

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.

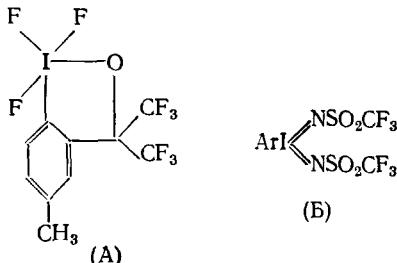
В настоящем обзоре рассмотрены опубликованные до 1987 г. данные по фторсодержащим органическим соединениям со связью углерод — поливалентный галоген.

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 $ArIIF_2$ и дифториодперфторалканы R_FIF_2 , бис-(трифторацетокси)иодарены $ArI(OCOCF_3)_2$ 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, $ArI(OCOCF_3)-O-I(OCOCF_3)Ar$. К этому же типу соединений относятся иминоиодарены, например $ArI=NSO_2CF_3$.

2. Соединения трехвалентного иода, содержащие атом иода, связанный с двумя атомами углерода. К ним относятся арилперфторалкилы и арил- α,α -дигидрополифторалкилиодониевые соли, например $C_6H_5^+IC_8F_7BF_4^-$, а также иодониевые илиды типа $ArI=C(SO_2F)_2$.

3. Соединения пятивалентного иода, в которых атом иода связан с одним углеродным атомом. К ним относятся иодилперфторалканы R_FIO_2 , дифториодиларены $ArIOF_2$ и дифториодилперфторалканы R_FIOF_2 , тетрафториодарены $ArIF_4$ и тетрафториодперфторалканы R_FIF_4 , тетракис-(перфторацилокси)иодарены $ArI(OCOR_F)_4$, бис-(перфторацилокси)иодиларены $ArI(O)(OCOR)_2$. 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_FBrF_2 , $R_FBr(OCOCF_3)_2$ и R_FClF_2 . Сведения о синтезе $C_6F_5Cl(F) - Cl(F)C_6F_5$ вряд ли являются достоверными.

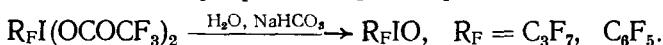
II. ПРОИЗВОДНЫЕ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ГАЛОГЕНОВ

1. Методы получения

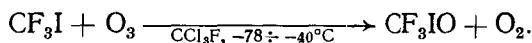
а) Иодозилсоединения

До недавнего времени были известны только ароматические иодозилсоединения $ArIO$, стабильность которых вызвана, по-видимому, со-пряжением 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].

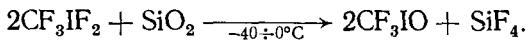
Первый представитель перфторалифатических иодозилсоединений — иодозилперфторпропан получен гидролизом бис-(трифторацетокси)перфторпропана в присутствии бикарбоната натрия [11]. Аналогично синтезирован и иодозилпентафторбензол [11, 12]:



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]:

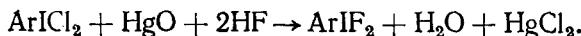


Относительная стабильность иодозилперфторалканов связана с электроноакцепторным влиянием перфторалкильного радикала.

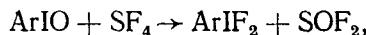
б) Дифториод-, дифторбром- и дифторхлорсоединения.

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

зиларены [2, 4]. Предложено также [15] получать дифториодарены обменом атомов хлора в дихлориодаренах на фтор фтористоводородной кислоты в присутствии желтой окиси ртути:

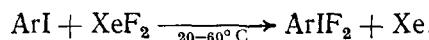


Существенным недостатком этих методов является наличие в реакционной смеси воды, которая затрудняет выделение и очистку легко гидролизующихся дифториодаренов. Этого недостатка лишен метод синтеза дифториодаренов действием четырехфтористой серы на иододилсоединения или на *бис*-(трифторацетокси)иодпроизводные. При этом, кроме дифториодаренов, образуются легко удаляющиеся газы — фтористый тионил и трифторацетилфторид [11]:

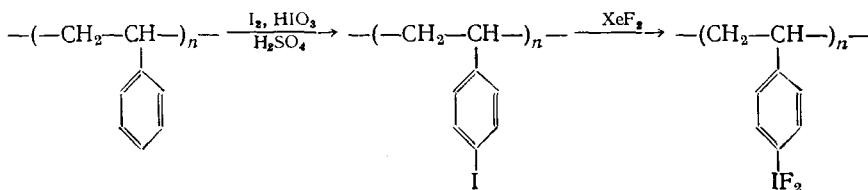


Таким путем получен и первый представитель гетероциклических дифториодидов — 3-дифториодпиридин [11].

