

УДК 547.539.4

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ ГАЛОГЕНОВ

Малетина И. И., Орда В. В., Ягупольский Л. М.

Рассмотрены методы синтеза и свойства фторсодержащих органических производных поливалентных иода, брома и хлора.

Библиография — 162 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	925
II. Производные трехвалентных галогенов	926
III. Производные пятивалентных галогенов	939
IV. Электронная природа заместителей, содержащих поливалентный иод	946

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические производные поливалентного иода впервые получены Вильгеродтом в 1886 г. Методы синтеза и свойства соединений, содержащих иод в трех- и пятивалентном состоянии описаны в монографии [1] и обзорах [2—4]. Последующие обзоры посвящены отдельным типам соединений поливалентного иода — иодониевым солям и илидам [5, 6], диацилоксиодаренам [7]. В обзоре [8] наиболее подробно рассмотрены иодониевые илиды, а в обзоре [9] — применение соединений поливалентного иода в органическом синтезе.

Обзоров, посвященных фторсодержащим производным поливалентного иода, нет. Между тем некоторые типы таких соединений удалось синтезировать только благодаря введению в молекулу атомов фтора.

Химия фторсодержащих органических производных поливалентного иода активно развивается. Они находят все более широкое применение в качестве селективных окислителей, алкилирующих и фторирующих агентов, физиологически активных веществ.

В последние годы синтезированы некоторые фторсодержащие органические производные брома и хлора.

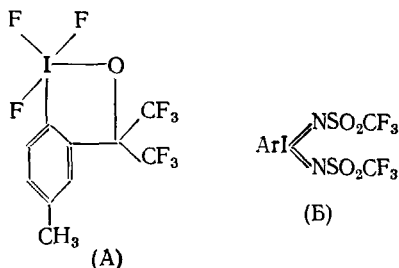
В настоящем обзоре рассмотрены опубликованные до 1987 г. данные по фторсодержащим органическим соединениям со связью углерод — поливалентный галоген.

Существуют следующие типы подобных соединений поливалентного иода.

1. Соединения трехвалентного иода, в которых атом иода связан с одним углеродным атомом. К ним относятся иодозилперфторалканы R_FIO , дифториодарены $AgIF_2$ и дифториодперфторалканы R_FIF_2 , бис-(трифторацетокси)иодарены $AgI(OCOCF_3)_2$ и бис-(трифторацетокси)иодперфторалканы $R_FI(OCOCF_3)_2$, диметоксиодтрифторметан $CF_3I(OCH_3)_2$, а также μ -оксосоединения, в которых атомы иода связаны кислородным мостиком, $AgI(OCOCF_3)-O-I(OCOCF_3)Ag$. К этому же типу соединений относятся иминоиодарены, например $AgI=NSO_2CF_3$.

2. Соединения трехвалентного иода, содержащие атом иода, связанный с двумя атомами углерода. К ним относятся арилперфторалкил- и арил- α, α -дигидрополифторалкилиодониевые соли, например $C_6H_5IC_6F_4BF_4^-$, а также иодониевые илиды типа $AgI=C(SO_2F)_2$.

3. Соединения пятивалентного иода, в которых атом иода связан с одним углеродным атомом. К ним относятся иодилперфторалканы $R_F IO_2$, дифториодиларены $AgIOF_2$ и дифториодилперфторалканы $R_F IOF_2$, тетрафториодарены $AgIF_4$ и тетрафториодперфторалканы $R_F IF_4$, *тетракис*-(перфторацилокси)иодарены $AgI(OCOR_F)_4$, *бис*-(перфторацилокси)иодиларены $AgI(O)(OCOR)_2$. К этому типу соединений можно отнести и трифторпериодинан (А), а также *бис*-(имино)иодарены (Б):



4. Соединения пятивалентного иода, в которых атом иода связан с двумя атомами углерода. К ним относятся дифенилиодозильные соли, например $(C_6H_5)_2IF_3$, $(C_6H_5)_2I(O)OCOCF_3$.

Имеющиеся в литературе данные о фторсодержащих органических производных поливалентных брома и хлора немногочисленны. Синтезированы соединения $R_F BrF_2$, $R_F Br(OCOCF_3)_2$ и $R_F ClF_2$. Сведения о синтезе $C_6F_5Cl(F) - Cl(F)C_6F_5$ вряд ли являются достоверными.

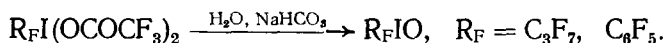
II. ПРОИЗВОДНЫЕ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ГАЛОГЕНОВ

1. Методы получения

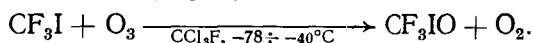
а) Иодозилсоединения

До недавнего времени были известны только ароматические иодозилсоединения $AgIO$, стабильность которых вызвана, по-видимому, сопряжением положительно заряженного атома иода с ароматическим ядром. Методы получения иодозиларенов описаны в обзорах [1—4]. Наиболее удобный из них основан на щелочном гидролизе диацетокси-иодаренов [10].

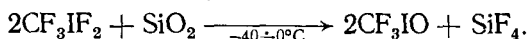
Первый представитель перфторалифатических иодозилсоединений — иодозилперфторпропан получен гидролизом *бис*-(трифторацетокси)перфторпропана в присутствии бикарбоната натрия [11]. Аналогично синтезирован и иодозилпентафторбензол [11, 12]:



Вопреки утверждению [13] о том, что иодозилсоединения не образуются при действии озона на перфторалкилиодиды, этим способом удалось получить иодозилтрифторметан [14]:



Это же соединение образуется при действии мелкодисперсной двуокиси кремния на дифториодтрифторметан в ацетонитриле [14]:

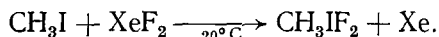


Относительная стабильность иодозилперфторалканов связана с электроноакцепторным влиянием перфторалкильного радикала.

б) Дифториод-, дифторбром- и дифторхлорсоединения.

Первые представители дифториодсоединений — дифториодарены были получены действием 40% -ной фтористоводородной кислоты на иодо-

окси)идпроизводных невозможно по той же причине. Оказалось, что дифториодметан образуется с количественным выходом при взаимодействии дифторида ксенона с избытком иодистого метила [30—32]:



Продукт охарактеризован только по спектрам ЯМР ^1H и ^{19}F .

Дифториодэтан получен из иодистого этила с применением очень мягкого фторирующего агента CsSO_4F [33].

Образование дифторбромаренов при окислении бромаренов дифторидом ксенона [34] и синтезе диарилбромониевых солей конденсацией аренов с BrF_3 [35] зафиксировано методом ЯМР ^{19}F .

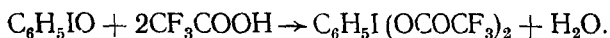
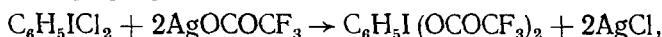
Позже было описано [36, 37] получение дифторбромпентафторбензола взаимодействием $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ с элементарным фтором при 128°C . $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ выделяли методом препаративной хроматографии. Однако авторы [38, 39] считают, что продукт реакции элементарного фтора с $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ не является $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$. Они получили $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ замещением атома фтора в BrF_3 на пентафторфенильный остаток и подтвердили его образование исследованием спектров ЯМР ^{19}F , ИК- и масс-спектров, а также химическими реакциями.



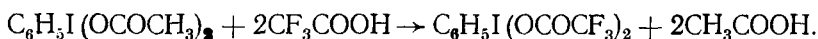
Образование $\text{C}_6\text{F}_5\text{ClF}_2$ при взаимодействии $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ с элементарным фтором описано в работах [40, 41]. В качестве побочного продукта в этой реакции предполагается образование $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}(\text{F})-\text{Cl}(\text{F})\text{C}_6\text{F}_5$, синтезу и доказательству строения которого посвящена работа [42]. Возможность существования такого соединения нам представляется сомнительной.

в) *бис*-(Трифторацетокси)иод- и *бис*-(трифторацетокси)бромсоединения

Первый представитель таких соединений — *бис*(трифторацетокси)иодбензол получен действием трифторацетата серебра на дихлоридбензол или трифторуксусной кислоты на иодозилбензол [43]:

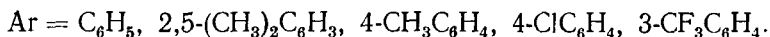
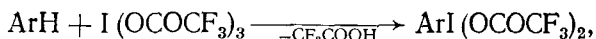


Позже был предложен метод синтеза этого соединения из диацетоксиидбензола обменной реакцией с трифторуксусной кислотой при 60°C [44, 45]:



Синтез *бис*-(трифторацетокси)иодпентафторбензола был осуществлен окислением иодпентафторбензола азотной кислотой в присутствии трифторуксусного ангидрида [12] или трифторнадуксусной кислотой [23].

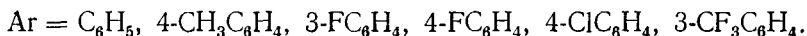
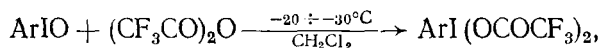
Для получения *бис*-(трифторацетокси)иодаренов, содержащих в бензольном кольце не очень сильные электронодонорные и электроноакцепторные заместители, разработан метод прямого введения $\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$ -группы в ароматическое ядро действием *трис*-трифторацетата иода [12, 23] в трифторуксусной кислоте [46]:



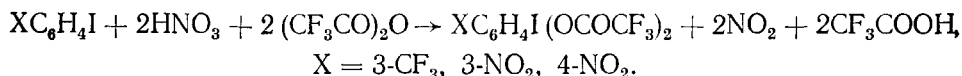
Оказалось, что из бензотрифорида образуется только мета-изомер, из толуола — смесь 38% орто- и 62% пара-изомера, а из хлорбензола — 6% орто- и 94% пара-изомера. Такой состав изомеров свидетельствует об электрофильном механизме реакции.

Для синтеза *бис*-(трифторацетокси)иодаренов из иодозиларенов лучше вместо трифторуксусной кислоты применять ее ангидрид. Реак-

ция протекает с количественным выходом [46, 47]:



Последние два метода не применимы для получения *бис*-(трифторацетокси)иодаренов, содержащих сильные электроноакцепторные заместители. В этом случае было использовано окисление иодарена дымящей азотной кислотой в присутствии трифторуксусного ангидрида [48]:

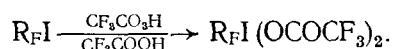


Реакция проходит с количественным выходом.

Первый представитель карбоксилатов трехвалентного брома — *бис*-(трифторацетокси)бромпентафторбензол синтезирован взаимодействием дифторбромпентафторбензола с трифторуксусным ангидридом при 0° С в хладоне-11 [39].

Насыщенные алифатические ди(ацилокси)иодсоединения до недавнего времени известны не были. Попытки окисления иодалканов в иодозилсоединения или их производные не привели к успеху, так как при этом происходил разрыв С—I-связи.

Первые соединения такого типа — *бис*-(трифторацетокси)иодперфторалканы и *бис*-(трифторацетокси)иод- α,α -дигидрополифторалканы были получены окислением перфтор- и α,α -дигидрополифторалкилиодидов трифторнадуксусной кислотой в хлороформе или трифторуксусной кислоте [11, 28, 49]:

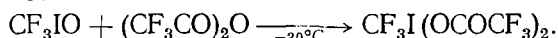


Реакция имеет общий характер. Исключение составляет только иодтрифторметан, который не удалось окислить трифторнадуксусной кислотой. Смесь другого окислителя — азотной кислоты с трифторуксусным ангидридом разлагает CF_3I и при этом с количественным выходом образуется *трис*-трифторацетат иода.

