонаты $CF_2=C(CF_3)PO(OR)_2$ [97].

электрохимическому восстановлению [87, 99–101]. При изучении полярографического поведения фторолефинов⁵ [87, 100, 101] показано, что потенциал восстановления падает с увеличением количества электроноакцепторных перфторалкильных групп при связи $C=C$. Обнаружена корреляция между потенциалом восстановления фторолефина и энергией низшей свободной молекулярной орбитали (расчет по методу MNDO) [100, 101].

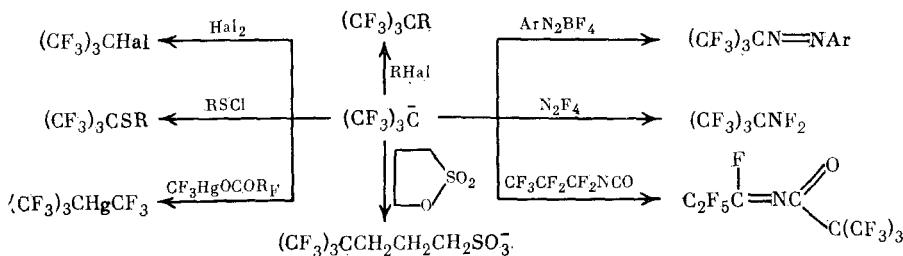
При использовании в качестве нуклеофилы аниона F^- из перфторолефинов получаются соответствующие фторкарбанионы. Реакции с промежуточным образованием фторкарбанионов занимают значительное место в химии фторолефинов [33, 35, 102, 103]. Здесь, как это часто бывает во фторорганической химии, имеет место «обратная аналогия» между реакциями фторолефинов в присутствии аниона F^- и реакциями нефтотирированных олефинов в присутствии катиона H^+ (или кислоты Льюиса) [104]:



Основной вклад лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС в эту важную область — изучение реакционной способности высокоразветвленных фторкарбанионов (в частности, перфтор-*трет*-бутил-аниона [12, 22] и перфтор-*трет*-гексил-аниона [57, 105–107]), разработка «нуклеофильного меркурирования» фторолефинов [12, 22], развитие химии мезомерных фторкарбанионов [7, 24], обнаружение новых источников малосольватированного аниона F^- , содержащих карбкатионный противоион [108], фиксация фторкарбанионов с помощью спектров ЯМР [12, 109], а также вовлечение фторкарбанионов в новые типы превращений — азосочетание [12, 107], дифтораминирование [12], сульфенилирование [22], сопряженное присоединение к фторолефинам [22, 110], реакции с геминальными и вицинальными дигалогенполифторалканами [22, 106, 111] и т. п.

Реакции разветвленных фторкарбанионов весьма разнообразны — см., например, схему 1 [12, 112, 113]. Вместе с дальнейшими превращениями образующихся продуктов эти реакции открывают широкие возможности для получения фторорганических соединений, в том числе потенциальных мономеров и ПАВ.

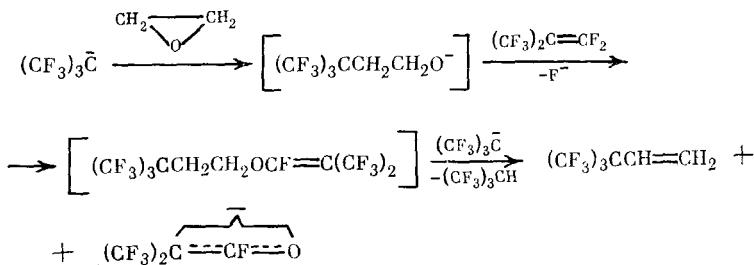
Схема 1



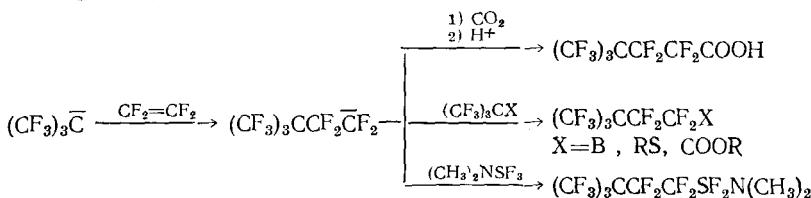
Интересные превращения происходят при взаимодействии карбанионов $(CF_3)_2\bar{C}CF_2R_F$ ($R_F=F$ или CF_3) с α -окисями [12, 24, 105]. Здесь в определенных условиях фторолефин может выступать в роли не только

⁵ О препаративном восстановлении на катоде через промежуточное образование мезомерных фторкарбанионов см. ниже.

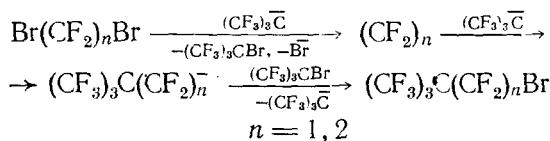
дегидрофторирующего, но и своеобразного дегидратирующего агента, например:



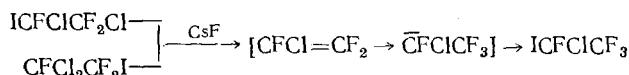
Недавно найдена реакция сопряженного присоединения перфтор-*трет*-бутил-аниона и электрофильных реагентов к фторолефинам [22, 110]. Она открывает пути к синтезу различных функционально-замещенных фторорганических соединений, например:



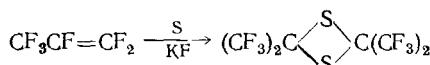
Сопряженное присоединение аниона $(\text{CF}_3)_3\text{C}^-$ и брома к тетрафторэтилену осуществляется также на промежуточных стадиях реакции перфтор-*трет*-бутил-аниона с 1,2-дибромтетрафторэтаном, приводящей к замене одного из атомов брома на остаток $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ [22]. Реакция начинается с галогенофильной атаки третичного карбаниона на атом брома вицинального дибромида и завершается подобной атакой первично-го карбаниона на атом брома перфтор-*трет*-бутилбромида (или исходного вицинального дибромида). Аналогичные превращения наблюдаются и в реакции с геминальным дибромидом — дибромдифторметаном [22, 106]. В случае вицинального дибромида промежуточно образуется тетрафторэтин, а в случае геминального — дифторкарбен:



Подобные реакции отщепления — присоединения наблюдаются и при действии других нуклеофилов на фторорганические соединения, содержащие в вицинальных положениях атомы галогена, отличные от фтора. При использовании аниона F^- формальным результатом такой реакции является замещение одного из атомов галогена на фтор, которое в определенных случаях сопровождается перегруппировкой [111], например:

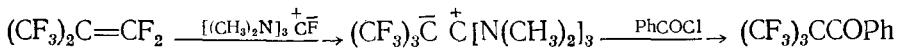


Реакции фторкарбанионов с серой приводят к фторсодержащим сульфидам, дисульфидам, трисульфидам, дитиациклогубтанам и тритиациклогептантанам [12]. В частности, найден удобный способ получения димера гексафтортиоацетона⁶:

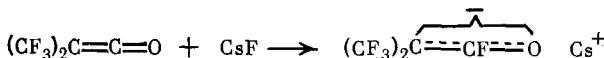


⁶ Позднее этот метод был усовершенствован [114].

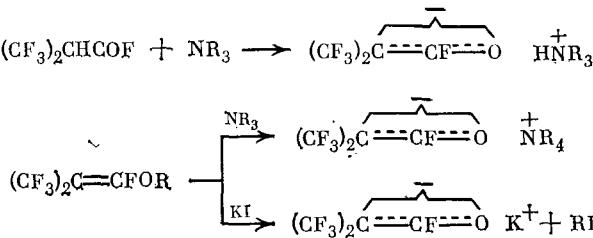
В последние годы найдены новые эффективные источники аниона фтора — α -фторалкиламины, в которых этот анион стабилизирован органическими катионами [22, 108, 115]. Это расширяет синтетические возможности химии фторсодержащих анионов. Так, бензоилирование перфтор-*трет*-бутил-аниона удалось осуществить лишь при использовании гексаметилгексадиениния в качестве противоиона [22]:



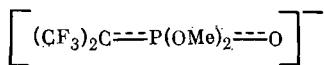
Подобно фторолефинам (часто еще легче) реагируют с анионом фтора другие фторсодержащие ненасыщенные соединения. Фторангидрид перфторметакриловой кислоты [11, 24], бис(трифторметил)кетен [24, 72, 116], его N-бензолсульфонилмин [91], фторсодержащие аллены [72, 74], эфиры пентафторизопропенилфосфоновой кислоты [80] дают при этом соответствующие устойчивые мезомерные карбанионы, например:



Химия мезомерных фторкарбанионов подобного типа изучена довольно широко [2, 3, 7, 24, 64]. Они могут генерироваться не только описанным выше способом, но также из соответствующих СН-кислот⁷, а иногда и за счет дезалкилирования алкилполифторалкениловых эфиров [2, 3, 7, 24, 64, 118], например:

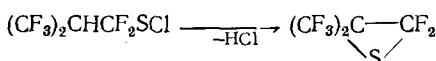


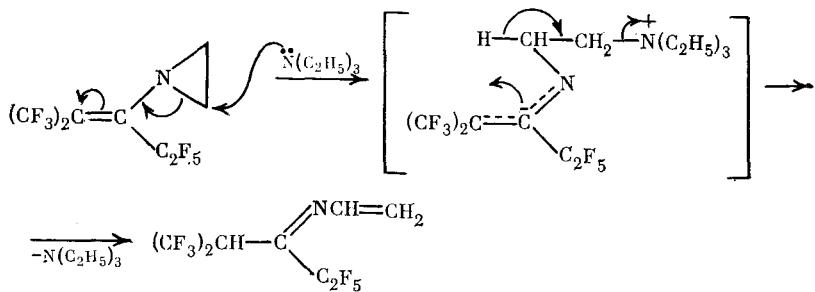
Подобным образом дезалкилируется и гексафторизопропилидентри-метоксиfosфоран, образуя анион



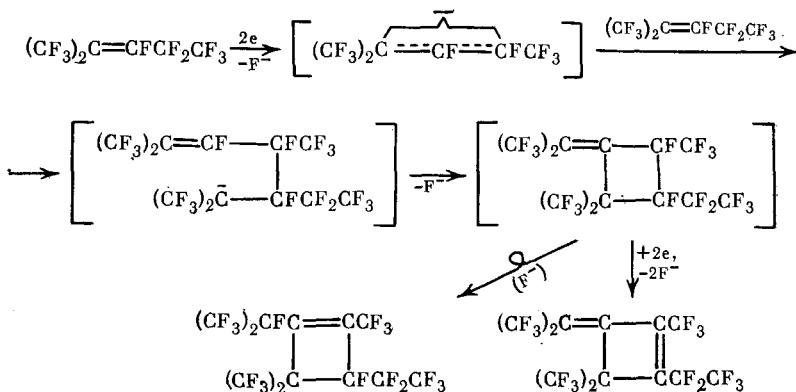
1-Перфторалкенилаэтидины иногда ведут себя подобно алкилперфторалкениловым эфирам, проявляя «алкилирующие» свойства по отношению к третичным аминам. Именно этим объясняется перегруппировка 3-(1-азиридинил)перфтор-2-метилпентена-2 в N-венилимин 2-гидроперфтор-2-метилпентанона-3 [62]:

⁷ Гетеролизом связи С—Н могут быть получены не только мезомерные, но и перфторалкильные карбанионы. Так, на примере моногидроперфторизобутана $(CF_3)_3CH$ впервые показано, что протонная подвижность атома водорода в моногидроперфторалканах может найти синтетическое применение [12, 24, 117]. Внутримолекулярное сульфенилирование β -гидроперфторизобутилсульфенилхлорида привело к перфторированному тиiranу [31].