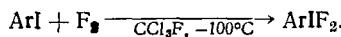
Для синтеза дифториодсоединений может быть использован дифторид ксенона [16]:



С помощью дифторида ксенона были получены различные дифториодарены [17, 18], а также полимерный дифториодарен — продукт иодирования и последующего фторирования дифторидом ксенона так называемого «попкорна» (сшитого сополимера стирола и дивинилбензола) [19, 20]:

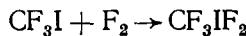


Сравнительно недавно появились работы [21, 22], в которых найдены условия селективного фторирования различных иодаренов элементарным фтором:



Фтор разбавляют азотом в соотношении 1 : 20. При этом удается избежать фторирования ароматического ядра даже в тех случаях, когда оно содержит электронодонорные заместители. Ранее таким способом был получен $\text{C}_6\text{F}_5\text{IF}_2$ [23].

Первый дифториодперфторалкан — дифториодтрифторметан синтезирован действием фтора на трифторметилиодид [24]:



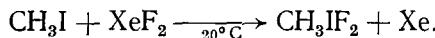
Впоследствии различные дифториодперфторалканы получали действием на соответствующие перфторалкилиодиды сильных фторирующих агентов — элементарного фтора [13, 25, 26], трехфтористого хлора, трехфтористого или пятифтористого брома [13]. С помощью трехфтористого хлора получено и соединение $\text{F}_5\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{IF}_2$ [27].

Дифториодперфторалканы [11] и дифторид- α,α -дигидрополифторалканы [28] легко образуются при действии четырехфтористой серы на соответствующие *бис*-(трифторацетокси)иодпроизводные.

Низкотемпературное фторирование иодистого метила элементарным фтором приводит к дифториодтрифторметану [29].

Дифториодалканы не удавалось получить с помощью элементарного фтора или сильных фторирующих агентов, так как при этом разрывается C—I-связь. Окислить алкилиодиды до *бис*-(трифторацет-

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

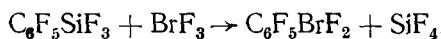


Продукт охарактеризован только по спектрам ЯМР ^1H и ^{19}F .

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 .

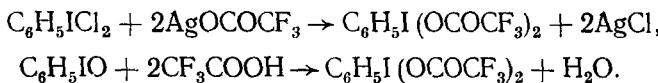
Позже было описано [36, 37] получение дифторбромпентафтобензола взаимодействием $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ с элементарным фтором при 128°C . $\text{C}_6\text{F}_5\text{BrF}_2$ выделяли методом промышленной хроматографии. Однако авторы [38, 39] считают, что продукт реакции элементарного фтора с $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ 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 пентафтобензильный остаток и подтвердили его образование исследованием спектров ЯМР ^{19}F , ИК- и масс-спектров, а также химическими реакциями.



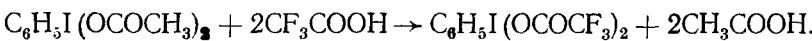
Образование $\text{C}_6\text{F}_5\text{ClF}_2$ при взаимодействии $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ с элементарным фтором описано в работах [40, 41]. В качестве побочного продукта в этой реакции предполагается образование $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}(\text{F})-\text{Cl}(\text{F})\text{C}_6\text{F}_5$, 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 дихлориодбензол или трифторукусной кислоты на иодозилбензол [43]:

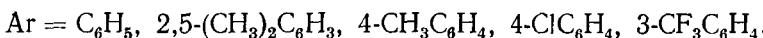
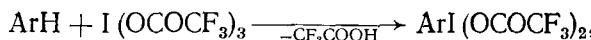


Позже был предложен метод синтеза этого соединения из диацетокси-иодбензола обменной реакцией с трифторукусной кислотой при 60°C [44, 45]:



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

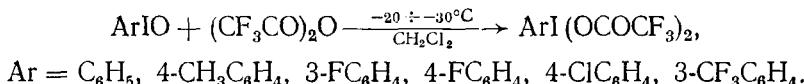
Для получения *бис*-(трифторацетокси)иодаренов, содержащих в бензольном кольце не очень сильные электронодонорные и электроноакцепторные заместители, разработан метод прямого введения $\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$ -группы в ароматическое ядро действием *тристрифторацетата иода* [12, 23] в трифторукусной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



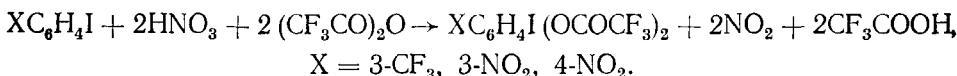
Оказалось, что из бензотрифторида образуется только мета-изомер, из толуола — смесь 38% орто- и 62% пара-изомера, а из хлорбензола — 6% орто- и 94% пара-изомера. Такой состав изомеров свидетельствует об электрофильном механизме реакции.

Для синтеза *бис*-(трифторацетокси)иодаренов из иодозиларенов лучше вместо трифторукусной 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]:

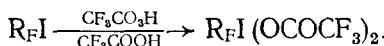


Реакция проходит с количественным выходом.

Первый представитель карбоксилатов трехвалентного брома — *бис*-(трифторацетокси)бромпентафторбензол синтезирован взаимодействием дифторбромпентафторбензола с трифторуксусным ангидридом при 0 °C 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 C—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]:

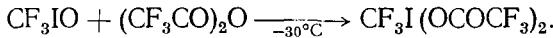


Реакция имеет общий характер. Исключение составляет только иодтрифторметан, который не удалось окислить трифторнадуксусной кислотой. Смесь другого окислителя — азотной кислоты с трифторуксусным ангидридом разлагает CF_3I и при этом с количественным выходом образуется *тристрифторацетат иода*.

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 $\text{CF}_3\text{IF}(\text{OCOCF}_3)_2$:

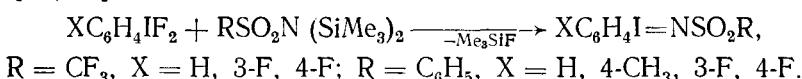


бис-(Трифторацетокси)иодтрифторметан можно получать и действием избытка трифторуксусного ангидрида на иодозилтрифторметан [50]:



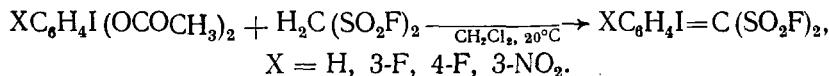
г) Фторсодержащие илиды трехвалентного иода и иминоиодарены

Иминоиодарены впервые получены реакцией диацетоксиодаренов с *n*-толуолсульфамидом в метаноле в присутствии KOH [51]. В этих же условиях из трифторацетамида и $\text{PhI}(\text{OCOCH}_3)_2$ образуются трифторацетилиминоидбензол $\text{PhI}=\text{NCOOCF}_3$ [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]:



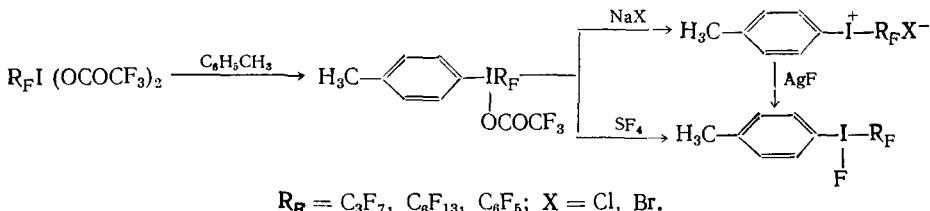
Аналогично получили $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Арилиодонийди(фторсульфонил)метилиды синтезированы взаимодействием диацетоксиодаренов с метандисульфофтормидом [47, 55]:

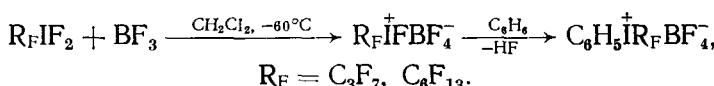


д) Арилперфторалкилиодониевые соли

Эти соединения впервые получены в 1971 г. [49] конденсацией бис-(трифторацетокси)иодперфторалканов 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 ненуклеофильным анионом BF_4^- реакцией дифториодперфторалканов с бензолом в присутствии BF_3 [56]:



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



$R_F = C_n F_{2n+1}$, $n = 2 - 10$; $Ar = C_6 H_5$, 4-FC₆H₄; $X = CF_3$, OH, F.