бис-(Трифторацетокси)иодтрифторметан синтезирован заменой атомов фтора на трифторацетоксигруппы при взаимодействии дифториодтрифторметана с избытком трифторуксусного ангидрида при -40°C [50]. В качестве промежуточного продукта образуется $\text{CF}_3\text{IF}(\text{OCOCF}_3)$:

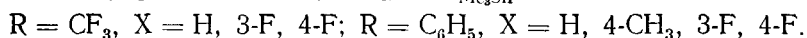
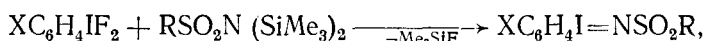


бис-(Трифторацетокси)иодтрифторметан можно получать и действием избытка трифторуксусного ангидрида на иодозилтрифторметан [50]:



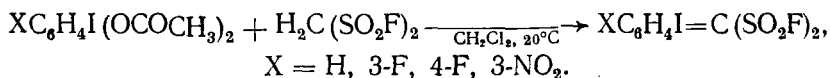
г) Фторсодержащие илиды трехвалентного иода и иминоиодарены

Иминоиодарены впервые получены реакцией диацетоксиидаренов с *n*-толуолсульфамидом в метаноле в присутствии KOH [51]. В этих же условиях из трифторацетамида и $\text{PhI}(\text{OCOCH}_3)_2$ образуются трифторацетилиминоидбензол $\text{PhI}=\text{NCOCF}_3$ [52]. Получить таким методом соединения, содержащие группу $\text{I}=\text{NSO}_2\text{CF}_3$, не удалось. Для синтеза трифторметилсульфонилиминоидаренов разработан метод, заключающийся во взаимодействии дифториодаренов с *N,N*-*бис*-(триметилсилил)трифторметансульфамидом [53]. Исходя из *N,N*-*бис*-(триметилсилил)бензолсульфамида были получены фенилсульфонилиминоидарены [47, 54]:



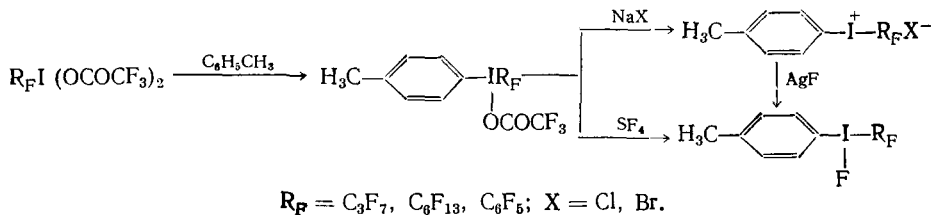
Аналогично получили $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Арилиодонийды (фторсульфонил) метилиды синтезированы взаимодействием диацетоксиодаренов с метандисульфотридом [47, 55]:

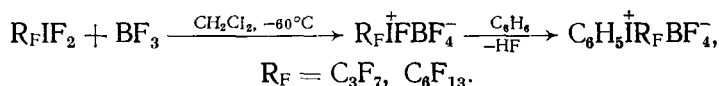


д) Арилперфторалкилиодониевые соли

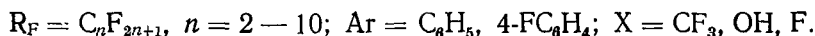
Эти соединения впервые получены в 1971 г. [49] конденсацией *бис*-(трифторацетокси)идперфторалканов с бензолом и толуолом в трифторуксусной кислоте. Действием хлористого или бромистого натрия в водно-ацетоновом растворе полученные трифторацетаты превращаются в хлориды и бромиды. Фториды арилперфторалкилиодония образуются из трифторацетатов при действии четырехфтористой серы или из хлоридов обменом с фтористым серебром:



Для повышения устойчивости и реакционной способности арилперфторалкилиодониевых солей синтезированы иодониевые соли с нуклеофильным анионом BF_4^- реакцией дифториодперфторалканов с бензолом в присутствии BF_3 [56]:



Синтезированы арилперфторалкилиодониевые соли с анионом трифторметансульфонокислоты (трифлат-анионом) [57]. Конденсацию *бис*-(трифторацетокси)идперфторалканов с бензолом или фторбензолом проводили в хладоне-113 или трифторуксусной кислоте при 0°C в присутствии трифторметансульфонокислоты, серной или фторсульфоновой кислот



Таковыми методами получены и диодониевые соли — α, ω -*бис*-(арил-иодоний)перфторалканы с анионами BF_4^- [58] и $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ [59], а также арил-1,1-дигидрополифторалкилиодониевые соли с метиленовой группой у атома иода и анионами Br^- [28], BF_4^- [60], $\text{OSO}_2\text{SF}_3^-$ [61]. Заменяв при синтезе солей арилперфторалкилиодония трифторметансульфонокислоту на полимерную сульфокислоту — нафион-Н, получили иодониевую соль с полимерным анионом [62]. Синтез трифлатов арилперфторалкилиодония обобщен в работе [63].

2. Свойства фторсодержащих органических соединений трехвалентного иода

а) Иодозилсоединения

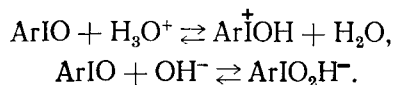
Иодозиларены — желтоватые или зеленоватые твердые вещества, обладающие характерным запахом. Они малоустойчивы, при плавлении взрываются, при стоянии диспропорционируют [4]:



Ароматические иодозилсоединения нерастворимы в органических растворителях, плохо растворимы в воде. На основании мессбауэровских

спектров [64] и сопоставления ИК- и Раман-спектров [65] полагают, что в кристаллах иодозилбензола атомы иода координированы *T*-образно с атомами кислорода и лежат с ними в одной плоскости. Предполагается, что иодозилбензол представляет собой не полимер, а циклический олигомер [65].

Иодозиларены ведут себя как ангидриды гипотетической двухосновной кислоты $\text{ArI}(\text{OH})_2$. Они амфотерны и при добавлении кислот или оснований образуют малоустойчивые соли [4]:



Иодозилтрифторметан — бесцветное кристаллическое, очень неустойчивое вещество. Хранить его можно в темноте при низкой температуре. Он разлагается с выделением иода уже при 20°С, а при быстром нагревании в запаянном капилляре — при 45°С. При растворении в метаноле образуется метоксилат $\text{CF}_3\text{I}(\text{OCH}_3)_2$ [14].

Иодозилперфторпропан — более устойчивое соединение (т. разл. 70°С). Он не изменяется на воздухе при 20°С, но постепенно разлагается на свету [11].

б) Дифториод- и дифторбромсоединения

Дифториодарены — бесцветные или желтоватые кристаллические вещества, легко гидролизующиеся влагой воздуха до иодозиларенов [11], разъедающие при стоянии стеклянную посуду. Они растворимы в хлористом метиле, хлороформе, бензоле. Растворы дифториодтолуола в хлороформе можно хранить в стеклянной посуде 2—3 дня [4]. Химические сдвиги атомов фтора группы IF_2 в спектре ЯМР ^{19}F приведены в табл. 1. В работе [22] приведены спектры ЯМР ^1H и Раман-спектры этих соединений.

Дифториодиды пентафторбензола, *n*-перфторалканов и α,α -дигидрополифторалканов, полученные взаимодействием соответствующих бис(трифторацетокси)иодсоединений с четырехфтористой серой [11, 28] — низкоплавкие бесцветные кристаллические вещества или жидкости, хорошо растворимые в полярных органических растворителях. При нагревании выше температуры плавления они не разлагаются, перегоняются в вакууме. В литературе имеются данные о том, что указанные соединения, синтезированные другими методами [13, 23, 26] разлагаются при температурах выше 0°С. Вероятно это объясняется наличием примесей. Химические сдвиги атомов фтора группы IF_2 в спектре ЯМР ^{19}F различных дифториодперфторалканов приведены в табл. 1, колебательные спектры CF_3IF_2 — в работе [66].

При гидролизе дифториодперфторалканов определенных продуктов выделить не удалось. Предполагается [13], что в результате гидролиза образуются иодониевые соли типа $(\text{R}_F)_2\text{I}^+\text{X}^-$, где $\text{X} = \text{OH}^-$, IO_3^- , I^- или F^- .

Атомы фтора группы IF_2 в дифториодтрифторметане при действии избытка трифторуксусного ангидрида могут быть заменены на трифторацетоксигруппы [50], а при действии избытка пятиоксида азота — на нитратогруппы [67]. Дифториодтрифторметан образует аддукты 1:1 с ацетонитрилом, пиридином и хинолином. Стабильность этих комплексов возрастает с увеличением донорной способности основания [25].

Дифторбромпентафторбензол — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 35—36°С, не разлагающееся до 85°С [39].

Дифториодарены и дифториодалканы применяют в качестве мягких и селективных фторирующих агентов. При взаимодействии дифториодаренов с 1,1-дифенилэтиленом [68, 69] или стиролом [15] получают геминальные дифторсоединения, а не 1,2-дифторпроизводные, как ошибочно описано в работе [68]. Их образование объясняется перегруппи-

Таблица 1

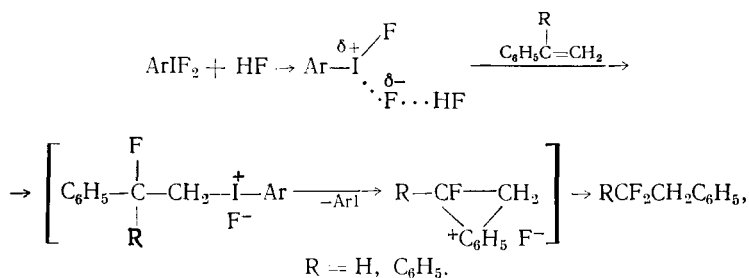
Химические сдвиги атомов фтора иодфторсодержащих заместителей (δ_F , м. д.) относительно CCl_3F в производных бензола и перфторуглеродов

$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$		R_FIF_2^*		Растворитель	Ссылки	R_FIF_4^*		Растворитель	Ссылки
X	δ_F^{**} , м. д.	R_F	δ_{IF_2} , м. д.			R_F	δ_{IF_4} , м. д.		
$\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$	-75,99	CF_3	-175,7	CH_3CN	[25]	CF_3	-32,4	CCl_3F	[145]
			-172,7	CCl_3F	[141]				
$\text{I}(\text{O})(\text{OCOCF}_3)_2$	-76,05	C_2F_5	-175,5	CH_3CN	[26]	C_2F_5	-30,2	CCl_3F	[145]
$\text{I}(\text{OCOCF}_3)_4$	-76,25	C_3F_7	-165,23***	—	[13]	C_3F_7	-23,03***	—	[13]
IF_2	-177,0	C_4F_9	-167,83***	—	[13]	$(\text{F}_3\text{C})_2\text{CF}$	-17,3	CCl_3F	[145]
IF_4	-25,67	$\text{F}_5\text{S}(\text{CF}_2)_2$	-175,5	CH_3CN	[27]	<i>n</i> - C_4F_9	-29,2	CCl_3F	[145]
$\text{I}=\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_2$	-72,94	$\text{F}_2\text{I}(\text{CF}_2)_n\text{IF}_2$	—	—	—	$\text{F}_5\text{S}(\text{CF}_2)_2$	-33,0	CH_3CN	[27]
$\text{I}=\text{NSO}_2\text{CF}_3$	-76,96	<i>n</i> =2	-171,4	—	[58]	$\text{F}_5\text{S}(\text{CF}_2)_4$	-29,9	CH_3CN	[27]
$\text{I} \begin{array}{l} \diagup \text{NSO}_2\text{CF}_3 \\ \diagdown \text{NSO}_2\text{CF}_3 \end{array}$	-77,11	<i>n</i> =4	-170,1	—	[58]	C_6F_5	-12,0	CH_3CN	[144]

* Спектральные характеристики приведены в [162];

** В CD_2Cl_2 [47];*** Пересчитаны относительно CCl_3F .

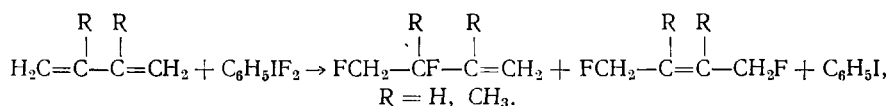
ровкой промежуточного феноний-катиона. Процесс катализируется HF [15, 18]:



Перегруппировки такого же типа наблюдались и при фторировании дифториодаренами 1-фенил-1-(3-хлорфенил)- или 1-фенил-1-(4-метоксифенил)этилена, а также 1-фенилциклопентена или 1-фенилциклогексена [18].