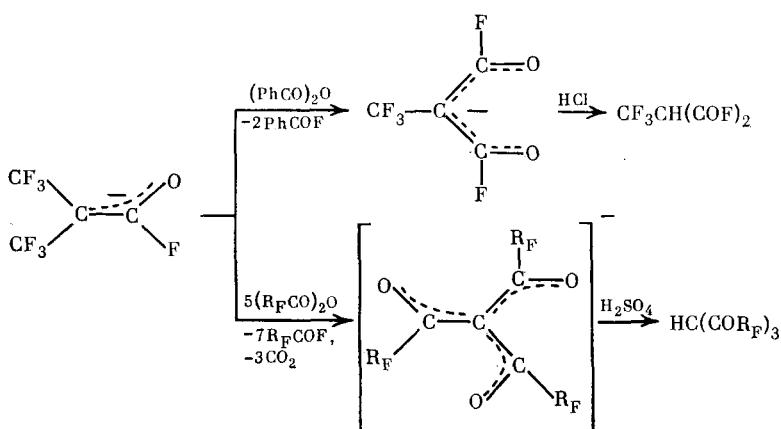




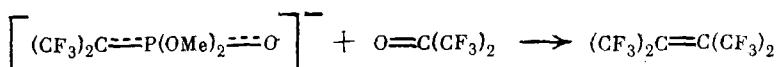
Своеобразный способ генерирования мезомерных фторкарбанионов — катодное восстановление фторолефинов [66, 87, 99]. Например, препаративное электрохимическое восстановление димера перфторпропилена, в отличие от действия третичного фосфина (см. выше), приводит к перфторированным замещенным циклобутенам в результате «катодной димеризации», включающей дефторирование и циклизацию. Предполагается, что при этом промежуточно возникает мезомерный фторкарбанион за счет переноса двух электронов на исходный фторолефин и отщепления аниона F⁻:



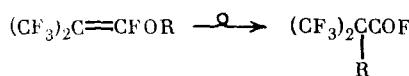
Устойчивые соли, образованные мезомерными фторкарбанионами, вступают в самые разнообразные реакции — галогенирование, алкилирование, парциальное омыление групп CF₃ [2, 7, 24]. При действии ангидридов карбоновых кислот трифторметильные группы превращаются во фторкарбонильные или перфторацильные, что позволяет синтезировать различные ди- и трикарбонильные соединения [24, 119], например:



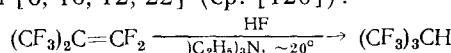
Фторсодержащие α -фосфонатные анионы вступают в реакцию Виттига — Хорнера с карбонильными соединениями [80]:



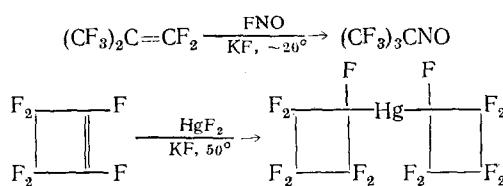
Мезомерные фторкарбанионы образуются промежуточно при перегруппировке алкилполифторалкениловых эфиров во фторангидриды α -алкилзамещенных фторкарбоновых кислот в присутствии каталитических количеств третичного амина [7, 24]:



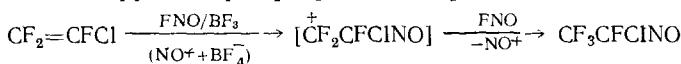
Некоторые реакции перфторолефинов с промежуточным образованием фторкарбанионов представляют собой характерные примеры инверсии механизма присоединения, когда агенты, обычно рассматривающиеся как электрофилы, реагируют по нуклеофильному механизму. Так, фтористый водород легко присоединяется к перфторизобутилену в присутствии оснований [6, 10, 12, 22] (ср. [120]):



К такому же типу реакций относится нуклеофильное присоединение фтористого нитрозила [2, 6, 10, 17, 21, 22, 121] или фторида ртути [2, 12, 22] к электрофильным перфторолефинам в присутствии аниона F^- ⁸, например:



Однако взаимодействие фтористого нитрозила с полифторэтиленами, в отличие от аналогичных реакций перфторпропилена и перфторизобутилена, катализируется трехфтористым бором [6]:

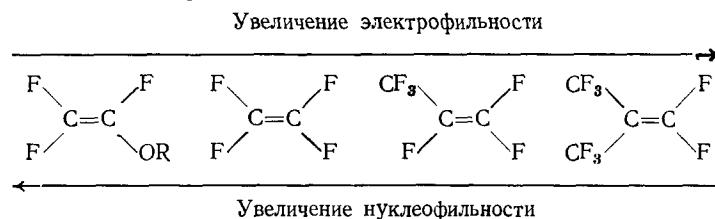


Этот пример показывает, что в случае перфторолефинов возможны и реакции по обычному для олефинов электрофильному механизму [2, 10, 21]. Такие превращения мало исследовались на первом этапе изучения реакционной способности перфторолефинов, когда основное внимание уделялось взаимодействию с нуклеофилами. Вместе с тем, перфторолефины, несмотря на свою малую реакционную способность (или, вернее, именно благодаря ей), в реакциях с сильными электрофилами имеют преимущества перед обычными нефтотирированными олефинами, поскольку замена атомов водорода на атомы фтора, как правило, препятствует нежелательным побочным процессам — окислению, полимеризации и т. п.

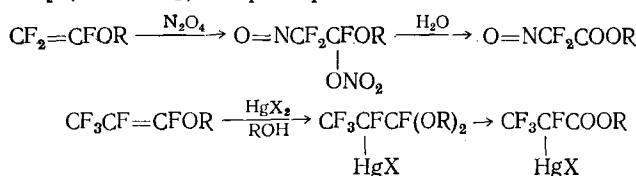
Широкое изучение реакций перфторолефинов с нуклеофилами и электрофилами позволило обобщить полученные результаты и сформулировать тезис об электроноамфотерном характере двойной связи в этих соединениях [2, 4, 6]. Порядок увеличения электрофильтности и соответ-

⁸ Инверсия механизма имеет место и в других случаях. Так, неожиданно оказалось, что высокоеэлектрофильтные фторсодержащие ненасыщенные соединения очень легко эпоксидируются по Прилежаеву в эфирных растворителях [11, 24, 122] и галогенируются в ацетонитриле [22, 78]. Очевидно, здесь уже применения слабоосновных растворителей достаточно для того, чтобы перевести реакцию с обычных электрофильтных на «нуклеофильные рельсы».

ственное уменьшения нуклеофильности фторолефинов объясняется электроноакцепторным эффектом атомов фтора и трифторметильных групп, а также противоположно действующим электронодонорным мезомерным эффектом атомов фтора (а в случае алкилполифторалкениловых эфиров — и атомов кислорода) в винильном положении:

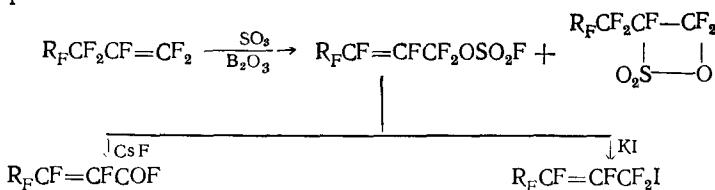


Для первых членов этого ряда более, чем для последних, характерны реакции с электрофилами. Особенно легко такие реакции осуществляются для фторолефинов, содержащих электронодонорные заместители. На этом основано использование алкилполифторалкениловых эфиров для синтеза разнообразных производных фторсодержащих карбоновых кислот [6, 81—83], например:



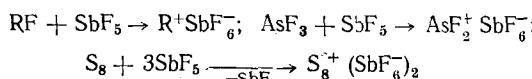
Сильные электрофилы в достаточно жестких условиях реагируют и с очень слабо нуклеофильными перфторолеинами. Характерный пример — взаимодействие с серным ангидридом, приводящее к соответствующим циклоаддуктам — β -сультонам и пиросультонам; эти соединения обладают многообразной реакционной способностью, и их превращения приводят к самым различным серусодержащим фторорганическим соединениям [2, 123].

Недавно показано [124—126], что в присутствии кислот Льюиса, наряду с циклоприсоединением, осуществляется и другая реакция — заместительное сульфотриоксидирование. Образующиеся перфтораллил-фторсульфаты с успехом используются в синтезе различных фторсодержащих ненасыщенных соединений — иодидов, производных карбоновых кислот, диенов, ртутьорганических соединений и т. п. [79, 127—129], например:



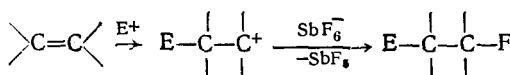
Использование пятифтористой сурьмы в качестве кислоты Льюиса позволило получать фторсульфаты не только из терминальных, но и из интернальных фторолефинов [130].