Такими методами получены и диiodониевые 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], $\text{OSO}_2\text{SF}_5^-$ [61]. Заменив при синтезе солей арилперфторалкилиодония трифторметансульфокислоту на полимерную сульфокислоту — нафцион-Н, получили иодониевую соль с полимерным анионом [62]. Синтез трифлатов арил-перфторалкилиодония обобщен в работе [63].

2. Свойства фторсодержащих органических соединений трехвалентного иода

а) Иодозилсоединения

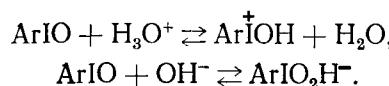
Иодозиларены — желтоватые или зеленоватые твердые вещества, обладающие характерным запахом. Они малоустойчивы, при плавлении взрывают, при стоянии диспропорционируют [4]:



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°C , а при быстром нагревании в запаянном капилляре — при 45°C . При растворении в метаноле образуется метоксилат $\text{CF}_3\text{I}(\text{OCH}_3)_2$ [14].

Иодозилперфторпропан — более устойчивое соединение (т. разл. 70°C). Он не изменяется на воздухе при 20°C , 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 метилене, хлороформе, бензоле. Растворы дифториодотолуола 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 пентафторметана, α -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°C . 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 $(\text{R}_\text{F})_2\text{IX}^-$, 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 пятиокиси азота — на нитратогруппы [67]. Дифториодтрифторметан образует аддукты 1:1 с ацетонитрилом, пиридином и хинолином. Стабильность этих комплексов возрастает с увеличением донорной способности основания [25].

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

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

Таблица 1

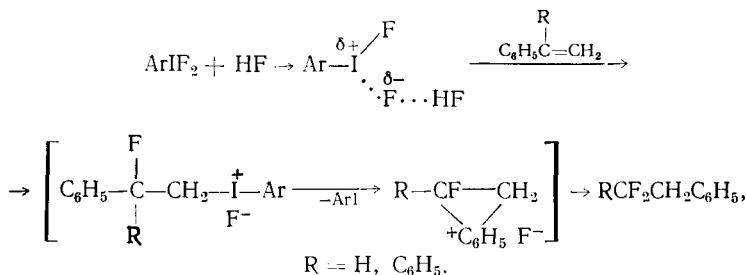
Химические сдвиги атомов фтора иодфторсодержащих заместителей (δ_F , м. д.) относительно CCl_3F в производных бензола и перфторуглеродов

C_6H_5X		$R_FIF_2^*$		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.		
$I(OCOCF_3)_2$	-75,99	CF_3	-175,7 -172,7	CH_3CN	[25]	CF_3	-32,4	CCl_3F	[145]
$I(O)(OCOCF_3)_2$	-76,05	C_2F_5	-175,5	CH_3CN	[26]	C_2F_5	-30,2	CCl_3F	[145]
$I(OCOCF_3)_4$	-76,25	C_3F_7	-165,23***	-	[13]	C_3F_7	-23,03***	-	[13]
IF_2	-177,0	C_4F_9	-167,83***	-	[13]	$(F_3C)_2CF$	-17,3	CCl_3F	[145]
IF_4	-25,67	$F_5S(CF_2)_2$	-175,5	CH_3CN	[27]	$\mu\text{-}C_4F_9$	-29,2	CCl_3F	[145]
$I=C(SO_2F)_2$	-72,94	$F_2I(CF_2)_nIF_2$	-	-		$F_5S(CF_2)_2$	-33,0	CH_3CN	[27]
$I=NSO_2CF_3$	-76,96	$n=2$	-171,4	-	[58]	$F_5S(CF_2)_4$	-29,9	CH_3CN	[27]
$I \begin{array}{c} \diagup \\ NSO_2CF_3 \\ \diagdown \\ NSO_2CF_3 \end{array}$	-77,11	$n=4$	-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 .