При взаимодействии дифториодаренов с норборненом [18] образуется смесь трех, а при реакции с норборнадиеном [70] — четырех продуктов, соотношение которых зависит от заместителя в бензольном ядре дифториодарена.

Фторирование дифториодбензолом 1,3-диенов [71] приводит к смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении примерно 1:2:

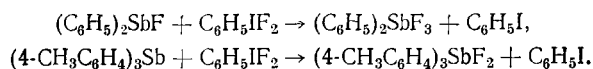


Применение ароматических дифториодидов в качестве фторирующих агентов осложняется тем, что в результате реакции получают иодарены, затрудняющие выделение продуктов фторирования. Это затруднение было устранено применением полимерного дифториодида [19, 20, 72]. Оказалось, что при его взаимодействии с фенилзамещенными олефинами и норборненом получают те же продукты, что и с дифториодаренами.

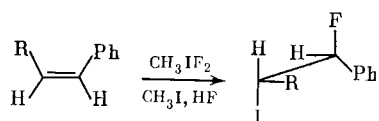
Интересный способ удаления из реакционной смеси иодарена описан в работе [73]. В качестве фторирующего агента предложена 4-дифториодфенилуксусная кислота. 4-Иодфенилуксусную кислоту, образующуюся в результате реакции фторирующего агента с замещенными 1,1-дифенилэтиленами, легко отмывают раствором соды.

Дифториодарены применяют также для превращения силилированных еноловых эфиров в α-фторкетоны [74].

Дифториодбензол оказался удобным агентом для окислительного фторирования ароматических производных трехвалентной сурьмы [75]:



Как уже отмечалось выше, дифториодметан не был выделен в чистом виде. Однако его растворы в избытке иодистого метила в присутствии фтористого водорода вводили в реакции с фенилзамещенными алкенами [76—78] и алкинами [79]. Оказалось, что при этом происходит присоединение по двойной связи атомов иода и фтора (элементов IF), которое не сопровождается перегруппировкой и протекает по правилу Марковникова, стереоселективно приводя к 1-фтор-2-иодпроизводным:

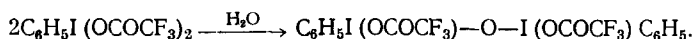


Аналогично реагируют 1,2- и 1,4-дигидронафталины [80]. 1,1-Дифенил-1-фтор-2-иодэтан получается при действии $C_2H_5IF_2$ на 1,1-дифенилэтилен [33].

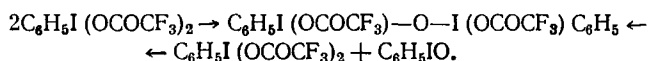
в) бис-(Трифторацетокси)иод- и бис-(трифторацетокси)бромсоединения

бис-(Трифторацетокси)иодарены представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при $100-160^\circ C$, растворимые в хлористом метиле, хлороформе, бензоле, эфире, нерастворимые в пентане. В растворах и при хранении они разлагаются медленно, при нагревании значительно быстрее. Донорные заместители в бензольном ядре понижают их устойчивость при хранении, а акцепторные — устойчивость к гидролизу.

При гидролизе водой ароматические бис-(трифторацетокси)иодсоединения превращаются в μ -оксосоединения [43]:



При щелочном гидролизе получают иодозиларены. μ -Оксосоединение образуется из бис-(трифторацетокси)иодбензола при нагревании до $70^\circ C$ или взаимодействии с иодозилбензолом [43]:



μ -Оксосоединения могут быть получены действием стехиометрического количества соответствующей кислоты на иодозилбензол [81]. В работе [81] подробно рассмотрены свойства, спектральные характеристики и кристаллическое строение различных μ -оксосоединений.

бис-(Трифторацетокси)иодарены восстанавливаются иодистым натрием или калием в кислой среде в соответствующие иодпроизводные [46, 82].

μ -Оксодифенилдиодозил-бис-трифторметансульфонат $C_6H_5I \cdot (OSO_2CF_3)-O-I-(OSO_2CF_3)C_6H_5$, полученный обработкой диацетоксибензола в хлороформе трифторметансульфоокислотой [83] или действием на иодозилбензол в хлористом метиле ангидрида трифторметансульфоокислоты [84] — желтое, малорастворимое в органических растворителях вещество с т. пл. $119-121^\circ C$ [83].

бис-(Трифторацетокси)иодперфторалканы и бис-(трифторацетокси)иод- α, α -дигидрополифторалканы — бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в полярных органических растворителях. Они могут храниться в тефлоновой посуде без доступа влаги длительное время. Производные перфторалканов более устойчивы, чем производные α, α -дигидрополифторалканов [28, 49]. Замена ароматического радикала на более электроноакцепторный поли- или перфторалкильный радикал увеличивает склонность бис-(трифторацетатов) к гидролизу [49].

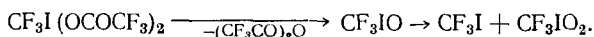
В отличие от бис-(трифторацетокси)иодперфторалканов, бис-(трифторацетокси)иод- α, α -дигидрополифторалканы при взаимодействии с водой превращаются не в иодозил-, а в мезо-оксосоединения [28].

μ -Оксосоединения α, α -дигидрополифторалканов — бесцветные кристаллические вещества, более высокоплавкие и менее растворимые в органических растворителях, чем соответствующие бис-(трифторацетокси)иодиды.

Особенностью мезо-оксосоединений является их растворимость в воде (уменьшающаяся с увеличением длины углеродной цепи полифторированного радикала).

Гидролиз бис-(трифторацетокси)иод- α, α -дигидрополифторалканов 5%-ным раствором бикарбоната натрия приводит к чрезвычайно неустойчивым иодозилсоединениям, которые разлагаются с выделением иода [28].

Термическое разложение *бис*-(трифторацетокси)иодтрифторметана происходит по схеме [50]:



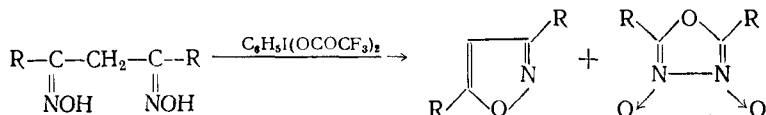
При низких температурах реакция останавливается на стадии образования иодозилтрифторметана.

бис-(Трифторацетокси)бромпентафторбензол $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}(\text{OCOCF}_3)_2$ — светло-желтое вещество, плавящееся с разложением при 54°C . В работе [39] приведен его спектр ЯМР ^{19}F , ИК- и масс-спектры.

Ди(ацетокси)иодарены широко применяются в органическом синтезе [7, 9] в качестве окислителей, ацетоксилирующих агентов и реагентов для получения иодониевых солей. *бис*-(Трифторацетокси)иодарены являются более сильными окислителями и электрофильными агентами, чем ди(ацетокси)иодарены. Это объясняется тем, что трифторацетоксигруппа обладает большим электроноакцепторным индукционным эффектом, чем ацетоксигруппа ($\sigma_{\text{I}(\text{OCOCF}_3)} = 0,27$; $\sigma_{\text{I}(\text{OCOCF}_3)} = 0,65$) [85], и на атоме иода в *бис*-(трифторацетокси)иодаренах сосредоточен больший положительный заряд.

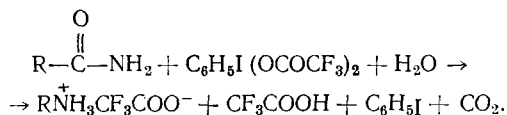
бис-(Трифторацетокси)иодарены находят применение в реакциях окисления, трифторацетоксилирования, галогенирования и синтеза других соединений трехвалентного иода. *бис*-(Трифторацетокси)иодбензол используют в различных реакциях дегидрирования, которые проходят в мягких условиях. С его помощью гидразосоединения превращаются в азосоединения, тиофенолы — в дисульфиды, гидрохиноны — в хиноны, 1,2-диоксимы — в фуроксаны, N-замещенные гидроксиламины — в нитрозосоединения, первичные и вторичные спирты — в альдегиды и кетоны [45].

С помощью *бис*-(трифторацетокси)иодбензола были получены ранее недоступные фуроксано[3,4-*b*]хиноксалины [9, 86]. 1,3-Диоксимы в этой реакции образуют смеси изоксазолов и 1,3,4-оксадиазол-3,4-диоксидов [7]:



транс-2-Ненасыщенные 1,4-диоксимы окисляются в смеси 3а,6а-дигидроксазоло[5,4-*d*]изоксазолов и пиридазин-1,2-диоксидов [87, 88].

бис-(Трифторацетокси)иодбензол в мягких условиях превращает амиды кислот в амины (перегруппировка Гофмана) [89—91]:



Эта же реакция применяется для расщепления пептидов с концевыми COOH -группами, что дает возможность определять последовательность аминокислот [92], а также для синтеза *L*-2,3-диаминопропионовой кислоты — составной части полипептидного антибиотика [93].

С помощью *бис*-(трифторацетокси)иодбензола было осуществлено окисление арилацетиленов в α -дикетоны [94] и бензальдегидов в бензойные кислоты [95]. Он был применен в синтезе морфинов как агент для окислительной циклизации [96].

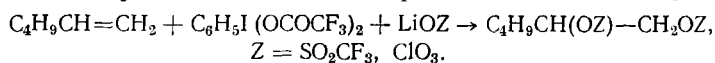
К реакциям трифторацетоксилирования относятся окислительное расщепление дибензиловых эфиров [97], раскрытие цикла в оксиранах (приводящее после гидролиза трифторацетатов к оксиальдегидам и оксикетонам [98]) и в арилциклопропанах [99—101].

Реакции окислительного замещения галогена, главным образом иода, в алкилгалогенидах [102, 103] приводят к эфирам трифторуксусной кислоты, например:



бис-(Трифторацетокси)иодбензол с высоким выходом вводит в молекулы алкенов две трифторацетоксигруппы, полученные *бис*-эфиры легко гидролизуются в гликоли [9]. При взаимодействии *бис*-(трифторацетокси)иодбензола с арилдиазометанами и арилдиазотанами основными продуктами являются эфиры трифторуксусной кислоты $\text{ArCH}_2\text{OCOCF}_3$ или $\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{OCOCF}_3$ [9]. Реакция трифторацетоксилирования была применена для синтеза кодеина [104].