Вообще, реакции фторолефинов в присутствии пятифтористой сурьмы представляют большой интерес. Эта сильнейшая кислота Льюиса, обладающая к тому же окислительными свойствами, способна генерировать катионоидные частицы из различных реагентов [2, 131], например:

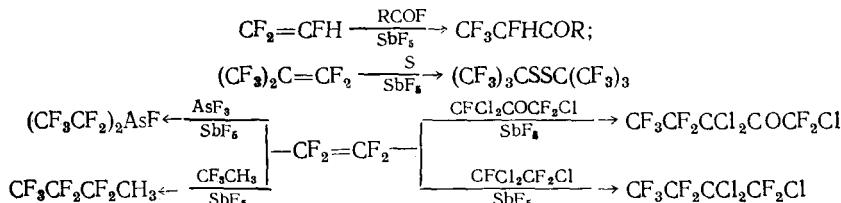


Сильноэлектрофильные катионоидные частицы атакуют молекулу фтор-896

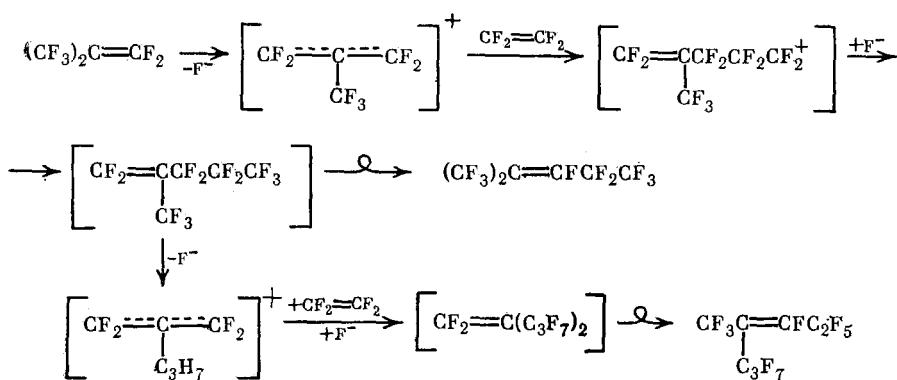
олефина, а образующиеся карбкатионы отрывают фторид-анион от комплексного аниона SbF_6^- :



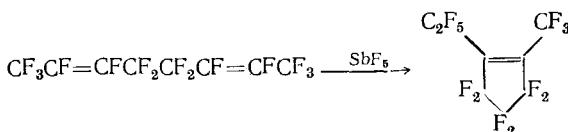
Подобные реакции открывают широкие синтетические возможности [2, 68, 132—136], например:



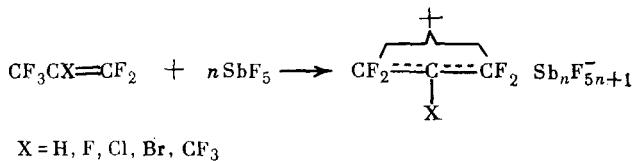
Реакционноспособные катионидные частицы — карбкатионы — могут образоваться под действием SbF_5 не только из ацилгалогенида, галогеналкана или галогенкетона, но и из фторолефина за счет отщепления аниона фтора из аллильного положения. Возникающие фторзамещенные аллил-катионы способны реагировать с другой молекулой фторолефина, что приводит к димеризации, а в случае разных олефинов — к смешанной димеризации или тримеризации [68, 136], например:



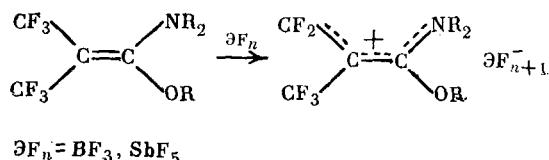
Аналогично в случае перфтордиена наблюдается внутримолекулярная циклизация [137]:



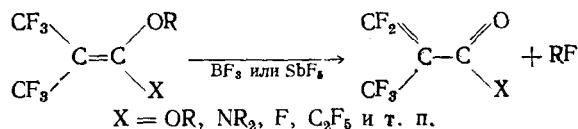
Фторсодержащие полигалогеналлильные катионы во многих случаях оказались настолько устойчивыми, что их удалось зафиксировать с помощью спектров ЯМР [138—141], например:



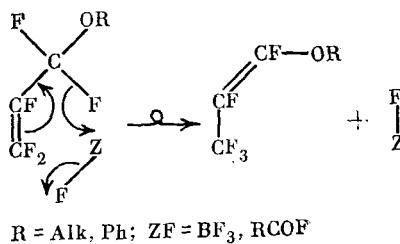
Мезомерный карбкатионный интермедиат удается выделить в виде ёсли при реакции кислоты Льюиса со фторолефином, несущим электрононодонорные заместители [11]:



Подобные катионы, очевидно, образуются промежуточно при электрофильном отщеплении фтористых алкилов от алкилполифторалкениловых эфиров под действием кислот Льюиса. Эта реакция применяется для получения α,β -ненасыщенных фторкарбонильных соединений [2, 11, 142], например:

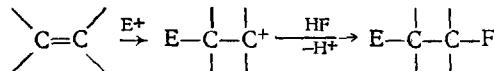


Перегруппировка перфтораллиловых эфиров в перфторпропениловые также катализируется фторсодержащими кислотами Льюиса [143]. Для нее предполагается синхронный циклический механизм:



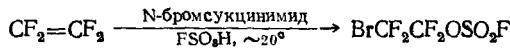
Движущая сила этой и подобных перегруппировок — выигрыш энергии при образовании соединений с более сопряженной системой связей.

В качестве катализатора для генерирования катионидной частицы и источника аниона F^- , помимо кислот Льюиса, может использоваться и фтористый водород. Значительную синтетическую ценность представляет сопряженное присоединение различных реагентов в HF к олефинам, в том числе, к фторолефинам [19]:



Таким образом получены продукты фторнитрования, фтороксиметилирования, фтораминометилирования, фторгидроксилирования и т. п.

Сопряженное электрофильное присоединение галогена и остатка фторсульфоновой кислоты к фторолефинам оказалось удобным способом синтеза галогенполифторалкилфторсульфатов [144], например:

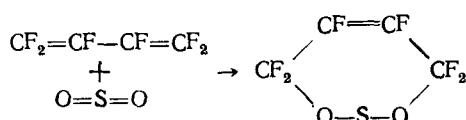


Полученные соединения представляют интерес как промежуточные продукты для синтеза производных хлор- и бромперфторкарбоновых кислот.

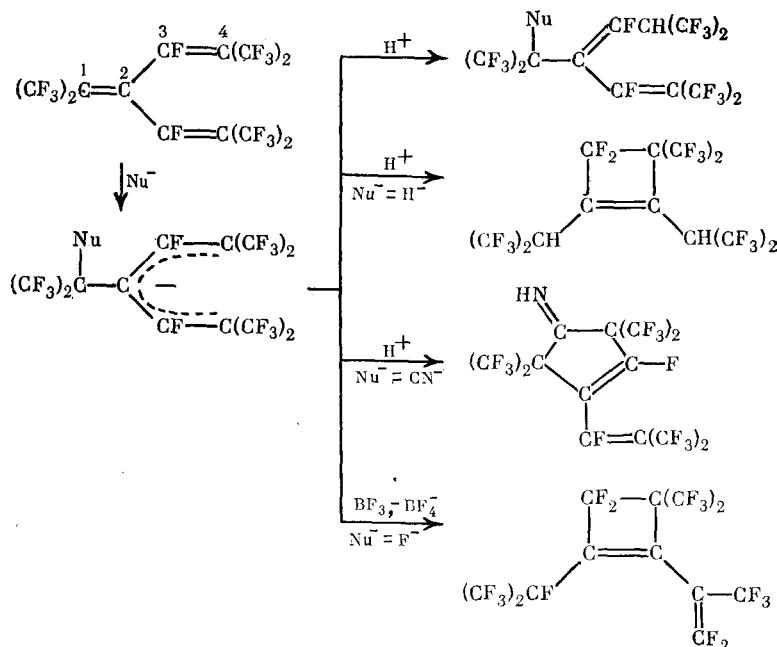
Интересные данные получены при изучении реакционной способности фторсодержащих диенов. При реакциях перфтор-1,3-бутадиена с нуклеофилами π,π -сопряжение в молекуле диена обычно не обнаруживается [6]⁹. Однако фотохимическая или термическая реакция перфтор-1,3-бутадиена с замещенными стиролами или с фенилацетиленом дает смеси [2+2]- и [4+2]-циклоаддуктов, по-видимому, в результате ступенчатой бирадикальной реакции [69, 70]. Продукты 1,2- и 1,4-цикло-

⁹ Аналогично ведет себя и перфтор-2,3-диметилбутадиен [145].

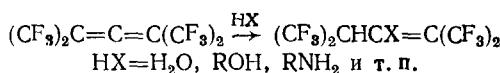
присоединения образуются также в результате фотохимической реакции с сернистым ангидридом [71]; однако в последнем случае сернистый ангидрид реагирует совершенно необычным образом, являясь источником фрагмента $\text{O}=\text{S}-\text{O}$, а не $\text{O}-\text{S}-$; при этом получен новый тип гетероциклического соединения — семичленный циклический эфир сульфокисловой кислоты:



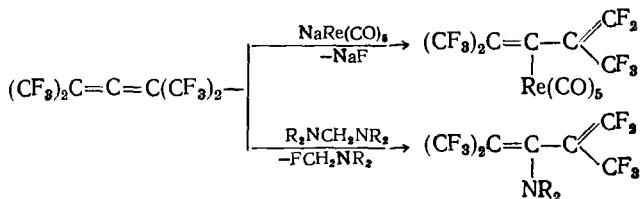
При взаимодействии кросс-конъюгированного перфтортриена с нуклеофилами имеет место 1,4-присоединение, причем атака нуклеофильной частицы направляется на C(1) [146]. В некоторых случаях карбанионный интермедиат стабилизируется циклизацией [147, 148]:



Кумулированный перфтордиен — перфтортетраметилаллен оказался весьма реакционноспособным соединением. Он легко присоединяет нуклеофильные реагенты [2]:



Интересно, что 1,2-диеновую систему этого соединения, как правило, не удается перевести в сопряженную 1,3-диеновую [2]. Исключение составляют реакции с триалкилфосфитами, анионами карбонилов металлов и тетраалкилметилендиаминаами [149, 150], например:



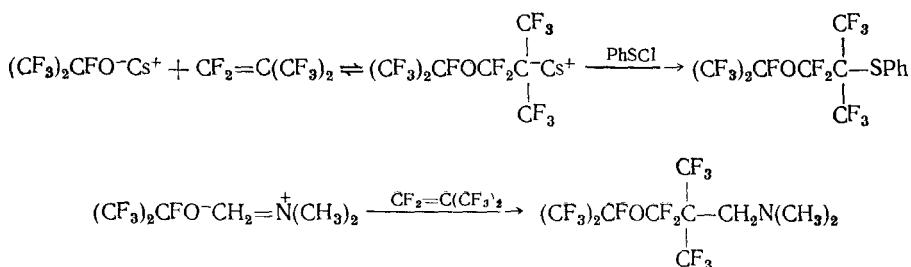
III. ПОЛИФТОРКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ АНАЛОГИ

Обширный цикл работ, выполненных в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС, посвящен изучению влияния фторсодержащих группировок на реакционную способность гетероатомных кратных связей. Эти работы внесли решающий вклад в исследование химических свойств фторсодержащих кетонов, кетенов, их производных, а также таких аналогов карбонильных соединений, как алифатические фторнитрозо- и фторнитросоединения.

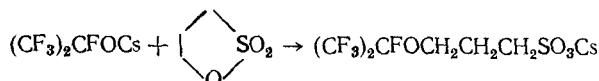
Введение перфторалкильных групп увеличивает электрофильтность и уменьшает нуклеофильность кратных связей. Кроме того, перфторалкильные группы повышают стабильность соответствующих соединений и разнообразных производных, полученных на их основе, так что вполне устойчивыми становятся структуры, в «обычной» органической химии нестабильные или несуществующие вовсе. Наиболее яркий пример — крайне стабильный енол пентафторацетона [25, 151] (см. ниже). Геминальные диолы, оксиамины, диамины — все эти соединения, существование которых противоречит правилу Эльтекова — Эрленмейера, оказались устойчивыми в ряду фторорганических соединений [18]. Далее, вполне стабильны такие необычные структуры, как «енолы» N-фторамидов [152], N-фторазоксисоединения [17] и многие другие.