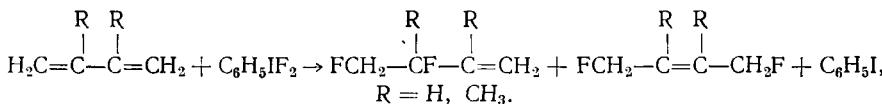
ровкой промежуточного феноний-катиона. Процесс катализируется HF [15, 18]:



Перегруппировки такого же типа наблюдались и при фторировании дифториодаренами 1-фенил-1-(3-хлорфенил) — или 1-фенил-1-(4-метоксифенил) этилена, а также 1-фенилцикlopентена 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:

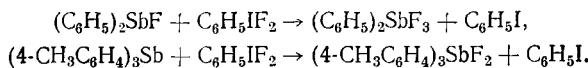


Применение ароматических дифториодидов в качестве фторирующих агентов осложняется тем, что в результате реакции получаются иодарены, затрудняющие выделение продуктов фторирования. Это затруднение было устранено применением полимерного дифториодида [19, 20, 72]. Оказалось, что при его взаимодействии с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

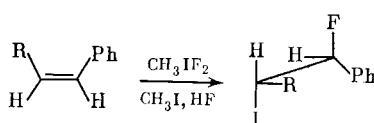
Интересный способ удаления из реакционной смеси иодарена описан в работе [73]. В качестве фторирующего агента предложена 4-дифториодфенилуксусная кислота. 4-Иодфенилуксусную кислоту, образующуюся в результате реакции фторирующего агента с замещенными 1,1-дифенилэтиленами, легко отмывают раствором соды.

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:

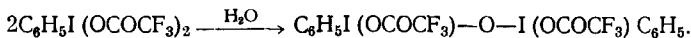


Аналогично реагируют 1,2- и 1,4-дигидрофталины [80]. 1,1-Дифенил-1-фтор-2-иодэтан получается при действии $C_6H_5IF_2$ на 1,1-дифенилэтилен [33].

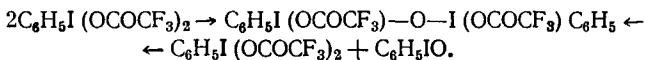
в) *бис*-(Трифторацетокси)иод- и
бис-(трифторацетокси)бромсоединения

бис-(Трифторацетокси)иодарены представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при 100—160°C, растворимые в хлористом метилене, хлороформе, бензole, 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 получаются иодозиларены. μ -Оксосоединение образуется из *бис*-(трифторацетокси)иодбензола при нагревании до 70°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 -Оксодифенилдиинодозил-*бис*-трифторометансульфонат $C_6H_5I \cdot (OSO_2CF_3)_2 - O - I - (OSO_2CF_3)C_6H_5$, полученный обработкой диацетоксиодбензола в хлороформе трифторометансульфокислотой [83] или действием на иодозилбензол в хлористом метилене ангидрида трифторометансульфокислоты [84] — желтое, малорастворимое в органических растворителях вещество с т. пл. 119—121°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].

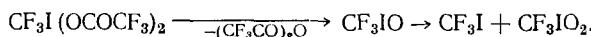
В отличие от *бис*-(трифторацетокси)иодперфторалканов, *бис*-(трифторацетокси)иод- α,α -дигидрополифторалканы при взаимодействии с водой превращаются не в иодозил-, а в *мезо*-оксосоединения [28].

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]:



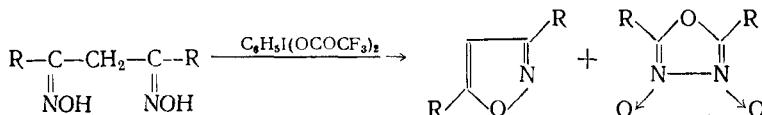
При низких температурах реакция останавливается на стадии образования иодозилтрифторметана.

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 трифторацетокси-группа 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.