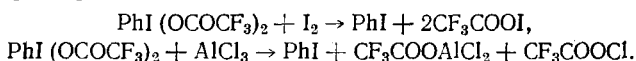
На примере взаимодействия 1-гексена или циклогексена с *бис*-(трифторацетокси)иодбензолом в присутствии перхлората или трифлата лития, приводящего к образованию *бис*-трифлатов или *бис*-перхлоратов 1,2-гексан- или 1,2-циклогександиола, явление конкурентного связывания суперслабых анионов распространено на реакции сопряженного присоединения арилиодозосолей по кратной $\text{C}=\text{C}$ -связи [105, 106].



бис-Трифлаты и *бис*-перхлораты 1,2-гександиолов образуются и при действии на гексен-1 или циклогексен *мезо*-оксодифенилдиодозодитрифторметансульфоната или соответствующего перхлората [83]. Позже эта реакция была распространена и на бутадиен [84].

Значительный интерес представляют реакции галогенирования смесью *бис*-(трифторацетокси)иодбензола с галогенами. Как было показано [107], система *бис*-(трифторацетокси)иодбензол/иод является эффективным агентом для иодирования ароматических соединений. Этим методом иод был введен в ряд алкил- и галогенбензолов, в различные многоядерные ароматические углеводороды, некоторые гетероциклические соединения [107, 108], в *о*- и *м*-карбораны [109], а также в арилциклопропаны [110].

Галогенирование различных ароматических соединений смесями $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$ с галогенами, а также с галогенидами бора и алюминия, описано в работах [111, 112]. Во всех этих реакциях, по-видимому, генерируется сильный галогенирующий агент — трифторацетилгипогалогенит, например:



бис-(Трифторацетокси)иодбензол был использован и для синтеза других соединений трехвалентного иода, например трифторацетата фенол-2-тиенилиодония [113]. Первый представитель соединений трехвалентного иода, содержащий две связи $\text{I}-\text{N}$ — ди(фталимидо)иодбензол был получен реакцией *бис*-(трифторацетокси)иодбензола с фталимидом калия [114]. Оказалось, что аналогичные соединения образуются и из других циклических имидов [115].

При взаимодействии *бис*-(трифторацетокси)иодбензола с нитрозамещенными фенолами получены нитрофенилиодонийфеноляты [116].

г) Фторсодержащие илиды трехвалентного иода и иминоиодарены

Ацилиминоиодарены — кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при 100—130° С. Трифторметансульфонилимино- и трифторацетилиминоиодарены легко гидролизуются влагой воздуха, в то время как фенол- и *п*-толилсульфонилиминоиодарены превращаются в иодозиларены только при щелочном гидролизе. В ИК-спектрах этих соединений характеристические колебания SO_2 -группы сдвинуты в сторону более коротких частот по сравнению с соответствующими сульфамидами [51—54].

Ацилиминоиодарены могут быть использованы для реакций переилидирования. Например, при взаимодействии тозилминоиодбензола с тиоанизолом, диметилсульфоксидом и трифенилфосфином получают соответствующие иминосульфураны и иминофосфораны [51]. При катализе железом или марганец-порфиринами соединения $\text{PhI}=\text{NR}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_4 , C_6H_3 , C_6H_2 , C_6H , C_5H_4 , C_5H_3 , C_5H_2 , C_5H , C_4H_3 , C_4H_2 , C_4H , C_3H_2 , C_3H , C_2H_2 , C_2H , C_1H_2 , C_1H) образуются в высоких выходах [51].

=тозил или SO_2CF_3) реагируют с алкенами, образуя N-замещенные азиридины [52].

Арилиодоний ди(фторсульфонил)метилиты — бесцветные или чуть желтоватые кристаллические вещества, которые плавятся с разложением при $160\text{--}170^\circ\text{C}$ [47, 55], растворяются в полярных органических растворителях, не растворяются в пентане.

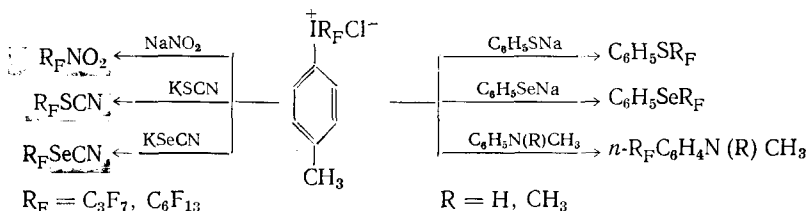
д) Арилперфторалкилиодониевые соли

Трифторацетаты и галогениды арилперфторалкилиодония — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в бензоле, хлористом метиле, ацетоне, ацетонитриле. Они более низкоплавки и менее устойчивы при хранении, чем диариллиодониевые соли [49]. Низкая температура плавления, по-видимому, объясняется более ковалентным характером связи иода с кислотным остатком, чем в диариллиодониевых солях, а малая устойчивость — внутримолекулярным взаимодействием нуклеофильного аниона с иониевым центром.

Иодониевые соли, содержащие анион BF_4^- — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ [56]. Соли, содержащие анион $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ («FITS-реагенты») [63] плавятся с разложением при более низких температурах ($120\text{--}130^\circ\text{C}$).

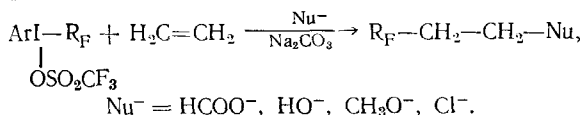
Борфториды и трифлаты арилперфторалкилиодония — устойчивые вещества, не разлагающиеся при хранении и под действием влаги воздуха.

Важным свойством арилперфторалкилиодониевых солей является их способность к передаче перфторалкильного радикала различным нуклеофильным агентам. Впервые это было показано на примере хлоридов *n*-толил-*n*-перфторалкилиодония [117]:



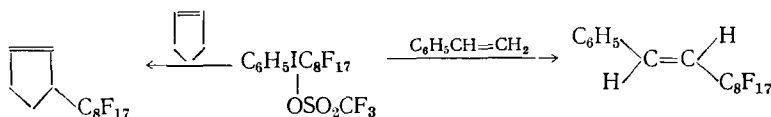
При использовании борфторидов фенилперфторалкилиодония в тех же условиях выходы продуктов перфторалкилирования *n*-нитрофенолята натрия, моно- и диметиланилина значительно выше, чем при использовании хлоридов и, по данным ГЖХ, приближаются к количественным [56].

Реакции «катионного» перфторалкилирования с помощью FITS-реагентов распространены на различные карбанионы [118, 119], ароматические соединения [120], тиолы [121], фенолы [120, 122] и ненасыщенные соединения [123—126]. Последние реагируют с трифлатами арилперфторалкилиодония различным образом в зависимости от субстрата и условий реакции. Этилен и другие алкены в присутствии основания образуют продукты присоединения [123]:



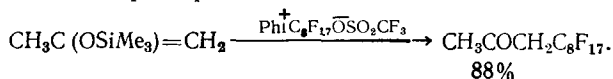
1,3-Алкадиены дают исключительно продукты 1,4-присоединения [123].

При проведении реакции с олефинами в других условиях, например, в хлористом метиле с добавлением пиридина, получают продукты замещения у винильного или аллильного атома углерода [123]:



Если реакцию трифлатов иодониевых солей с алкенами проводить в присутствии кислорода, перфторалкилирование сопровождается окислением; из алкенов образуются перфторалкилированные кетоны, из эфиров енолов — сложные эфиры, а из диенов — непредельные альдегиды и кетоны [124].

При взаимодействии трифлатов арилперфторалкилиодония с триметилсилиловыми эфирами енолов с высоким выходом получают α -перфторалкилкетоны, например:

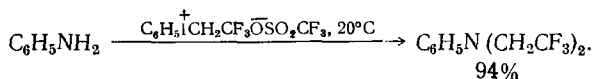


С различными алкинами, в зависимости от условий реакции, образуются продукты замещения, присоединения или окисления [126].

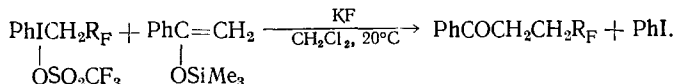
Изучено алкилирующее действие иодониевых солей, у которых перфторалкильный радикал отделен от атома иода метиленовой группой, — борфторидов [60] и трифлатов [61] арил-1,1-дигидрополифторалкилиодония [60, 127—129]. Показано, что эти соли являются более сильными алкилирующими агентами, чем их перфторалкильные аналоги, по-видимому, вследствие облегчения гетеролиза связи I—CH₂R_F по сравнению с I—CF₂R_F.

Отличия в реакционной способности иодониевых солей с перфторалкильным и с 1,1-дигидрополифторалкильным радикалом проявляются в их взаимодействии с азотсодержащими соединениями. В то время как арилперфторалкилиодониевые соли не алкилируют пиридин, арил-1,1-дигидрополифторалкилиодониевые соли алкилируют третичные амины, в том числе пиридин и другие гетероциклические азотистые основания [60, 127] с образованием четвертичных солей. Анилин, N-этиланилин и β -фенилэтиламин полифторалкилируются только по атому азота [60, 127], а в случае N,N-диметиланилина получается смесь четвертичной соли и продукта полифторалкилирования в пара-положение ароматического ядра [60].

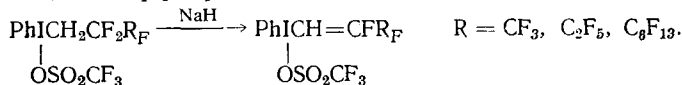
С помощью трифлата фенил-1,1-дигидротрифторэтилиодония в присутствии пространственно затрудненного замещенного пиридина удалось с высоким выходом осуществить диалкилирование анилина [127]:



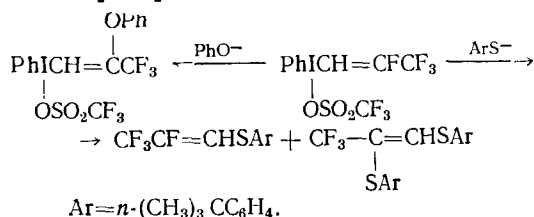
С триметилсилиловыми эфирами енолов в присутствии KF образуются с хорошим выходом β -перфторалкилкарбонильные соединения [129]:



Трифлаты арил(1,1-дигидрополифторалкил)иодония при действии оснований подвергаются дегидрофторированию с образованием трифлатов арил-(1-Н-перфтор-1-алкенил)иодония [128]:



При действии O-нуклеофилов замещается атом фтора у двойной связи, а с S-нуклеофилами эти соединения реагируют как полифторалкенилирующие агенты [128]:



Борфториды α, ω -бис-(арилиодоний)перфторалканов $C_6H_5I^+$.
 $(CF_2CF_2)_n I^+ C_6H_5$, $2BF_4^-$, $n=2, 3$, проявляют высокую антихолинэстеразную активность [130].

III. ПРОИЗВОДНЫЕ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ ГАЛОГЕНОВ

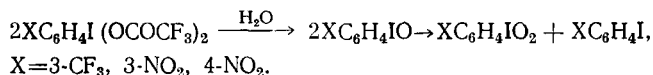
1. Методы получения

Исходными веществами для синтеза фторсодержащих ароматических производных пятивалентного иода являются иодиларены. Поэтому ниже кратко описаны их методы получения и свойства. В случае перфторалкильных производных пятивалентного иода наиболее доступны тетрафторидперфторалканы.

а) Иодилсоединения

Иодиларены получены почти 100 лет назад [131]. Наиболее удобны следующие методы их синтеза: диспропорционирование иодозиларенов с отгонкой образующихся иодаренов с водяным паром [132], окисление дихлориодаренов гипохлоритом натрия [133] и окисление иодаренов 40%-ной надуксусной кислотой [134]. Диспропорционированием иодозилпентафторбензола получен иодилпентафторбензол [135].