Все это придает фторкарбонильным соединениям и их аналогам большое своеобразие, причем не только коренным образом изменяется их активность в обычных реакциях, но и появляется возможность реакций, совершенно несвойственных нефторированным соединениям. В данном разделе рассматриваются главным образом превращения последнего типа.

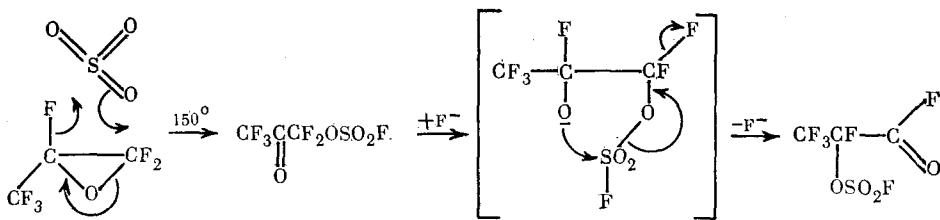
В отличие от нефторированных кетонов, перфторкетоны и их производные дают относительно стабильные продукты присоединения с фторидами щелочных металлов [16, 33, 35, 153] или с α -фторалкиламиами [108]. Образующиеся α -фторалкоголиаты в принципе могут присоединяться к фторолефинам, однако реакция обратима и равновесие сдвинуто в сторону исходных реагентов. Все же образование продукта присоединения — перфторалкоксизамещенного карбаниона — фиксируется реакциями с такими электрофилами, как галоген, сульфенилгалогенид или метилиениммониевый катион [22, 108]:



При взаимодействии с пропансульфоном α -фторалкоголиаты дают перфторалкоксизамещенные сульфонаты, представляющие интерес для получения ПАВ [113]:

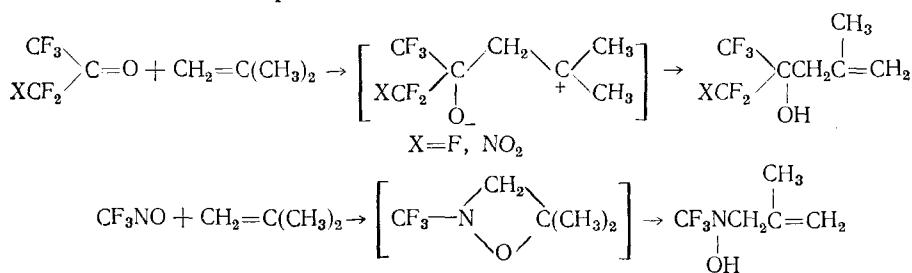


Промежуточным образованием α -фторалкоголята и его внутримолекулярным ацилированием объясняется перегруппировка фторсульфата оксипентафторацетона в α -фторсульфоноксифторангидрид под действием аниона F^- [2, 154]:

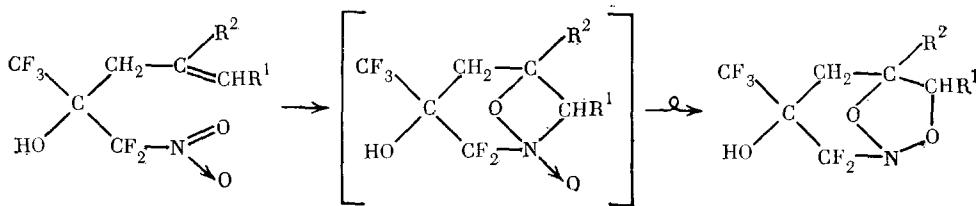


Известная аналогия в реакционной способности между кетонами, кетенами, нитрозо- и нитросоединениями удобнее всего прослеживается на примере устойчивых полифторированных соединений, поскольку алифатические кетены и нитрозосоединения, не содержащие фтора, нестабильны.

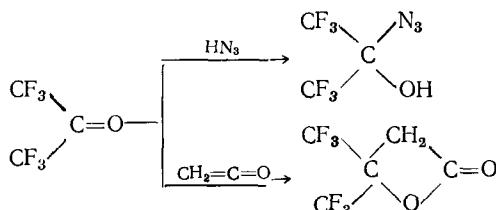
Даже с таким слабым нуклеофилом, как изобутилен, перфторкетоны [18, 155], бис(трифторметил)кетен [20] и перфторнитроалканы [17] взаимодействуют на холода и, в отличие от нефторированных аналогов, без катализаторов:



Подобным образом реагирует с олеиновой кратной связью и нитрогруппа, однако первоначально образующийся циклоаддукт в этом случае изомеризуется в производное 1,3,2-диоксазолидина [156]:



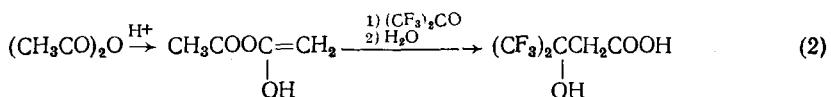
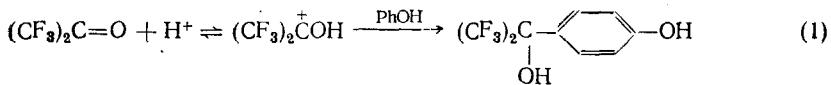
Азотистоводородная кислота и кетен, которые с нефторированными кетонами реагируют лишь в присутствии кислот (протонных или аprotонных), с перфторкетонами легко взаимодействуют без катализатора [18]:



Таким образом, было обнаружено, что повышение электрофильтральной и понижение нуклеофильной активности приводит к «обращению» механизма реакции: электрофильтральное присоединение (для нефторированных кетонов) превращается в нуклеофильное (для перфторкетонов). Интересно отметить, что трифторацетон реагирует с кетеном только в присутствии BF_3 , причем эта реакция затруднена по сравнению с ацетоном. Очевидно, наличие одной трифторметильной группы еще недостаточно для полного изменения механизма.

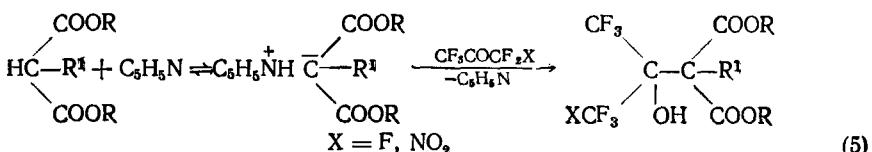
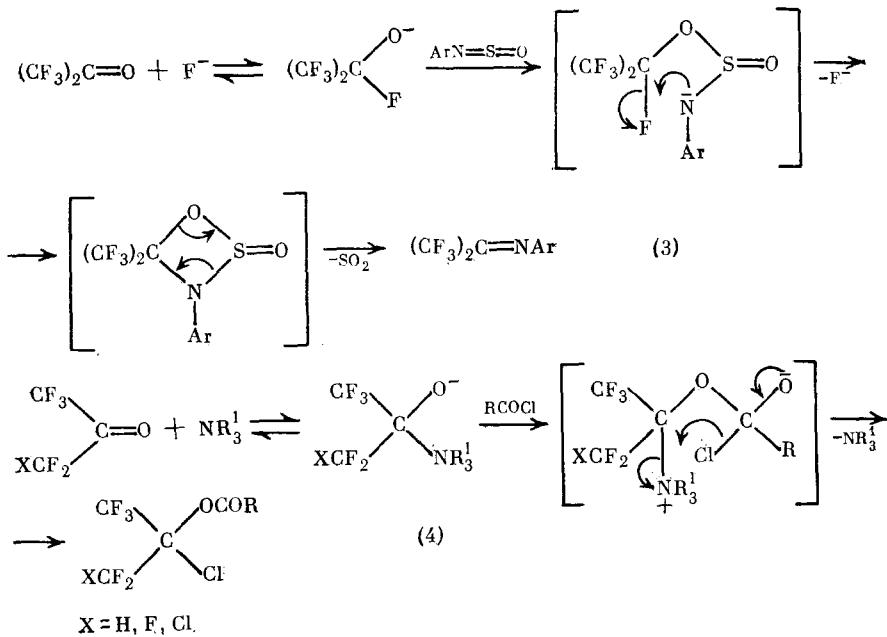
статочно для того, чтобы превратить кетон из нуклеофильного партнера в электрофильный [18].

Несмотря на высокую электрофильность перфторкарбонильных соединений, они часто оказываются неспособными к реакциям с очень слабо нуклеофильными реагентами. В таких случаях удалось добиться успеха при помощи кислотного катализа; при этом катализатор активирует либо фторкетон (уравнение (1)), либо атакующий агент (уравнение (2)), например [18]:



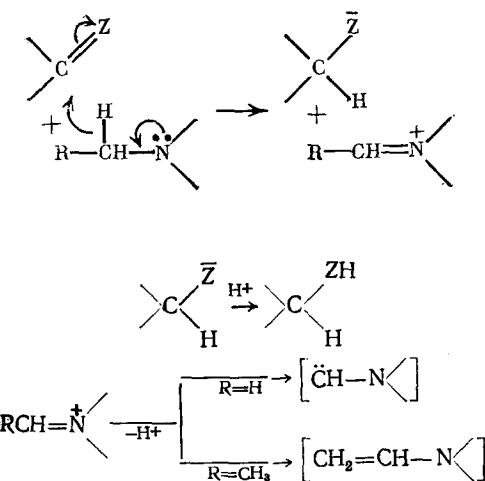
Ввиду пониженной основности фторкетонов и их производных электрофильное присоединение типа (1) затруднено [18].