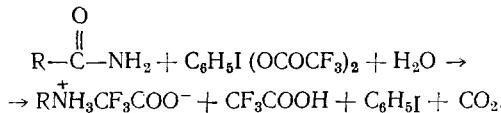
бис-(Трифторацетокси)иодарены находят применение в реакциях окисления, трифторацетоксилирования, галогенирования и синтеза других соединений трехвалентного иода. *бис*-(Трифторацетокси)иодбензол используют в различных реакциях дегидрирования, которые проходят в мягких условиях. С его помощью гидразосоединения превращаются в азосоединения, тиофенолы — в дисульфиды, гидрохиноны — в хиноны, 1,2-диоксимины — 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-Диоксимины в этой реакции образуют смеси изоксазолов и 1,3,4-оксациазол-3,4-диоксидов [7]:



транс-2-Ненасыщенные 1,4-диоксимины окисляются в смеси 3а,6а-дигидроизоксазоло[5,4-*d*]изоксазолов и пиридин-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].

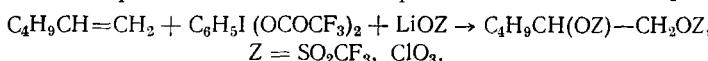
К реакциям трифторацетоксилирования относятся окислительное расщепление дифензиловых эфиров [97], раскрытие цикла в оксиранах (приводящее после гидролиза трифторацетатов к оксиальдегидам и оксикетонам [98]) и в арилциклопропанах [99—101].

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



бис-(Трифторацетокси)иодбензол с высоким выходом вводят в молекулы алkenов две трифторацетоксигруппы, полученные **бис**-эфиры легко гидролизуются в гликоли [9]. При взаимодействии **бис**-(трифторацетокси)иодбензола с арилдiazометанами и арилдiazоэтанами 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].

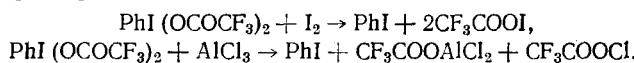
На примере взаимодействия 1-гексена или циклогексена с **бис**-(трифторацетокси)иодбензолом в присутствии перхлората или трифлата лития, приводящего к образованию **бис**-трифлатов или **бис**-перхлоратов 1,2-гексан- или 1,2-циклогександиола, явление конкурентного связывания суперслабых анионов распространено 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 *o*- и *m*-карбораны [109], а также в арилциклогепаны [110].

Галогенирование различных ароматических соединений смесью $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}(\text{OCOCF}_3)_2$ 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 фенил-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 нитрозомещенными 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 фенил- и *n*-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 тозилиминоиодбензола с тиоанизолом, диметилсульфоксидом и трифенилфосфином получаются соответствующие иминосульфураны и иминофосфораны [51]. При катализе железо- или марганец-порфирина соединения $\text{PhI}=\text{NR}$ ($\text{R} =$

—тозил или SOCF_3) реагируют с алкенами, образуя N-замещенные азиды [52].

Арилиодоний ди(фторсульфонил)метилиды — бесцветные или чуть желтоватые кристаллические вещества, которые плавятся с разложением при 160 — 170°C [47, 55], растворяются в полярных органических растворителях, не растворяются в пентане.

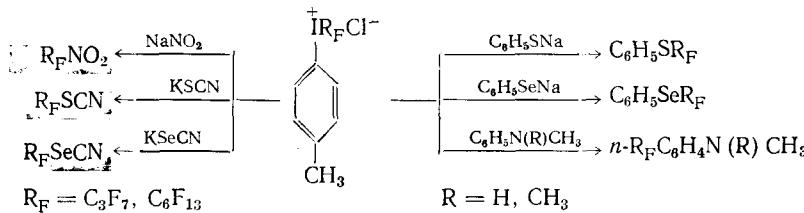
д) Арилперфторалкилиодоневые соли

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

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

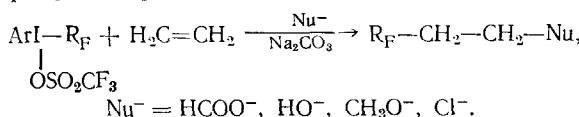
Борфториды и трифлаты арилперфторалкилиодония — устойчивые вещества, не разлагающиеся при хранении и под действием влаги воздуха.

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



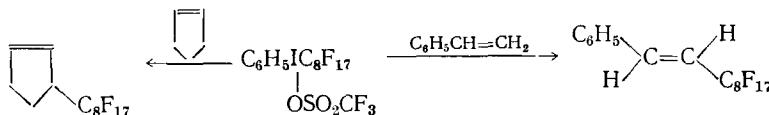
При использовании борфторидов фенилперфторалкилиодония в тех же условиях выходы продуктов перфторалкилирования *n*-нитротиофенолята натрия, моно- и диметиланилина значительно выше, чем при использовании хлоридов и, по данным ГЖХ, приближаются к количественным [56].