Предложена модификация метода диспропорционирования иодозиларенов для получения иодиларенов, содержащих в бензольном кольце сильные электроноакцепторные заместители, заключающаяся в том, что перегонке с водяным паром подвергают более доступные в данном случае бис-(трифторацетокси)иодарены. При этом происходит гидролиз и диспропорционирование образующихся иодозиларенов [48]:

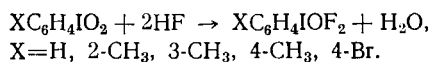


Иодиларены, в том числе и с электроноакцепторными заместителями в ядре, образуются с выходом 45—50% при окислении иодаренов броматом калия в серной кислоте [136]. Метод привлекает простотой и безопасностью.

Первый представитель алифатических иодилсоединений — иодилтрифторметан получен в результате длительной реакции CF₃IF₄ с мелкодисперсной двуокисью кремния в CCl₃F при 0° C [14].

б) Дифториодилсоединения

Дифториодиларены получены растворением иодиларенов в горячей 40%-ной фтористоводородной кислоте [3, 137]:

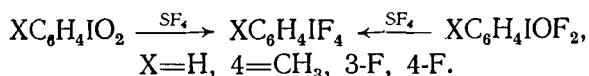


Аналогично синтезирован C₆F₅IOF₂ [135].

Из алифатических иодилдифторидов известен только дифториодилтрифторметан CF₃IOF₂. Он образуется при озонировании дифториодтрифторметана или при взаимодействии тетрафториодтрифторметана с мелкодисперсной двуокисью кремния [14].

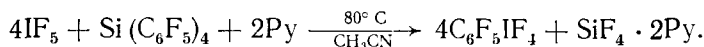
в) Тетрафторид- и тетрафторбромсоединения

Тетрафториодарены получают с количественным выходом нагреванием иодиларенов с четырехфтористой серой [138, 139]. Аналогично реагируют и дифториодиларены, причем их применение более безопасно, так как они менее взрывчаты по сравнению с иодиларенами [140].

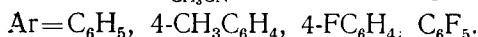
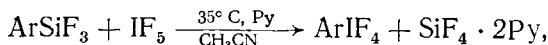


Указанные методы применимы для получения только тех тетрафториодаренов, которые содержат слабые электронодонорные или слабые электроноакцепторные заместители в бензольном ядре. Попытки получения тетрафториодаренов с сильными электронодонорными или сильными электроноакцепторными заместителями этим методом были неудачны [140].

Тetraфториодпентафторбензол получен действием трехфтористого хлора на иодпентафторбензол [141, 142]. Аналогично из *n*-диодтетрафторбензола образуется *n*-F₄IC₆F₄IF₄ [142]. Действием дифторида ксенона на дифториодпентафторбензол синтезирован также C₆F₅IF₄ [16]. Это же соединение можно получить реакцией IF₅ со стехиометрическим количеством Si(C₆F₅)₄ [143, 144]:



Значительно легче реагирует IF₅ с арилтрифторсиланами [144]:



В случае пентафторфенилтрифторсилана реакция проходит при 20° С, в отсутствие пиридина.

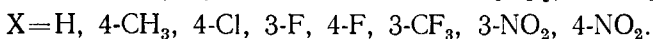
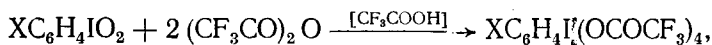
Tetraфторбромпентафторбензол по данным работы [36] получен взаимодействием пентафторбромбензола с элементарным фтором при 128° С.

Tetraфториодперфторалканы получают взаимодействием иодперфторалканов с элементарным фтором [13, 26], трехфтористым хлором [27, 141, 145], трехфтористым или пятифтористым бромом [13] при низких температурах в инертных растворителях. В настоящее время описаны CF₃IF₄ [141, 145], C₂F₅IF₄, C₄F₉IF₄, C₁₀F₂₁IF₄ [13], а также производные 1,2-диодтетрафторэтана F₄ICF₂CF₂IF₄ [26] и иодперфторалкилпентафторида серы F₅S(CF₂)_nIF₄, *n* = 2,4 [27].

Первые представители перфторалкильных производных пятивалентного брома — тетрафторбром-*n*-перфторпропан [146] и тетрафторбром-*n*-перфторгексан [147] получены фторированием соответствующих перфторалкилбромидов элементарным фтором при 0° С.

г) *тетракис*-(Перфторацилокси)иодсоединения.

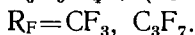
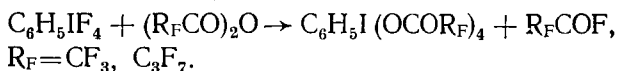
тетракис-(Трифторацетокси)иодарены получены с количественным выходом действием трифторуксусного ангидрида на иодиларены [48]:



Аналогично при реакции с перфтормасляным ангидридом образуются *тетракис*-(перфторбутирокси)иодарены [48]. С ангидридом более слабой кислоты — уксусной иодиларены дают *бис*-(ацетокси)иодиларены [48].

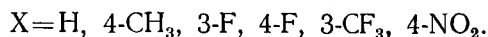
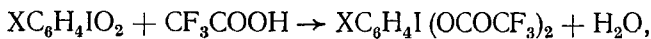
Реакции проводят при 20° С, используя большой избыток ангидрида, который затем регенерируют. Электронодонорные заместители ускоряют реакцию, электроноакцепторные несколько замедляют. Добавление небольших количеств соответствующей кислоты катализирует процесс.

Аналогично иодилбензолу реагирует тетрафториодбензол [48]:



д) *бис*-(Ацилокси)иодилсоединения

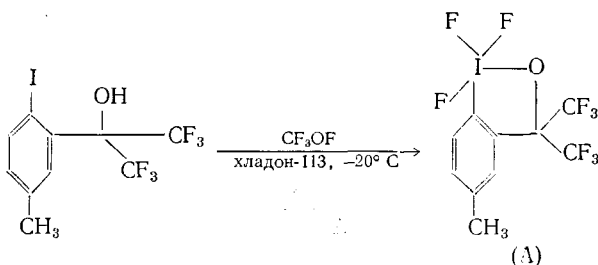
бис-(Трифторацетокси)иодиларены получены с количественным выходом действием трифторуксусной кислоты на иодиларены [148]:



Аналогично с использованием избытка уксусной и перфтормасляной кислот синтезированы *бис*-(ацетокси)- и *бис*-(перфторбутирокси)иодиларены. Для связывания воды в равновесной реакции прибавляют небольшие количества ангидрида соответствующей кислоты. Чем сильнее кислота, тем быстрее происходит растворение иодиларенов.

е) Трифторпериодинаны

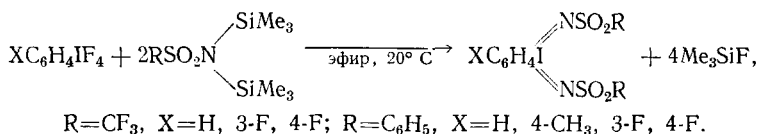
Трифторпериодинан (А) — соединение, содержащее в цикле атом пятивалентного иода, связанный с алкоксильным и арильным лигандами — получен окислением трифторметилгипофторитом иодарена, содержащего в орто-положении к атому иода остаток третичного карбинола [149, 150]:



Аналогично трифторпериодинану (А) синтезирован его гем-диметиланалог [150].

ж) *бис*-(Имино)иодарены

бис-(Сульфоилимино)иодарены получены взаимодействием тетрафториодаренов с *N,N*-*бис*-триметилсилильными производными трифторметансульфида [53] и бензолсульфида [47, 54]:

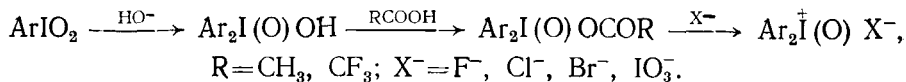


Вместо тетрафториодаренов для синтеза *бис*-(фенилсульфоилимино)иодаренов можно использовать и *тетракис*-(трифторацетокси)иодарены [54].

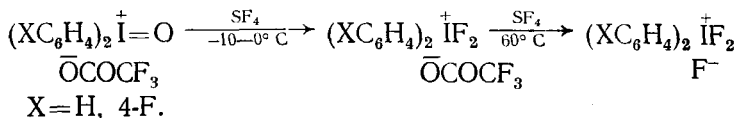
з) Диарилиодозильные соли

Дифенилиодозилгидроксид получен самоконденсацией иодилбензола в присутствии щелочи. Он образует соединения с угольной и уксусной кислотами. Их описали в виде циклических комплексов с участием водородной связи [151].

Впоследствии получен ряд диарилиодозильных солей по следующей схеме [152]:



Взаимодействие трифторацетатов диарилиодозилов с четырехфтористой серой при низких температурах приводит к трифторацетатам диарилиодозилдифторидов [153]. При нагревании до 60°C трифторацетоксид-анион также замещается ионом фтора и образуется фторид диарилиодозилдифторида [153]:

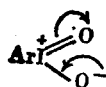


2. Свойства фторсодержащих органических соединений пятивалентного иода

а) Иодилсоединения

Иодиларены — бесцветные кристаллические вещества, взрывающиеся при нагревании выше 200°C или ударе с выделением иода. Они нерастворимы в большинстве органических растворителей, немного растворимы в сульфолане, диметилсульфоксиде, воде. Из воды их чаще всего и кристаллизуют.

Строение твердых иодиларенов исследовано методами рентгеноструктурного анализа и ядерного квадрупольного резонанса на примере *n*-хлориодилбензола [154]. Выяснено, что молекула иодиларена в кристалле неплоская и несимметричная, группа $-\text{IO}_2$ перпендикулярна к плоскости ароматического кольца, длины $\text{I}-\text{O}$ -связей (1,60 и 1,65 Å) короче суммы ковалентных радиусов кислорода и иода (2,00 Å), что указывает на частичную двоевязанность [4]. По спектрам ЯКР оценен эффективный заряд на атоме иода. Он близок к $+1,7 |e|$ [154]. Приведенные данные позволяют приписать иодиларенам строение



аналогичное строению нитробензола, за исключением того, что нитрогруппа лежит в плоскости ароматического кольца.

Это предположение подтверждается данными, полученными из сопоставления ИК- и Раман-спектров иодилбензола [65]. Валентные колебания $\text{I}-\text{O}$ в иодилбензоле лежат при более высоких частотах, чем в иодбензоле, следовательно, расстояние $\text{I}-\text{O}$ в иодилбензоле короче. Мессбауэровские спектры $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$ описаны в работе [64]. По данным [64] угол $\text{O}-\text{I}-\text{O}$ в молекуле иодилбензола близок к 95°C .

Химические свойства иодиларенов мало изучены. Известно, что они проявляют амфотерность — реагируют с сильными кислотами, образуя соли, и растворяются в щелочах с образованием неустойчивых анионов, которые при подкислении разрушаются [4]. Определенное кондуктометрическим методом pK_a иодилбензола равно 10,4 [151].

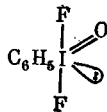
Взаимодействие иодиларенов с ангидридами перфторкарбоновых кислот и с карбоновыми кислотами, приводящее к образованию *тетра-кис*-(перфторацилокси)иодаренов [48] и *бис*-(ацилокси)иодиларенов [148] протекает через стадию образования соли типа $\text{ArI}^+(\text{O})\text{ON}\ddot{\text{O}}\text{COR}$.