Не менее успешным оказалось использование основных катализаторов в случае реакций с электрофильными соединениями. При этом, аналогично кислотному, основной катализатор может активировать либо фторкарбонильное соединение, превращая его в нуклеофильный α -замещенный алкоголят (уравнения (3), (4)) [157–159] (ср. [160]), либо атакующий агент, переводя его в нуклеофильное сопряженное основание (уравнение (5)) [18]:



Сильнейшая электрофильность групп $\text{C}=\text{O}$ во фторкетонах [18] и в производных фторкарбоновых кислот [2, 161], групп $\text{C}=\text{N}$ в ацилими-

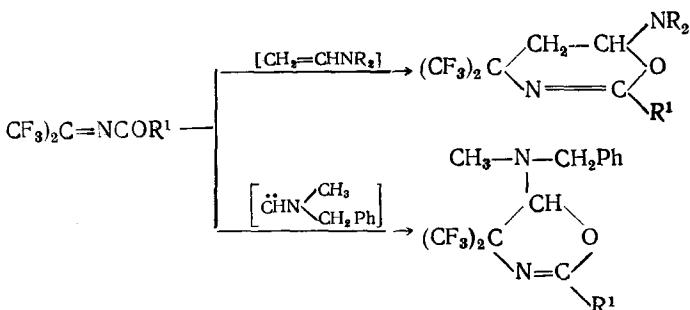
нах гексафторацетона [162, 163] и связи $C=C$ в перфтортетраметилаллене [2] проявляется в окислительно-восстановительных реакциях с третичными аминами. В этих реакциях на первой стадии получается иммоний-катион, который далее может превратиться в аминокарбен или в виниламин:



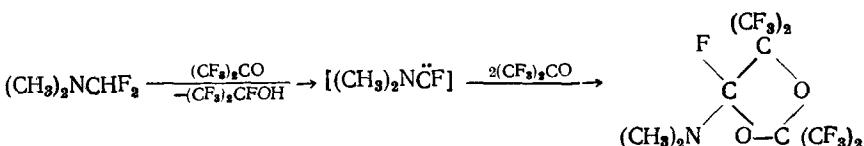
Образующийся интермедиат далее реагирует с исходным электрофильным фторсодержащим ненасыщенным соединением, например:



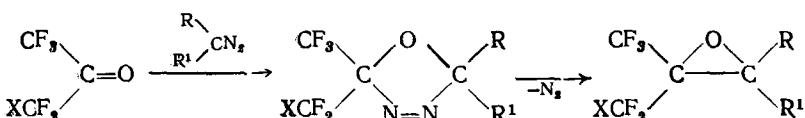
Ацилимины гексафторацетона при этом дают циклоаддукты:

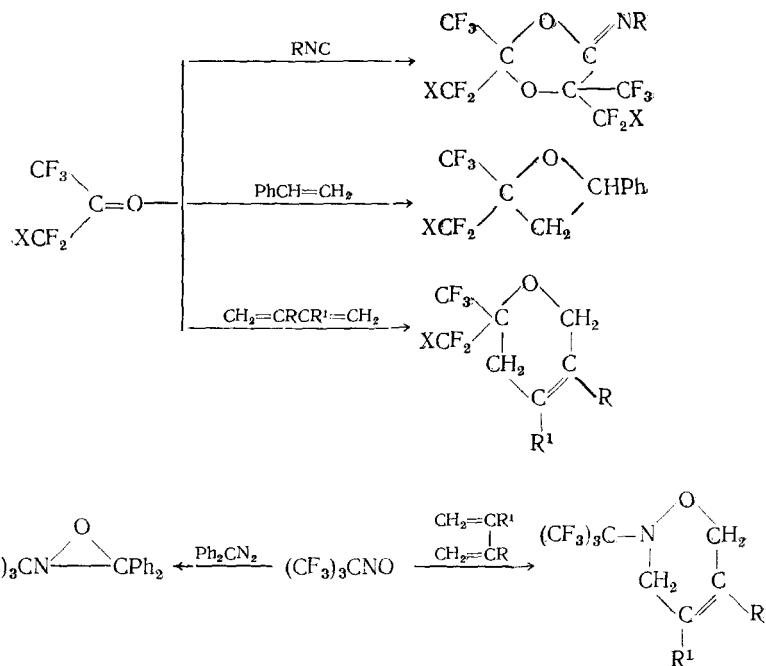


Аминокарбен, получающийся в результате дегидрофторирования α,α -дифторалкиламина под действием перфторкетона, также вступает в циклоприсоединение с исходным кетоном, образуя аддукт 1:2 [115]:

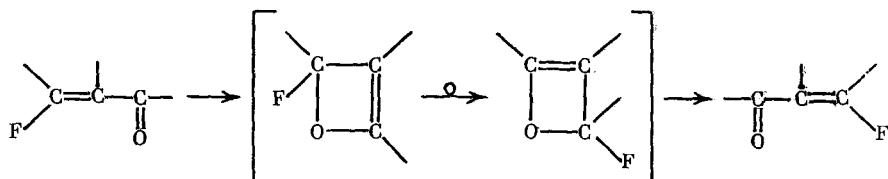


Реакции циклоприсоединения вообще очень характерны для фторсодержащих кетонов [18, 164] и кетенов [20], эфиров трифторпироривиноградной кислоты [165], фторнитрозоалканов [17], например:

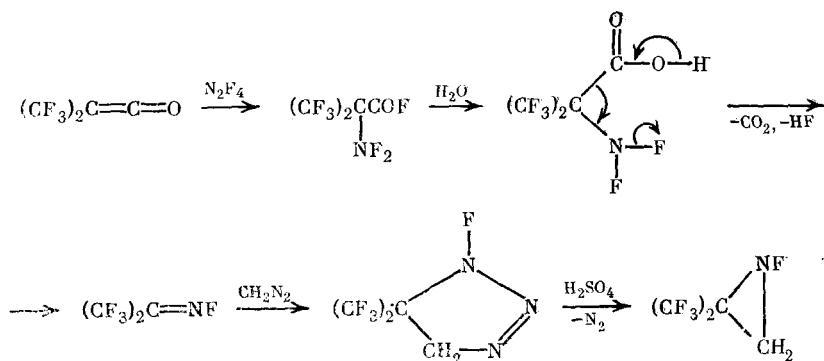




Карбонильная группа способна присоединяться и внутримолекулярно к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в некоторых фторсодержащих α,β -ненасыщенных карбонильных соединениях. При этом происходит своеобразная перегруппировка, в результате которой атомы кислорода и фтора меняются местами [11, 166]:

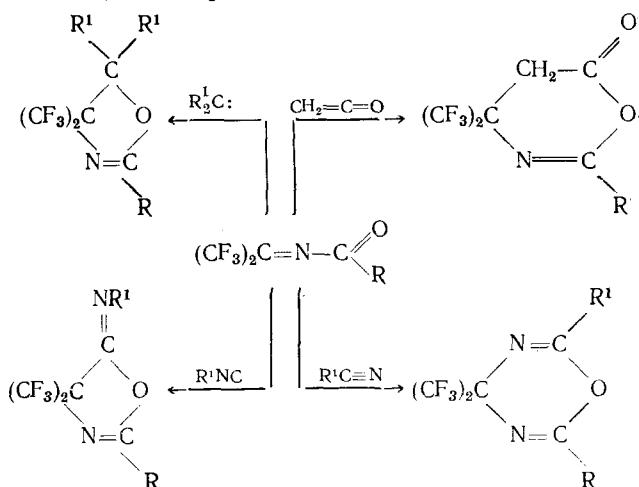


Имины фторкетонов также вступают в реакции циклоприсоединения с диенами и диазосоединениями [16, 167]. Особенно активны имины с электроноакцепторными заместителями как у углерода, так и у азота. Например, N -фторимин гексафторацетона, легко получаемый из *bis*(трифторометил)кетена, реагирует с диазометаном при -50° [152]:

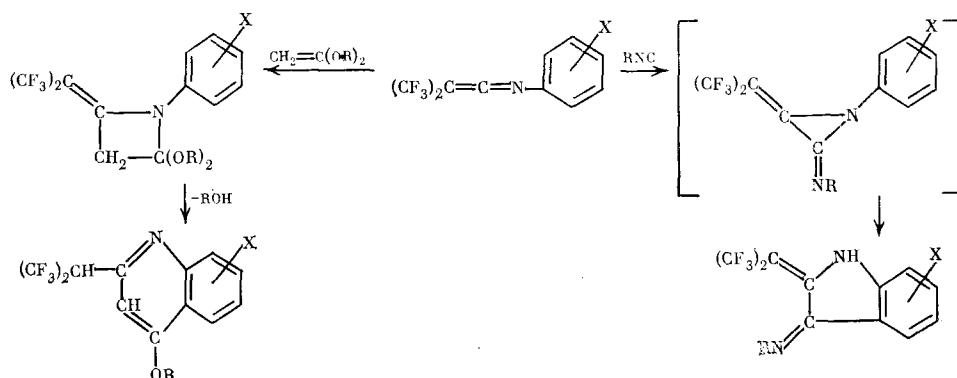


Очень активны N -ацилимины фторкетонов, для которых характерны реакции 1,4-диполярного циклоприсоединения с диазометаном, карбенами, изонитрилами и соединениями, содержащими кратные связи

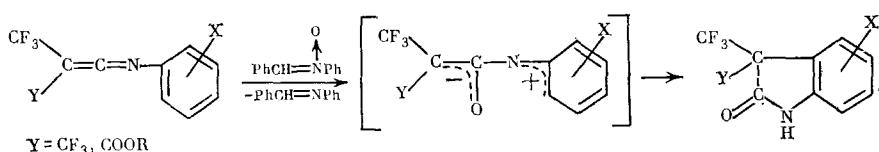
$C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$ [16, 168]:



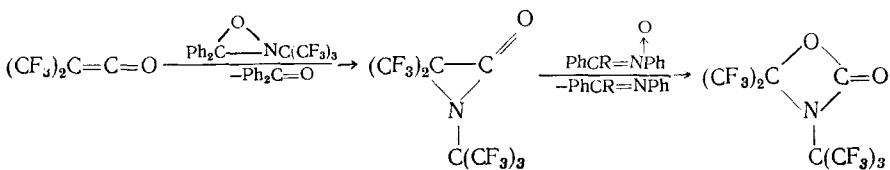
Для N-арилиминов бис(трифторометил)кетена обнаружены реакции циклоприсоединения с участием ароматического кольца. Эти реакции структурно подобны реакции Дильса — Альдера, т. е. N-арилкетенимины ведут себя здесь формально как 1,4-диполярные соединения. Однако для превращений подобного типа, где одна из кратных связей 1,3-диена входит в состав ароматического цикла, более вероятен не синхронный, а двухстадийный механизм: сначала образуются бетаины или малые циклы, которые затем стабилизируются за счет реакции с ароматическим кольцом [13, 169], например:



К превращениям подобного типа относится и необычная реакция N-арилкетениминов с нитронами, которые здесь выступают в роли источников кислорода [13, 169, 170]:

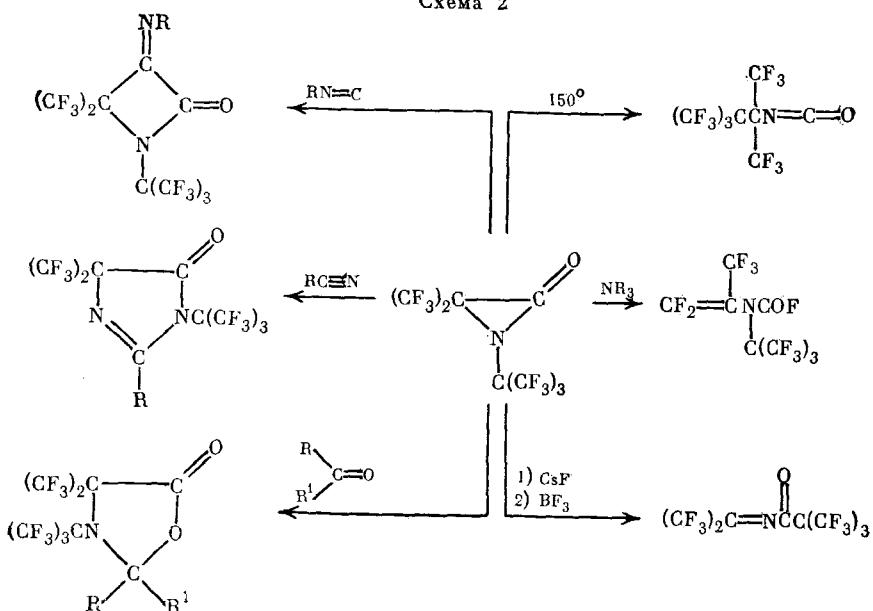


Нитроны действуют как окислители и при взаимодействии с уникально стабильным перфтор- α -лактамом, который получают эпиминированием бис(трифторометил)кетена [27]:



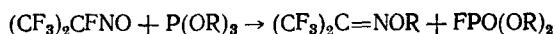
В реакциях циклоприсоединения с участием перфтор- α -лактама может разрываться любая из связей трехчленного кольца, причем образуются четырех- или пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Под действием нуклеофилов (NR_3 , CsF) или при длительном нагревании перфтор- α -лактам перегруппировывается в линейные изомеры — перфторалкилизоцианат, ненасыщенный карбамоилфторид и ацилимин кетона; подобные перегруппировки α -лактамов в нефтотирированном ряду неизвестны [28, 29] (схема 2).

Схема 2



Особенно ярко аналогия в свойствах фторсодержащих кетонов, кетенов и нитрозосоединений проявляется в однотипности реакций с эфирами фосфористой кислоты. Так, показано, что триэтилфосфит реагирует на холода с перфторкетонами [18], бис(трифторметил)кетеном [20] и трифторнитрозометаном [17], образуя продукты «пинаконизации», которые в двух последних случаях распадаются уже в условиях синтеза (схема 3).

Циклический фосфоран, образующийся из гексафторацетона, разлагается лишь при нагревании, причем реакция идет по двум направлениям (уравнения (6) и (7)); второй путь распада (7) аналогичен образованию эфиров оксимов из вторичных перфторнитроалканов [17]:



Полная аналогия наблюдается в случае реакций Аллена для α -хлорперфторнитроалканов и Перкова для α -хлорфторкетонов [17].

Первым актом всех этих реакций является атака фосфита на электрофильтральный атом углерода или азота [17, 18]. Образующийся затем напряженный трехчленный циклический фосфоран либо изомеризуется, либо присоединяет следующую молекулу электрофильтрального непредельного соединения, причем разрывается связь C—P, а не P—O [18] (так же, как при распаде четырехчленных циклических интермедиатов в реакции Виттига), например:

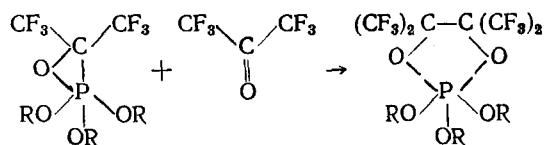
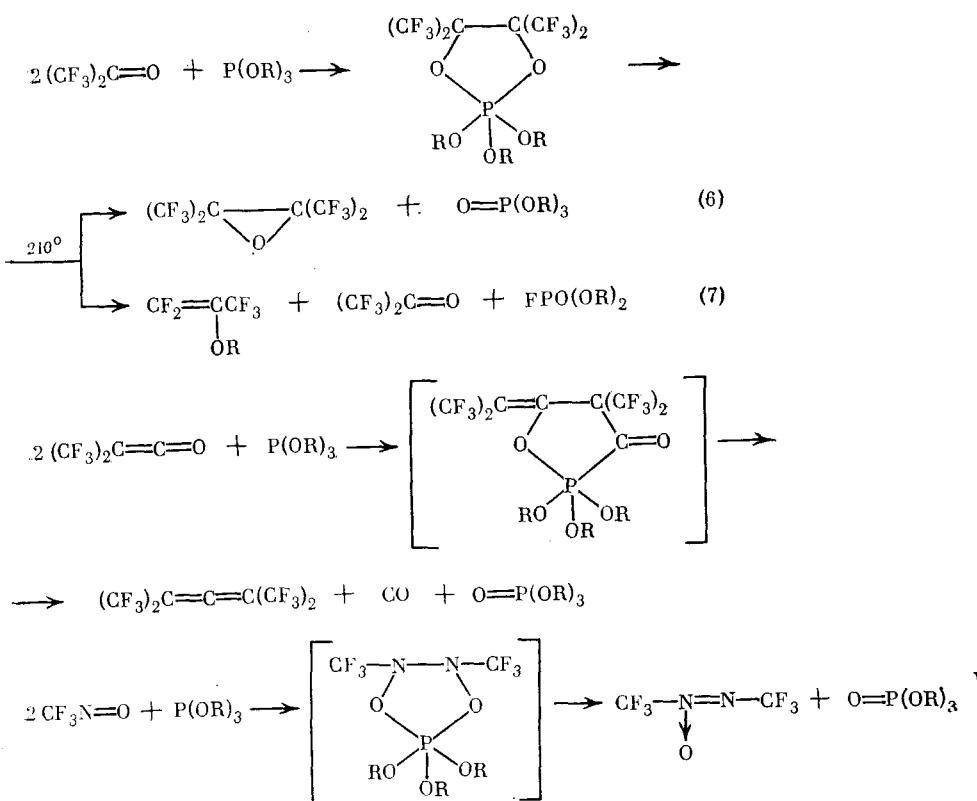
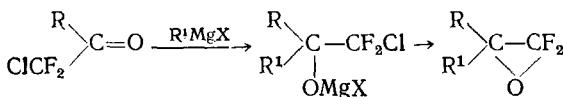


Схема 3



Поэтому в реакции с фосфитами две молекулы фторсодержащего кетона или кетена соединяются между собой за счет образования связи C—C, в отличие от реакции с изонитрилами, в которой образуется связь C—O [8, 18].

Трифторметильные группы в гексафторацетоне и его производных инертны и не вступают в превращения¹⁰. Это хотя и ограничивает синтетические возможности перфторкетонов, но удобно тем, что реакции карбонильной группы не осложняются участием других реакционных центров молекулы [18]. Однако замена одного или нескольких атомов фтора на хлор заметно «оживляет» фторалкильные группы, так что хлорфторкетоны уже вступают в реакцию Перкова [25]. Оказалось, что атомы хлора легко подвергаются также внутримолекулярному нуклеофильному замещению в случае алкоголятов третичных полифторкарбинолов¹¹. В результате получен широкий круг полифторированных α -окисей [2]:

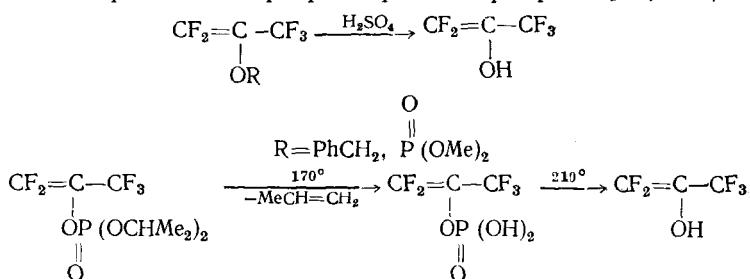


Выдающееся исследование, выполненное Кнунянцем, Дяткиным и Беккером с соавт., посвящено метастабильным енолам. Известно [25], что пентафторацетон $\text{HCF}_2\text{COCF}_3$, вследствие своей малой кислотности, не енолизируется (большая термодинамическая стабильность кетоформы пентафторацетона по сравнению с енольной формой подтверждена неэмпирическим расчетом по методу ССП [172]). Однако оказалось,

¹⁰ Напротив, подвижность аллильных атомов фтора в *bis*(трифторметил)кетене и в N-перфторпропилдифенилкетенимине обусловливает легкую изомеризацию этих гетероокупленов в 1,3-гетеродиены [13].

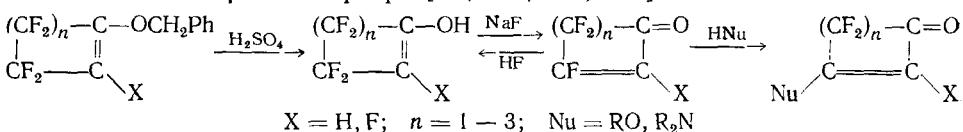
¹¹ Известны также аналогичные межмолекулярные реакции [171].

что соответствующий енол — пентафторпропен-2-ол вполне устойчив и может быть получен кислотным гидролизом бензилпентафторизопропенилового эфира или диметилпентафторизопропенилфосфата, либо термолизом дизопропилпентафторизопропенилфосфата [25, 151, 173]:



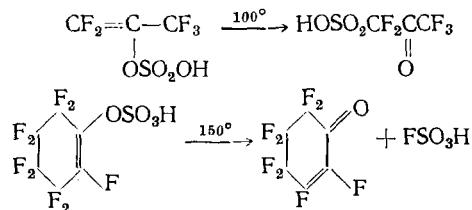
Таким образом был синтезирован первый представитель пространственно незатрудненных метастабильных енолов. Исключительно высокая кинетическая устойчивость этого соединения объясняется оптимальной комбинацией его свойств. Пентафторпропен-2-ол, с одной стороны, проявляет относительно низкую кинетическую кислотность вследствие дестабилизации соответствующего аниона под действием мезомерного электронодонорного эффекта винильных атомов фтора, а с другой — обладает низким сродством к протону за счет электроноакцепторного действия фторсодержащей группировки [25, 174]. Вполне стабильными оказались и некоторые другие алифатические полифторенолы, например, 3-хлортетрафторпропен-2-ол $\text{CF}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CF}_2\text{Cl}$ или нонафтот-2-пентен-3-ол $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{F}_5$ [25, 174].

Синтезированы также аликиллические фторсодержащие енолы [25, 175]. Наиболее характерной их особенностью является легкое дегидрофторирование под действием слабых оснований и последующее «винильное» замещение β -атома фтора [25, 173, 175, 176]:



Интересно, что дегидрофторирование обратимо, чем экспериментально подтверждается гипотеза о 1,4-присоединении галогенводородов к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям [173, 177].

Общее свойство полученных алифатических и алициклических енолов — способность давать О-производные за счет замещения подвижного атома водорода на алкил, ацил или сульфогруппу. Сульфат пентафторпропенола при нагревании изомеризуется в сульфокетон, алициклический же сульфат элиминирует фторсульфоновую кислоту [25, 176]:



Пентафторпропен-2-ол дает и другие О-производные $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{OX}$ ($\text{X}=\text{Li}, \text{R}_3\text{Si}, \text{R}_3\text{Ge}, \text{R}_3\text{Sn}, \text{R}_2\text{P}$) или С-производные $\text{XCF}_2\text{COCF}_3$ ($\text{X}=\text{Hal}, \text{NO}, \text{ArN=N}, \text{RHg}$) [25, 178]. При действии кислот на меркур-пентафторацетон регенерируется исходный енол; таким образом подтверждены предполагавшийся ранее перенос реакционного центра при протодемеркурировании α -меркуркарбонильных соединений [25, 178].