Изучению химических свойств иодиларенов препятствует их нерастворимость в обычных органических растворителях. Недавно [155] описано получение 4-*трет*-бутилиодилбензола, растворимого в горячем бензоле, хлорбензоле, нитробензоле, и исследовано окисление им олефинов, ацетиленов, фенантрена, антрацена, тетралина. Соответствующие карбонильные соединения получают с выходом 50—75%, а выделяющийся 4-*трет*-бутилиодбензол можно регенерировать.

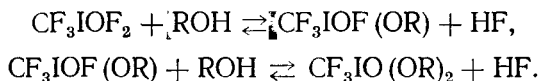
Иодилтрифторметан представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, разлагающееся при 60°C с выделением иода. CF_3IO_2 не растворим в CCl_3F и ацетонитриле, но хорошо растворим в метаноле, вероятно в результате образования метоксилатов типа $\text{CF}_3\text{I}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ или $\text{CF}_3\text{I}(\text{OCH}_3)_4$ [14]. В работе [14] приведены спектры ИК и ЯМР ^{19}F иодилтрифторметана.

б) Дифториодилсоединения

Дифториодиларены — бесцветные кристаллические вещества, гидролизующиеся влагой воздуха с образованием иодиларена и фтористого водорода. Они, как и иодиларены, трудно растворимы в органических растворителях, взрываются при нагревании выше 200°C . Для дифториодилбензола на основании сопоставления ИК- и Раман-спектров [65] предложена структура



Дифториодилтрифторметан — бесцветное кристаллическое вещество, возгоняющееся при -10°C (0,01 мм рт. ст.). Он очень легко гидролизуется влагой воздуха, легко растворяется в CCl_3F и ацетонитриле [14]. Дифториодилтрифторметан реагирует со спиртами, кислотами и ангидридами кислот, причем заменяются атомы фтора. Все эти реакции равновесны, например [156]:



При попытке выделить такие соединения они разлагаются. Поэтому реакции изучали методом ЯМР [156].

Дифториодилтрифторметан реагирует с кислотами Льюиса (BF_3 , AsF_5 , SbF_5). При этом, вероятно, вначале образуется комплекс, который затем разлагается, превращаясь в тетрафторметан и соединения $\text{IO}[\text{BF}_4]$, $\text{IO}[\text{AsF}_6]$, $\text{IO}[\text{SbF}_6]$ или $\text{IO}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ [157].

в) Тетрафторид- и тетрафторбромсоединения

Тетрафториодарены — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся без разложения при $80-100^{\circ}\text{C}$, хорошо растворимые в эфире, бензоле, хлористом метиле, хуже — в гексане. Они гидролизуются влагой воздуха до иодиларенов, разъедают стеклянную посуду, при нагревании или длительном хранении реагируют с кварцем. При хранении в платиновой или тефлоновой посуде в отсутствие влаги устойчивы [138, 140].

В спектрах ЯМР ^{19}F тетрафториодбензола имеется один сигнал — симметричный синглет. Атомы фтора тетрафториодбензола эквивалентны, и его молекула, по-видимому, имеет вид тетрагональной пирамиды с атомами фтора в основании, атомом иода в центре и фенильным остатком в вершине [138].

Тетрафториодбензол термически устойчив; он почти не изменяется при нагревании до 250°C и разлагается с заметной скоростью лишь около 300°C [140]. При фотолизе тетрафториодбензола выделяется атомарный фтор, что доказано проведением фотолиза $\text{C}_6\text{H}_5\text{IF}_4$ в дейтерированном бензоле с последующим масс-спектрометрическим анализом продуктов реакции [158].

Тетрафториодбензол менее реакционноспособен, чем пентафторид иода. В отличие от последнего он растворяется в бензоле без заметного взаимодействия. При растворении в первичных спиртах происходит бурная реакция, приводящая к альдегидам (выходы из-за осмоления 20%), иодбензолу и фтористому водороду. В *трет*-бутиловом спирте тетрафторидбензол растворяется на холоду без взаимодействия, а при $30-35^{\circ}\text{C}$ реагирует с образованием *трет*-бутилфторида. Кислоты и их литиевые соли при нагревании с тетрафторидбензолом превращаются в ангидриды и фторангидриды кислот соответственно [140]. Тетрафторидбензол фторирует трифенилфосфин до трифенилдифторфосфорана, восстанавливаясь при этом, в зависимости от взятого соотношения реагентов, в дифториод- или иодбензол [138]:



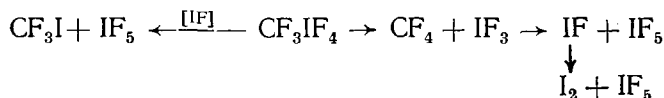
Тетрафторбромпентафторбензол — бесцветная жидкость, которая дымит на воздухе. Он окисляет 0,1 М раствор KI и не обесцвечивает 0,1 М раствор KMnO_4 [36].

Тетрафториодперфторалканы — бесцветные кристаллические вещества, гидролизующиеся влагой воздуха, разлагающиеся при $20-60^{\circ}\text{C}$. Они

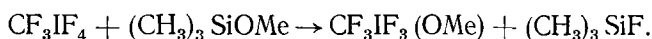
растворимы в CCl_3F , IF_5 , диоксане, ацетонитриле. Стабильность соединений R_FIF_4 возрастает с увеличением длины углеродной цепи перфторалкильного радикала [145].

При гидролизе тетрафторидперфторалканов водой [13] или KOH в этаноле [145] не получают иодилперфторалканы, а образуются, как считает автор [13], иодониевые соли $(\text{R}_F)_2\text{I}^+\text{X}^-$, не выделенные в чистом виде.

Разложение CF_3IF_4 происходит по следующей схеме [145]:



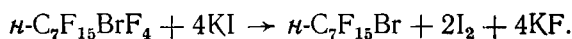
При реакции с триметилметоксисилом атомы фтора последовательно замещаются на метоксигруппы [145]:



Аналогичные продукты замещения получают и при взаимодействии со спиртами, кислотами и ангидридами [156]:



Тetraфторбромперфторпропан [146] и тетрафторбромперфторгептан [147] — бесцветные жидкости. Они способны окислять 4 эквивалента KI , например:



г) тетракис-(Перфторацетокси)иодсоединения

тетракис-(Перфторацетокси)иодарены — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением. Они легко гидролизуются влагой воздуха, неустойчивы при хранении. Электронодонорные заместители в бензольном ядре уменьшают устойчивость этих соединений при хранении, а электроноакцепторные — по отношению к гидролизу. *тетракис*-(Перфторацетокси)иодарены хорошо растворимы в органических растворителях, но в растворах малоустойчивы [48].

Спектр ИК *тетракис*-(трифторацетокси)иодбензола отличается от ИК-спектра иодилбензола наличием интенсивной полосы при 500 см^{-1} и двух полос при 735 и 783 см^{-1} вместо четырех полос при $700\text{—}800\text{ см}^{-1}$ в спектре иодилбензола. В ЯМР ^{19}F -спектре $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}(\text{OCOCF}_3)_4$ имеется один сигнал — симметричный синглет. По-видимому, это соединение имеет строение, аналогичное строению тетрафторидбензола [48].

тетракис-(Трифторацетокси)иодбензол — довольно сильный окислитель; он окисляет *m*-нитробензиловый спирт в соответствующий альдегид за 3 ч при 20°C с выходом 81% [159], в то время как *бис*-(трифторацетокси)иодбензол окисляет бензиловый спирт в бензальдегид с выходом 50% за 4 ч при 80°C [45].

д) бис-(Ацилокси)иодиларены

бис-(Ацилокси)иодиларены — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при более высоких температурах, чем соответствующие *тетракис*-(перфторацетокси)иодарены. Они хуже последних растворяются в органических растворителях, более устойчивы при хранении и к гидролизу. ИК-спектры соединений $\text{Ag I}(\text{OCOR})_2$ сходны



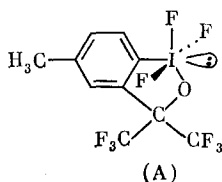
с ИК-спектром $\text{C}_6\text{H}_5\text{IOF}_2$ [148].

бис-(Ацетокси)иодилбензол был использован как донор кислорода в гидроксильровании стероидов, катализируемом цитохромом P-450 [160].

е) Трифторпериодинаны

Трифторпериодинаны—бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением. Трифторпериодинан (А) (т. разл. 191—193° С) может находиться некоторое время на воздухе без заметного гидролиза. Добавление к нему воды при 25° С не приводит к реакции в течение четырех дней. При действии на трифторпериодинан (А) водного раствора КОН получается, вероятно, иодилпроизводное [150]. *гем*-Диметильный аналог трифторпериодинана (А) (т. разл. 123—124° С) гидролизуется быстрее, чем соединение (А). В присутствии влаги воздуха гидролиз проходит за 4 ч при 25° С. Продукты гидролиза не идентифицированы [150]. Менее устойчив *гем*-диметильный аналог и при хранении. Он разлагается при 25° С за 7 дней, а при —20° С за 2—3 недели.

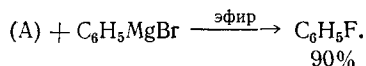
Судя по спектрам ЯМР ^{19}F перфториодинанов, атомы фтора IF_3 -группы в них неэквивалентны. Для соединения (А) предложена октаэдрическая структура (6-й лиганд — электронная пара) [150]:



Дублет в спектре ЯМР ^{19}F соединения (А) при $\delta = -13,20$ ($J = 116$ Гц) принадлежит двум эквивалентным атомам фтора, а триплет при $\delta = -41,57$ ($J = 116$ Гц) — единичному атому фтора. К аналогичному выводу пришли авторы работы [145] относительно строения соединения $\text{CF}_3\text{IF}_3(\text{OCH}_3)$, спектр ЯМР ^{19}F которого представляет собой для группы IF_3 дублет при $\delta = -7,0$ ($J = 113$ Гц) и триплет при $\delta = -46,5$ ($J = 113$ Гц).

Трифторпериодинан (А) медленно разлагается в ацетонитриле, в присутствии влаги воздуха раствор разъедает стекло. При действии на соединение (А) трех или более эквивалентов триметилхлорсилана образуются хлориодинан, триметилфторсилан и хлор. При облучении трифторпериодинана (А) ультрафиолетовым светом в присутствии толуола или анизола при 50° С он не изменяется [150].

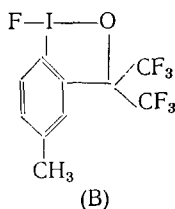
С фенилмагнийбромидом трифторпериодинан (А) быстро реагирует по схеме:



При взаимодействии трифторпериодинана (А) с первичными и вторичными аминами, содержащими α -атом водорода, и последующем гидролизе получают с хорошим выходом соответствующие карбонильные соединения [150]. С *трет*-бутиламино образуется азоизобутан. С третичными аминами трифторпериодинан (А) не реагирует [150].

При взаимодействии трифторпериодинана (А) с первичными и вторичными спиртами получают соответственно альдегиды и кетоны [150].

Во всех случаях трифторпериодинан (А) восстанавливается в результате реакции до фториодинана (В).

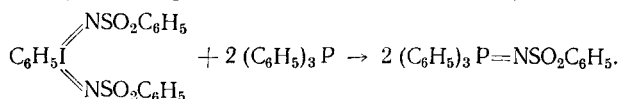


В отличие от трифторпериодинана (А), его *гем*-диметильный аналог не окисляет бензил- и изопропиламины в соответствующие карбонильные соединения, однако реакции со спиртами проходят с хорошим выходом [150].

ж) бис-(Имино)иодарены

бис-(Трифторметилсульфонилимино)- [53] и *бис*-(фенилсульфонилимино)иодарены [54] — бесцветные или слегка желтоватые кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при 100—130° С, трудно-растворимые в органических растворителях, легко гидролизующиеся влагой воздуха до иодиларенов. В ИК-спектрах этих соединений характеристические колебания SO₂-группы сдвинуты в сторону коротких частот по сравнению с трифторметансульфамидом и бензолсульфамидом [53, 54].

бис-Иминопроизводные пятивалентного иода могут быть использованы для реакций переилидирования. Например, при взаимодействии *бис*-(фенилсульфонилимино)иодбензола с трифенилфосфиним с высоким выходом получен *N*-фенилсульфонилтрифенилфосфинимин [54]:

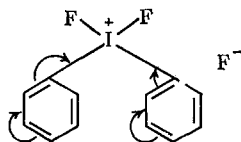


з) Диарилиодозильные соли

Бромиды, хлориды, фториды и трифторацетаты диарилиодозилов [152] — нелетучие, неплавкие кристаллические вещества, разлагающиеся со взрывом при 160—200° С. Они легко превращаются в соответствующие иодониевые соли при действии иода, бисульфита натрия, перекиси водорода [152].

Соли диарилиодозилдифторидов — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в хлористом метиле, нитрометане, ацетонитриле, нерастворимые в эфире, бензоле, углеводородах. Во влажной атмосфере легко гидролизуются до диарилиодозильных солей.

Спектры ЯМР ¹⁹F солей дифенилиодозилдифторидов состоят из двух сигналов: трифторацетат в CH₂Cl₂, δ[(C₆H₅)₂⁺IF₂] = -22,62 м. д., δ(CF₃COO⁻) = -13,13 м. д.; фторид в нитрометане, δ[(C₆H₅)₂⁺IF₂] = -24,5 м. д., δ(F⁻) = 89,25 м. д. [153] (по отношению к бензотрифториду). В тетрафторидбензоле, как упоминалось выше [138], все атомы фтора равноценны. Замена одного атома фтора в тетрафторидбензоле на фенильный радикал привела к соединению с неравноценными атомами фтора. По-видимому, наличие в молекуле дифенилиодозилтрифторида двух фенильных радикалов облегчает поляризацию связи I—F и стабилизирует ионную структуру (C₆H₅)₂⁺IF₂F⁻ [153]:



IV. ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВАЛЕНТНЫЙ ИОД

В работе [47] систематически исследована электронная природа заместителей, содержащих атом иода в трех- и пятивалентном состоянии. При изучении спектров ЯМР ¹⁹F мета- и пара-фторзамещенных бензола показано изменение характера электронного влияния заместителя на бензольное ядро в ряду атом иода — иодозильная группа — иодильная группа и при замене атомов кислорода иодозильной и иодильной групп на атомы фтора, хлора, ацетокси-, трифторацетокси-, фенилсульфонил-

Химические сдвиги δ атомов фтора мета- и пара-производных фторбензола по отношению к фторбензолу и σ -константы иодсодержащих заместителей [47]

Заместитель	δ_M	δ_P	σ_I	σ_R	σ_M	σ_P
I	2,60	-1,25	0,45	-0,13	0,38	0,32
I=O	3,40	5,10	0,56	0,06	0,59	0,62
I(OCOCH ₃) ₂	5,45	7,13	0,85	0,06	0,88	0,91
IF ₂	6,29	5,12	0,97	-0,04	0,95	0,93
I(OCOCF ₃) ₂	6,48	7,98	1,0	0,05	1,03	1,05
I=NSO ₂ C ₆ H ₅	6,76	7,54	1,04	0,03	1,05	1,07
ICl ₂	7,72	8,46	1,17	0,03	1,18	1,20
I=NSO ₂ CF ₃	8,18	11,46	1,24	0,11	1,30	1,35
I=C(SO ₂ F) ₂	8,30	9,14	1,25	0,03	1,26	1,28
⁺ IC ₆ H ₅ BF ₄ ⁻	8,88	9,85	1,34	0,03	1,35	1,37
IO ₂	4,10	7,09	0,66	0,10	0,71	0,76
I(OCOCF ₃) ₂	6,55	8,42	1,01	0,06	1,04	1,07
 O						
IF ₄	6,87	10,86	1,05	0,14	1,12	1,19
I(OCOCF ₃) ₄	7,46	8,43	1,14	0,03	1,15	1,17
I=NSO ₂ C ₆ H ₅						
I=NSO ₂ C ₆ H ₅	7,50	8,40	1,14	0,03	1,15	1,17
I=NSO ₂ CF ₃						
I=NSO ₂ CF ₃	8,44	12,33	1,27	0,13	1,33	1,40

имино-, трифторметилсульфонилимино- и ди(фторсульфонил)метиленную группы. Химические сдвиги атомов фтора иодсодержащих заместителей (δ_F , м. д.) относительно CCl₃F приведены в табл. 1.

Химические сдвиги атомов фтора в мета- и пара-производных фторбензола по отношению к фторбензолу измерялись в хлористом метиле. Для расчета индуктивных констант (σ_I) и констант сопряжения (σ_R) заместителя использованы δ - σ -корреляционные уравнения Тафта [161]. σ -Константы заместителей, содержащих поливалентный иод, приведены в табл. 2.

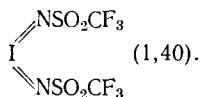
Как видно из таблицы, заместители, содержащие поливалентный иод, взаимодействуют с ароматическим ядром в основном по индукционному механизму. Большие значения констант σ_I обусловлены, по-видимому, высокой степенью полярности связей атома иода с атомами фтора, хлора, кислорода и азота.

Замена атома кислорода в группе I=O на атомы фтора, хлора, трифторацетокси- или фенилсульфонилиминогруппы приводит к значительному увеличению σ_I -константы, а в случае трифторметилсульфонилимино- или ди(фторсульфонил)метиленной групп она возрастает более, чем в два раза.

Интересно, что группа ICl₂ является более электроноакцепторной, чем IF₂, что можно объяснить большим вкладом полярной структуры ⁺I NaI⁻ в дихлориодидах по сравнению с дифториодидами.

Накопление атомов фтора и групп OCOCF₃ у иода [заместители IF₄ и I(OCOCF₃)₄] приводит к некоторому увеличению индуктивного эффекта. В соединениях с пятивалентным трехкоординированным атомом иода по мере увеличения электроноакцепторности вводимой к атому иода второй группировки (переход от NSO₂C₆H₅ к NSO₂CF₃) уменьшается разность между σ_I -константами трех- и пятивалентных аналогов. По-видимому, в AgI=NSO₂CF₃ связь I—N настолько поляризована, что введение второй группы NSO₂CF₃ увеличивает положительный заряд на атоме иода уже в малой степени. Это подтверждается и тем, что при полном разделении зарядов в борфторидах диарилиодония σ_P -константа за-

местителя ${}^{\dagger} \text{IC}_6\text{H}_5\text{BF}_4^-$ (1,37) очень близка к $\sigma_{\text{п}}$ -константам групп $\text{I}=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ (1,35) и



Следует отметить, что индуктивное влияние илидных группировок со связью $\text{I}-\text{N}$ и $\text{I}-\text{C}$ [$\text{I}=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ и $\text{I}=\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_2$] весьма велико и практически одинаково ($\sigma_{\text{I}}=1,24$ и $1,25$ соответственно), что указывает на высокую степень поляризации илидной связи в обоих типах соединений.

Эффекты сопряжения иодсодержащих группировок незначительны. Все изученные иодсодержащие заместители, кроме IF_2 , характеризуются небольшими положительными значениями константы сопряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Willgerodt C.//Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Iod/Ed. Enke F. Stuttgart, 1914. 346 S.
2. Sandin R. B.//Chem. Revs. 1943. V. 32. P. 249.
3. Beringer F. M., Gindler E. M.//Iodine Abstr. Revs. 1956. V. 3. № 3. P. 1.
4. Banks D. F.//Chem. Revs. 1966. V. 66. P. 243.
5. Нейланд О. Я.//Уч. зап. Рижского политехн. института. 1965. Т. 16. С. 131.
6. Olah G. A.//Halonium Ions. New York — London — Sydney — Toronto: Wiley, 1975. 196 p.
7. Varvoglis A.//Chem. Soc. Revs. 1981. V. 10. P. 377.
8. Koser G. F.//The Chemistry of Functional Groups/Eds. Patai S., Rappoport Z. Chichester: Wiley, 1983. Supplement D. Pt. 1. P. 721.
9. Varvoglis A.//Synthesis. 1984. P. 709.
10. Saltzman H., Sharefkin J. C.//Org. Syntheses/Ed. by McKusick B. C. New York — London — Sydney: Wiley, 1963. V. 43. P. 60.
11. Лялин В. В., Орда В. В., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 329.
12. Schneisser M., Dahmen K., Sartory P.//Chem. Ber. 1967. B. 100. S. 1633.
13. Rondestvedt C. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 3054.
14. Naumann D., Deneken L., Renk F.//J. Fluor. Chem. 1975. V. 5. P. 509.
15. Carpenter W.//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 2688.
16. Малетина И. И., Орда В. В., Алейников Н. Н. и др.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 1371.
17. Zupan M., Pollak A.//J. Fluor. Chem. 1976. V. 7. P. 445.
18. Gregorcic A., Zupan M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. P. 517.
19. Zupan M., Pollak A.//Chem. Commun. 1975. P. 715.
20. Zupan M.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1977. V. 42. P. 266.
21. Ruppert I.//J. Fluor. Chem. 1980. V. 15. P. 173.
22. Naumann D., R  ther G.//Ibid. P. 213.
23. Schmeisser M., Dahmen K., Sartori P.//Chem. Ber. 1970. B. 103. S. 307.
24. Schmeisser M., Scharf E.//Angew. Chem. 1959. B. 71. S. 524.
25. Baumanns J., Deneken L., Naumann D., Schmeisser M.//J. Fluor. Chem. 1973/74. V. 3. P. 323.
26. Naumann D., Deneken L.//Ibid. 1975. V. 5. P. 443.
27. Oates G., Winfield J. M.//Ibid. 1974. V. 4. P. 235.
28. Лялин В. В., Орда В. В., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 1019.
29. Naumann D., Feist H. R.//J. Fluor. Chem. 1980. V. 15. P. 541.
30. Gibson J. A., Janzen A. F.//Chem. Commun. 1973. P. 739.
31. Gibson J. A., Marat R. K., Janzen A. F.//Can. J. Chem. 1975. V. 53. P. 3044.
32. Forster A. M., Downs A. J.//Polyhedron. 1985. V. 4. P. 1625.
33. Stauber S., Zupan M.//Chem. Commun. 1983. P. 563.
34. Несмеянов А. Н., Лисицкина И. Н., Куликов А. С. и др.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1463.
35. Несмеянов А. Н., Ванчиков А. Н., Лисицкина И. Н. и др.//Там же. 1980. Т. 254. С. 652.
36. Obaleye J. A., Sams L. S.//Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1980. V. 16. P. 343.
37. Obaleye J. A., Sams L. C.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 2259.
38. Frohn H. J., Giesen M.//J. Fluor. Chem. 1983. V. 23. P. 484.
39. Frohn H. J., Giesen M.//Ibid. 1984. V. 24. P. 9.
40. Obaleye J. A., Sams L. C.//Ibid. 1980. V. 16. P. 508.
41. Obaleye J. A., Sams L. C.//Ibid. 1981. V. 18. P. 31.
42. Obaleye J. A., Sams L. C.//Ibid. 1984. V. 24. P. 413.
43. Alcock N. W., Waddington T. C.//J. Chem. Soc. 1963. P. 4103.
44. Меркушев Е. Б., Новиков А. Н., Макаренко С. С. и др.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1259.