Метастабильный пентафторпропен-2-ол нацело изомеризуется в пентафторацетон при длительном нагревании до 180° , а также в присутствии

вии слабых оснований [25, 173]¹². В отличие от этого, α -гидрогексафторизомасляный альдегид $(CF_3)_2CHCCHO$ находится в тautомерном равновесии с соответствующим енолом, содержание которого увеличивается (вплоть до 100%) с увеличением основности растворителя [7]. Здесь присутствие электроноакцепторных трифторметильных групп, как и следовало ожидать, значительно увеличивает склонность к енолизации.

Однако оказалось, что в случае бис(перфторацил)метанов, напротив, введение перфторалкильных или перфторацильных групп резко подавляет енолизацию, так что соединения $(R_FCO)_2CHCF_3$ существуют нацело в виде дикетонной, а соединение $(C_3F_7CO)_3CH$ на 90% в виде трикетонной формы [119]. Очевидно, объемистые группировки препятствуют созданию плоского хелатного цикла *цис*-енола.

Интересно, что для гептафторацетилацетона $(CF_3CO)_2CHF$ наблюдается довольно значительный энергетический барьер енолизации метастабильной дикетонной формы. В состоянии равновесия этот β -дикетон енолизирован на 90% [42], в отличие от нацело енолизированного гексафторацетилацетона $(CF_3CO)_2CH_2$.

* * *

Изложенное выше, как нам кажется, дает представление о том, насколько наличие перфторалкильных групп изменяет химические свойства органических соединений. «Когда оглядываешься на путь, который прошла химия фтора, то видишь, что многое, ранее поражавшее воображение химика, стало обычным... Однако своеобразие этой области химии так велико, что она до сих пор дарит новые явления и факты, которые, с одной стороны, расширяют теоретические представления в химии, а с другой — приводят к важным практическим результатам. Обе эти стороны доставляют огромное удовлетворение исследователю» [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Рохлин Е. М., Гамбарян Н. П. Арм. хим. журн., 1980, т. 33, с. 551.
2. Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1098.
3. Кнунянц И. Л., Полищук В. Р. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1139.
4. Полищук В. Р., Кнунянц И. Л. Там же, 1975, т. 44, с. 685.
5. Кнунянц И. Л. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, т. 7, с. 276.
6. Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Там же, 1970, т. 15, с. 5.
7. Кнунянц И. Л., Рохлин Е. М., Чебурков Ю. А. Там же, 1970, т. 15, с. 15.
8. Гамбарян Н. П. Там же, 1967, т. 12, с. 65.
9. Синтезы фторорганических соединений/Под ред. Кнунянца И. Л., Якобсона Г. Г. М.: Химия, 1973.
10. Дяткин Б. Л., Мочалина Е. П., Кнунянц И. Л. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 979.
11. Рохлин Е. М., Абдуганиев Е. Г., Утебаев У. Там же, 1976, т. 45, с. 1177.
12. Дяткин Б. Л., Делгина Н. И., Стерлинг С. Р. Там же, 1976, т. 45, с. 1205.
13. Гамбарян Н. П. Там же, 1976, т. 45, с. 1251.
14. Рожков И. Н. Там же, 1976, т. 45, с. 1222.
15. Тюленева В. В., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Там же, 1982, т. 51, с. 3.
16. Фокин А. В., Коломиц А. Ф., Васильев Н. В. Там же, 1984, т. 53, с. 398.
17. Кнунянц И. Л., Сизов Ю. А., Ухаров О. В. Там же, 1983, т. 52, с. 976.
18. Gambaryan N. P., Rokhlin E. M., Zeifman Yu. V., Chen Ching-yun, Knunyants I. L. Angew. Chem., 1966, B, 78, S. 1008.
19. German L. S., Knnipants I. L. Ibid., 1969, R, 81, S. 321.
20. Cheburkov Yu. A., Knunyants I. L. Fluor. Chem. Rev., 1967, v. 1, p. 107.
21. Dyatkin B. L., Mochalina E. P., Knnipants I. L. Ibid., 1969, v. 3, p. 45.
22. Зейфман Ю. В., Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 431.
23. Rozhkov I. N. In: Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide/Ed. by Baizer M. M., Lund H. N. Y.—Basel: Marcel Dekker, Inc., 1983, p. 805.
24. Knunyants I. L., Rokhlin E. M. Soviet Scientific Rev., B, Chem. Rev., v. 5/Ed. by M. E. Vol'pin. Amsterdam: OPA, 1984, p. 97.
25. Bekker R. A., Knunyants I. L. Ibid., p. 145.
26. Belen'kii G. G., German L. S. Ibid., p. 183.
27. Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П., Мысов Е. И., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 886.

¹² Аналогично метастабильный ентиол $(CF_3)_2C=S(CH)C_2F_5$ изомеризуется в тиокетон $(CF_3)_2CHC(=S)C_2F_5$ [179]. Однако изомеризация соответствующего сульфенилхлорида $(CF_3)_2C=C(SCl)C_2F_5$ в α -хлортокетон $(CF_3)_2CClC(=S)C_2F_5$ обратима [180]; здесь обнаружен новый вид катионотропной тautomerии — хлоротропия.

28. Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П., Мысов Е. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2343.
29. Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П. Там же, 1984, с. 1367.
30. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Розов Л. А., Кнунианц И. Л. Там же, 1984, с. 2558.
31. Беккер Р. А., Розов Л. А., Попкова В. Я. Там же, 1983, с. 2575.
32. Кнунианц И. Л., Кильдишева О. В., Быховская Э. Г. Докл. АН СССР, 1947, т. 57, с. 49.
33. Yakobson G. G., Akhmetova N. E. Synthesis, 1983, p. 169.
34. Clark J. H. Chem., Rev., 1980, v. 80, p. 429.
35. Svoboda J. Chem. Listy, 1980, v. 74, p. 469.
36. Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Виноградова С. В., Кнунианц И. Л. Франц. пат. 2212361 (1974); С. А., 1975, в. 82, 157007.
37. Лившиц Б. Р., Виноградова С. В., Кнунианц И. Л., Берестнева Г. Л., Дымшиц Т. Х. Высокомолекулярные соединения, 1973, т. 15А, с. 961.
38. Плетнев С. И., Баргамова М. Д., Кнунианц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1092.
39. Knunyants I. L., Bargamova M. D., Pletnev S. I. J. Fluor. Chem., 1985, v. 29, p. 161.
40. Кнунианц И. Л., Стручков Ю. Т., Баргамова М. Д., Еспенбергов А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 1097.
41. German L. S., Kiryukin M. A. The II Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists. Moscow, 1981, p. 100.
42. Курыкин М. А., Герман Л. С., Кнунианц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2827.
43. Баргамова М. Д., Мирзабекянц Н. С., Чебурков Ю. А., Кнунианц И. Л. Там же, 1976, 1326.
44. Тейлор Н. Ф., Кент П. В. В сб.: Успехи химии фтора, т. 3—4. Л.: Химия, 1970, с. 374.
45. Hudlicky M. Chemistry of Organic Fluorine Compounds. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1976.
46. Кнунианц И. Л., Герман Л. С., Казьмина Н. Б. Пат. ФРГ 2014216 (1971); С. А., 1972, в. 76, 25310.
47. Polishchuk V. R., German L. S. Tetrahedron Letters, 1972, p. 5169.
48. Казьмина Н. Б., Герман Л. С., Рубин И. Д., Кнунианц И. Л. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1329.
49. Гринберг В. А., Полищук В. Р., Каневский Л. С., Герман Л. С., Васильев Ю. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2356.
50. Розенберг Г. Я., Макаров К. Н. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, с. 387.
51. Чамберс Р. Д., Моббс Р. Г. В сб.: Успехи химии фтора, т. 3—4. Л.: Химия, 1970, с. 255.
52. Пат. США 2409274 (1946); С. А., 1947, в. 41, 982.
53. Пат. США 2409315 (1946); С. А., 1947, в. 41, 987.
54. Кнунианц И. Л., Фокин А. В. Изв. АН СССР. ОХН, 1952, с. 261.
55. Кнунианц И. Л., Щекотихин А. И., Фокин А. В. Там же, 1953, с. 282.
56. Кнунианц И. Л., Герман Л. С., Дяткин Б. Л. Там же, 1956, с. 1353.
57. Makarov K. N., Gervits L. L., Knunyants I. L. J. Fluor. Chem., 1977, v. 10, p. 157.
58. Makarov K. N., Gervits L. L., Cheburkov Yu. A., Knunyants I. L., Sass V. P. Ibid., 1977, v. 10, p. 323.
59. Южелевский Ю. А., Федосеева Н. Н., Макаров К. Н., Гервиц Л. Л. Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19Б, с. 874.
60. Снегирев В. Д., Гервиц Л. Л., Макаров К. Н., Кнунианц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2641.
61. Снегирев В. Ф., Макаров К. Н., Заболотских В. Ф., Сорокина М. Т., Кнунианц И. Л. Там же, 1983, с. 2775.
62. Снегирев В. Ф., Захарова Е. В., Макаров К. Н. Там же, 1985, с. 1352.
63. Снегирев В. Ф., Макаров К. Н. Там же, 1985, с. 2066.
64. Снегирев В. Ф., Макаров К. Н. Там же, 1986, с. 106.
65. Степанов А. А., Рожков И. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 106.
66. Knunyants I. L., Rozhkov I. N., Stepanoff A. A. J. Fluor. Chem., 1980, v. 16, p. 403.
67. Rozhkov I. N., Stepanoff A. A. The III Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists. Tokyo, 1983, p. 12-1.
68. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1920.
69. Казьмина Н. Б., Мысов Е. И., Квасов Б. А., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Е. Там же, 1984, с. 2743.
70. Казьмина Н. Б., Курбакова А. П., Лейтес Л. А., Квасов Б. А., Мысов Е. И. Журн. орган. химии, 1986, в печати.
71. Казьмина Н. Б., Кнунианц И. Л., Мысов Е. И., Кузъянц Г. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 163.
72. Гервиц Л. Л., Розов Л. А., Мирзабекянц Н. С., Макаров К. Н., Зейфман Ю. В., Чебурков Ю. А., Кнунианц И. Л. Там же, 1976, с. 1676.
73. Мирзабекянц Н. С., Чебурков Ю. А., Кнунианц И. Л. Там же, 1977, с. 2517.
74. Мирзабекянц Н. С., Гервиц Л. Л., Чебурков Ю. А., Кнунианц И. Л. Там же, 1977, с. 2772.
75. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Кнунианц И. Л. Там же, 1978, с. 2640.