45. *Spyroudis S., Varvoglis A.*//Synthesis. 1975. P. 445.
46. Малетина И. И., Орда В. В., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 294.
47. Миронова А. А., Малетина И. И., Иксанова С. В. и др.//Там же. 1989. Т. 25. С. 306.
48. *Yagupolskii L. M., Maletina I. I., Kandratenko N. V., Orda V. V.*//Synthesis. 1977. P. 574.
49. Лялин В. В., Орда В. В., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 1473.
50. *Naumann D., Baumanns J.*//J. Fluor. Chem. 1976. V. 8. P. 177.
51. *Yamada Y., Yamamoto T., Okawara M.*//Chem. Lett. 1975. P. 361.
52. *Mansuy D., Mahy J.-P., Durgaull A. et al.*//Chem. Commun. 1984. P. 1161.
53. Ягупольский Л. М., Попов В. И., Павленко Н. В. и др.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 2169.
54. *Maletina I. I., Mironova A. A., Orda V. V., Yagupolskii L. M.*//Synthesis. 1983. P. 456.
55. Малетина И. И., Миронова А. А., Савина Т. И., Ягупольский Ю. Л.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 2416.
56. Ягупольский Л. М., Миронова А. А., Малетина И. И., Орда В. В.//Там же. 1980. Т. 16. С. 232.
57. *Umemoto T., Kuriu Y., Shuyama H. et al.*//J. Fluor. Chem. 1982. V. 20. P. 695.
58. Миронова А. А., Малетина И. И., Орда В. В., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1213.
59. *Umemoto T., Nakamura T.*//Chem. Lett. 1984. P. 983.
60. Миронова А. А., Малетина И. И., Соломонок И. В. и др.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 593.
61. *Umemoto T., Goto Y.*//J. Fluor. Chem. 1985. V. 28. P. 235.
62. *Umemoto T.*//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 81.
63. *Umemoto T., Kuriu Y., Shuyama H. et al.*//J. Fluor. Chem. 1986. V. 31. P. 37.
64. *Ehrlich B. S., Kaplan M.*//J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 612.
65. *Stebert H., Handrich M.*//Z. anorg. und allg. Chem. 1976. B. 426. S. 173.
66. *Lehmann E., Naumann D., Stopshinski W.*//Spectrochim. Acta. 1975. V. 31A. P. 1905.
67. *Naumann D., Heinsen H. H., Lehmann E.*//J. Fluor. Chem. 1976. V. 8. P. 243.
68. *Bockemüller W.*//Chem. Ber. 1931. B. 64. S. 522.
69. *Bornstein J., Borden M. R., Nunes F., Tarlin H.*//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 1609.
70. *Gregorcic A., Zupan M.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1. 1977. P. 1446.
71. *Shellhamer D. F., Conner R. J., Richardson R. E., Heasley V. L.*//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 5015.
72. *Sket B., Zupan M., Zupet P.*//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 1603.
73. *Patrick T. B., Scheibel J. J., Hall W. E., Lee J. H.*//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 4492.
74. *Tsushima T., Kawada K., Tsuji T.*//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 1165.
75. Попов В. И., Кондратенко Н. В.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 2597.
76. *Zupan M., Pollak A.*//Tetrahedron Lett. 1975. P. 3525.
77. *Zupan M., Pollak A.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 1745.
78. *Zupan M., Pollak A.*//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2179.
79. *Zupan M.*//Synthesis. 1976. P. 473.
80. *Stavber S., Zupan M.*//J. Fluor. Chem. 1978. V. 12. P. 307.
81. *Gallos J., Varvoglis A., Alcock N. W.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1985. P. 757.
82. *Fukuyama N., Nishino H., Kurosawa K.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. P. 4363.
83. Зефирова Н. С., Жданкин В. В., Даньков Ю. В., Козьмин А. С.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 446.
84. *Hembre R. T., Scott C. P., Norton J. R.*//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 3650.
85. *Sheppard W. A., Taft R. W.*//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 1919.
86. *Gallos J. K., Nicolaidis D. N.*//Synthesis. 1981. P. 638.
87. *Spyroudis S., Varvoglis A.*//Ibid. 1976. P. 837.
88. *Ohsawa A., Arai H., Igeta H. et al.*//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 3524.
89. *Radhakrishna A. S., Parkam M. E., Riggs R. M., London G. M.*//Ibid. 1979. V. 44. P. 1746.
90. *London G. M., Radhakrishna A. S., Almond M. R. et al.*//Ibid. 1984. V. 49. P. 4272.
91. *Boutin R. N., London G. M.*//Ibid. P. 4277.
92. *London G. M., Parham M. E.*//Tetrahedron Lett. 1978. P. 437.
93. *Waki M., Kitajima Y., Izumiya N.*//Synthesis. 1981. P. 266.
94. Меркушев Е. Б., Карпицкая Л. Г., Новосельцева Г. И.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. С. 607.
95. Меркушев Е. Б., Карпицкая Л. Г.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 887.
96. *Szantay C., Blasko G., Barczai-Beke M.*//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 3509.
97. *Spyroudis S., Varvoglis A.*//Chem. Commun. 1979. P. 615.
98. *Spyroudis S., Varvoglis A.*//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 5231.
99. Шабаров Ю. С., Писанова Е. В., Сагинова Л. Г.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 1338.
100. Газзаева Р. А., Шабаров Ю. С., Сагинова Л. Г.//Там же. 1984. Т. 20. С. 220.
101. Сагинова Л. Г., Бондаренко О. Б., Газзаева Р. А., Шабаров Ю. С.//Там же. 1985. Т. 21. С. 526.
102. *Gallos J., Varvoglis A.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1983. P. 1999.
103. Зефирова Н. С., Жданкин В. В., Козьмин А. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1682.

104. White J. D., Caravatti G., Kline T. B., Edstrom E.//Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 2393.
105. Зефиоров Н. С., Жданкин В. В., Даньков Ю. В. и др.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 444.
106. Zefirov N. S., Zhdankin V. V., Dan'kov Yu. V. et al.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 3971.
107. Merkushev E. B., Simakhina N. D., Koveshnikova G. M.//Synthesis. 1980. P. 486.
108. Меркушев Е. Б., Юдина Н. Д.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 2598.
109. Меркушев Е. Б., Симакина Н. Д., Григорьев М. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2649.
110. Сагинова Л. Г., Бондаренко О. Б., Шабаров Ю. С., Газзаева Р. А.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 2124.
111. Gallos J., Varvoglis A.//J. Chem. Res. Pt S. 1982. P. 150.
112. Gallos J., Varvoglis A.//Ibid. Pt M. 1982. P. 1649.
113. Beringer F. M., Bachofner H. E., Falk R. A., Leff M.//J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 4279
114. Hadjirapoglou L., Spyroudis S., Varvoglis A.//Synthesis. 1983. P. 207.
115. Papadopoulou M., Varvoglis A.//J. Chem. Res. Pt S. 1983. P. 66.
116. Spyroudis S., Varvoglis A.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. P. 135.
117. Yagupolskii L. M., Maletina I. I., Kondratenko N. V., Orda V. V.//Synthesis. 1978.
118. Umemoto T., Kuriu Y.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 5197.
119. Umemoto T., Goton Y.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. P. 439.
120. Umemoto T., Kuriu Y., Shuyama H.//Chem. Lett. 1981. P. 1663.
121. Umemoto T., Kuriu Y.//Ibid. 1982. P. 65.
122. Umemoto T., Miyano O.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 3361.
123. Umemoto T., Kuriu Y., Nakayama Sh.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 1169.
124. Umemoto T., Kuriu Y., Nakayama Sh.//Ibid. 1982. V. 23. P. 4101.
125. Umemoto T., Kuriu Y., Nakayama Sh., Miyano O.//Ibid. 1982. V. 23. P. 1471.
126. Umemoto T., Kuriu Y., Miyano O.//Ibid. 1982. V. 23. P. 3579.
127. Umemoto T., Goton Y.//J. Fluor. Chem. 1986. V. 31. P. 231.
128. Umemoto T., Goton Y.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1987. V. 60. P. 3307.
129. Umemoto T., Goton Y.//Ibid. 1987. V. 60. P. 3823.
130. Бресткин А. П., Данилов А. Ф., Дмитриева Е. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 1425.
131. Willgerodt C.//Ber. 1892. V. 25. S. 3494.
132. Люкас Х., Кенеди Э.//Синтезы органических препаратов/Под ред. Казанского Б. А. М.: Изд-во иностр. лит. 1952. Сб. 3. С. 261.
133. Формо М., Джонсон Дж.//Там же. 1952. Сб. 3. С. 262.
134. Sharefkin J. G., Saltzman H.//Org. Syntheses//Ed. McKusick B. C. New York — London — Sydney: Wiley, 1963. V. 43. P. 65.
135. Бардин В. В., Фурин Г. Г., Якобсон Г. Г.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16.
136. Banerjee A., Banerjee G. Ch., Bhattacharya S. et al.//J. Indian Chem. Soc. 1981. V. 58. P. 605.
137. Weinland R. F., Stille W.//Ber. 1901. V. 34. S. 2631.
138. Ягупольский Л. М., Лялин В. В., Орда В. В., Алексеева Л. А.//Журн. орган. химии. 1968. Т. 38. С. 2813.
139. Лялин В. В., Сырова Г. П., Орда В. В. и др.//Там же. 1970. Т. 6. С. 1420.
140. Лялин В. В. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1972. 112 с.
141. Chambers O. R., Oates G., Winfield J. M.//Chem. Commun. 1972. P. 839.
142. Berry J. A., Oates G., Winfield J. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 509.
143. Frohn H. J., Maurer M., Pahlmann W.//J. Fluor. Chem. 1980. V. 16. P. 591.
144. Frohn H. J.//Chem.-Ztg. 1984. B. 108. S. 146.
145. Oates G., Winfield J. M.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 119.
146. Habibi M. H., Sams L. C.//J. Fluor. Chem. 1981. V. 18. P. 277.
147. Habibi M. H., Sams L. C.//Ibid. 1982. V. 21. P. 287.
148. Малетина И. И., Кондратенко Н. В., Орда В. В., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 873.
149. Arey R. L., Martin J. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 300.
150. Arey R. L., Martin J. C.//Ibid. 1979. V. 101. P. 5294.
151. Masson I., Race E., Pouder F. E.//J. Chem. Soc. 1935. P. 1669.
152. Beringer F. M., V�clauder P.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 2981.
153. Лялин В. В., Орда В. В., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 210.
154. Несмеянов А. Н., Семин Г. К., Саатсадов В. В. и др.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 395.
155. Ranganathan S., Ranganathan D., Singh S. K.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26.
156. Naumann D., Habel W.//J. Fluor. Chem. 1980. V. 16. P. 509.
157. Naumann D., Habel W.//Z. anorg. und allg. Chem. 1981. B. 482. S. 139.
158. Туркина М. Я., Орда В. В., Грагеров И. П.//Докл. АН СССР. 1974. Т. 216.
159. Малетина И. И. Дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОХ АН УССР, 1978. 115 с.
160. Gustafsson J. A., Rondahi L., Bergman J.//Biochemistry. 1979. V. 18. P. 865.
161. Taft R. W., Price E., Fox I. I. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3146.
162. Haas A.//Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry/Ed. System Number 5, Supp. V. 3. Berlin — Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. P. 257.