76. Лурье Э. П., Гальперн Е. Г., Гамбарян Нина П., Рохлин Е. М., Мысов Е. И. Там же, 1980, с. 619.
 77. Knunyants I. L., Rozov L. A., Zeifman Yu. V., Cheburkov Yu. A. J. Fluor. Chem., 1977, v. 10, p. 351.
 78. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Кадыров А. А., Рохлин Е. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 1116.
 79. Черстков В. Ф., Галахов М. В., Стерлин С. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Там же, 1984, с. 1208.
 80. Кадыров А. А., Рохлин Е. М. Там же, 1983, с. 1353.
 81. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А., Константинов Ю. С., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 1305.
 82. Дяткин Б. Л., Беккер Р. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1966, т. 166, с. 106.
 83. Полящук В. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2024.
 84. Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П., Зейфман Ю. В. Там же, 1978, с. 1888.
 85. Симонян Л. А., Сафонова З. В., Гамбарян Н. П., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т. Там же, 1980, с. 358.
 86. Зейфман Ю. В., Рохлин Е. М., Утебаев У., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 1337.
 87. Кнунянц И. Л., Рожков И. Н., Степанов А. А., Антипин М. Ю., Краверс М. А., Стручков Ю. Т. Там же, 1979, т. 248, с. 1128.
 88. Урушадзе М. В., Абдуганиев Е. Г., Самойлова З. Е., Хафизов Х., Рохлин Е. М., Костяновский Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 176.
 89. Коштоян С. О., Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 837.
 90. Тер-Габриэлян Е. Г., Лурье Э. П., Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1380.
 91. Зейфман Ю. В., Дельцова Д. П., Кнунянц И. Л. Там же, 1976, с. 591.
 92. Беккер Р. А., Меликян Г. Г., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с 1600.
 93. Бенда А. Ф., Васильев Н. В., Елеев А. Ф., Сокольский Г. А. Там же, 1983, т. 19, с. 1181.
 94. Ермолов А. Ф., Елеев А. М. Там же, 1983, т. 19, с. 1343.
 95. Васильев Н. В., Вереникин О. В., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Там же, 1984, т. 20, с. 1498.
 96. Васильев Н. В., Хохлова С. А., Коломиец А. Ф., Сокольский Г. А. Там же, 1984, т. 20, с. 1983.
 97. Кадыров А. А., Рохлин Е. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2583.
 98. Степанов А. А., Беккер Г. Я., Курбакова А. П., Лейтес Л. А., Рожков И. Н. Там же, 1981, с. 2746.
 99. Степанов А. А., Рожков И. Н. Там же, 1983, с. 890.
 100. Rozhkov I., Stepanoff A., Borisov Yu., Kurykin M. J. Fluor. Chem., 1985, v. 29, p. 227.
 101. Rozhkov I. N., Stepanoff A. A., Borisov Y. A. The IV Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists. Kiev, 1985.
 102. Young J. A. Fluor. Chem. Rev., 1967, v. 1, p. 359.
 103. Шеппарт У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972, с. 236.
 104. Chambers R. D., Storey R. A., Musgrave W. K. R. Chem. Commun., 1966, p. 384.
 105. Гервиц Л. Л., Макаров К. Н., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1085.
 106. Постовой С. А., Ланцева Л. Т., Зейфман Ю. В. Там же, 1982, с. 210.
 107. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Кнунянц И. Л. Там же, 1986, с. 401.
 108. Игумнов С. М., Делягина Н. И., Зейфман Ю. В., Кнунянц И. Л. Там же, 1984, с. 827.
 109. Делягина Н. И., Игумнов С. М., Снегирев В. Ф., Кнунянц И. Л. Там же, 1981, с. 2238.
 110. Зейфман Ю. В., Постовой С. А., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 347.
 111. Черстков В. Ф., Постовой С. А., Ланцева Л. Т., Стерлин С. Р., Зейфман Ю. В., Герман Л. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2740.
 112. Дельцова Д. П., Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П. Там же, 1985, с. 2533.
 113. Knunyants I. L., German L. S., Delyagina N. I. J. Fluor. Chem. 1985, v. 29, p. 188.
 114. Anello L. G., Van Den Puyl M. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 377.
 115. Кнунянц И. Л., Делягина Н. И., Игумнов С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 861.
 116. Gervits L. L., Makarov K. N., Cheburkov Yu. A., Knunyants I. L. J. Fluor. Chem., 1977, v. 9, p. 45.
 117. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1102.
 118. Snegirev V. F., Makarov K. N., Knunyants I. L. J. Fluor. Chem., 1981, v. 17, p. 441.
 119. Volkonsky A. Yu., Rokhlin E. M. Ibid., 1984, v. 26, p. 183.
 120. Brice T. J., LaZerte J. D., Hals L. J., Pearson W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2698.
 121. Andreades S. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 4163.
 122. Кадыров А. А., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2344.

123. *Knunyants I. L., Sokolski G. A.* Angew. Chem. Internt. Ed., 1972, v. 11, p. 583.
 124. *Krespan C. G., England D. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5598.
 125. Черстков В. Ф., Стерлин С. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2791.
 126. Черстков В. Ф., Стерлин С. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Там же, 1982, с. 2796.
 127. Черстков В. Ф., Стерлин С. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Там же, 1983, с. 1872.
 128. Черстков В. Ф., Стерлин С. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Там же, 1984, с. 2152.
 129. Черстков В. Ф., Стерлин С. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Там же, 1985, с. 220.
 130. Черстков В. Ф., Стерлин С. Р., Герман Л. С., Кнунянц И. Л. Там же, 1982, с. 1917.
 131. *Olah G. A., Mo Y. K.* Adv. in Fluor. Chem., 1973, v. 7, p. 69.
 132. Беленький Г. Г., Савичева Г. И., Лурье Э. П., Герман Л. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1430.
 133. Беленький Г. Г., Савичева Г. И. Герман Л. С. Там же, 1978, с. 1433.
 134. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С. Там же, 1980, с. 2117.
 135. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С. Там же, 1980, с. 2821.
 136. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С. Там же, 1982, с. 1591.
 137. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С. Там же, 1982, с. 2411.
 138. Петров В. А., Беленький Г. Г., Герман Л. С. Там же, 1984, с. 438.
 139. Петров В. А., Беленький Г. Г., Галахов М. В., Бахмутов В. И., Герман Л. С., Федин Э. И. Там же, 1984, с. 2811.
 140. Галахов М. В., Петров В. А., Бахмутов В. И., Беленький Г. Г., Квасов Б. А., Герман Л. С., Федин Э. И. Там же, 1985, с. 306.
 141. Галахов М. В., Снегирев В. Ф., Макаров К. Н., Бахмутов В. И. Там же, 1985, с. 2302.
 142. Измайлов В. М., Стерлин Р. Н., Исаев В. Л., Листов А. А., Топников И. В., Кнунянц И. Л. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, с. 354.
 143. Дяткин Б. Л., Ланцева Л. Т., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 1306.
 144. Герман Л. С., Савичева Г. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 478.
 145. Казьмина Н. Б., Красникова Г. С., Лурье Э. П., Мысов Е. И., Кнунянц И. Л. Там же, 1975, с. 2525.
 146. Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т., Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П. Там же, 1981, с. 588.
 147. Тер-Габриэлян Е. Г., Гамбарян Н. П. Там же, 1980, с. 1214.
 148. Тер-Габриэлян Е. Г., Парнес З. Н., Гамбарян Н. П., Симонян Л. А. Там же, 1983, с. 1656.
 149. Несмеянов А. Н., Колобова Н. Е., Злотина И. Б., Локшин Б. В., Лещева И. Ф., Знобина Г. К., Анисимов К. Н. Там же, 1976, с. 1124.
 150. Гамбарян Н. П., Дельцова Д. П., Лившиц В. А., Тер-Габриэлян Е. Г. Там же, 1986, в печати.
 151. Беккер Р. А., Меликян Г. Г., Лурье Э. П., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 1820.
 152. *Dyatkin B. L., Makarov K. N., Knunyants I. L.* Tetrahedron. 1971, v. 27, p. 51.
 153. *Redwood M. E., Willis C. J.* Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 389.
 154. Коленко И. П., Филикова Т. И., Запевалов А. Я., Мочалина Е. П., Герман Л. С., Полищук В. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 667.
 155. *Adelman R. L.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1400.
 156. Еспенбетов А. А., Яновский А. И., Стручков Ю. Т., Симонян Л. А., Гамбарян Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 607.
 157. Зейфман Ю. В., Тер-Габриэлян Е. Г., Дельцова Д. П., Гамбарян Н. П. Там же, 1979, 396.
 158. *Zubovicz Z., Ishikawa N.* J. Fluor. Chem., 1976, v. 8, p. 43.
 159. Утебаев У., Абдуганиев Е. Г., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 386.
 160. Зейфман Ю. В., Симонян Л. А., Сафонова З. В., Гамбарян Н. П. Там же, 1981, с. 1367.
 161. Кржижевский А. М., Мирзабекянц Н. С., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л. Там же, 1974, с. 2513.
 162. Сафонова З. В., Симонян Л. А., Гамбарян Н. П. Арм. хим. журн., 1979, т. 32, с. 315.
 163. Гамбарян Н. П., Кайтмазова Г. С., Карагаманова Э. М., Симонян Л. А., Сафонова З. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 1102.
 164. Беккер Р. А., Меликян Г. Г., Дяткин Б. Л., Кнунянц И. Л. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1377.
 165. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Тюленева В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2662.
 166. Кнунянц И. Л., Баргамова М. Д., Мысов Е. И. Там же, 1979, с. 2822.
 167. *Kostyanovsky R. G., Tchervin I. I., Fomichev A. A., Samoilova Z. E., Makarov C. N., Zeifman Yu. V., Dyatkin B. L.* Tetrahedron Letters, 1969, p. 4021.
 168. Дельцова Д. П., Сафонова З. В., Гамбарян Н. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2736.
 169. Гамбарян Н. П., Аветисян Э. А., Дельцова Д. П., Сафонова З. В. Арм. хим. журн., 1981, т. 34, с. 380.

170. Дельцова Д. П., Сафонова З. В., Гамбарян Н. П., Антипин М. Ю. Стручков Ю. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, 1881.
171. Krespan C. G. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 637.
172. Murto J. Finn. Chem. Letters, 1980, p. 48.
173. Hart H. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 520.
174. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Снегирев В. Ф., Кнусянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 621.
175. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Кнусянц И. Л. Там же, 1978, с. 1193.
176. Беккер Р. А., Попкова В. Я. Там же, 1978, с. 2775.
177. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Кнусянц И. Л. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 864.
178. Беккер Р. А., Меликян Г. Г., Дяткин Б. Л., Кнусянц И. Л. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1379.
179. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Кнусянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2347.
180. Беккер Р. А., Попкова В. Я., Снегирев В. Ф., Кнусянц И. Л. Там же, 1981, с. 2167.

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