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 аллекены в присутствии основания образуют продукты присоединения [123]:



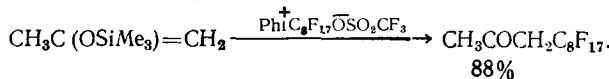
1,3-Алкадиены дают исключительно продукты 1,4-присоединения [123].

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



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

При взаимодействии трифлатов арилперфторалкилиодония с trimethylsilylovinyl эфирами енолов с высоким выходом получаются α -перфторалкилкетоны, например:

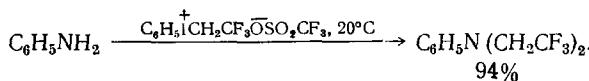


С различными алкинами, в зависимости от условий реакции, образуются продукты замещения, присоединения или окисления [126].

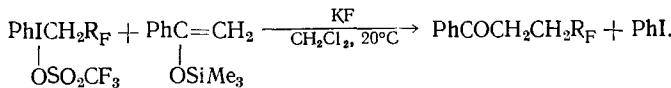
Изучено алкилирующее действие иодониевых солей, у которых перфторалкильный радикал отделен от атома иода метиленовой группой, — борфторидов [60] и трифлатов [61] арил-1,1-дигидрополифторалкилиодония [60, 127—129]. Показано, что эти соли являются более сильными алкилирующими агентами, чем их перфторалкильные аналоги, по-видимому, вследствие облегчения гетеролиза связи $\text{I}-\text{CH}_2\text{R}_F$ по сравнению с $\text{I}-\text{CF}_2\text{R}_F$.

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].

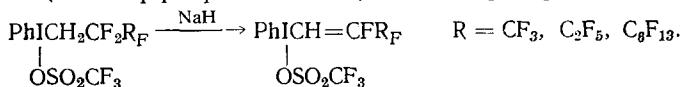
С помощью трифлата фенил-1,1-дигидротрифторэтилиодония в присутствии пространственно затрудненного замещенного пиридина удалось с высоким выходом осуществить диалкилирование анилина [127]:



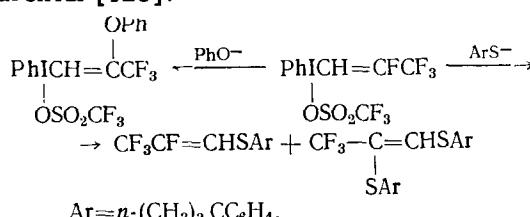
С trimethylsilylovinyl эфирами енолов в присутствии KF образуются с хорошим выходом β -перфторалкилкарбонильные соединения [129]:



Трифлаты арил(1,1-дигидрополифторалкил)иодония при действии оснований подвергаются дегидрофторированию с образованием трифлатов арил-(1-H-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 . $\cdot (CF_2CF_2)_n^+IC_6H_5^- 2BF_4^-$, $n=2, 3$, проявляют высокую антихолинэстеразную активность [130].

III. ПРОИЗВОДНЫЕ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ ГАЛОГЕНОВ

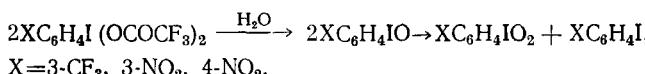
1. Методы получения

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

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 перегонка с водяным паром подвергают более доступные в данном случае бис-(трифторацетокси)иодарены. При этом происходит гидролиз и диспропорционирование образующихся иодозиларенов [48]:

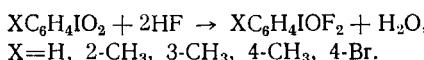


Иодиларены, в том числе и с электроноакцепторными заместителями в ядре, образуются с выходом 45—50% при окислении иодаренов броматом калия в серной кислоте [136]. Метод привлекает простотой и безопасностью.

Первый представитель алифатических иодилсоединений — иодилтрифторметан получен в результате длительной реакции CF_3IF_4 с мелкодисперсной двуокисью кремния в CCl_3F при $0^\circ C$ [14].

б) Дифториодилсоединения

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

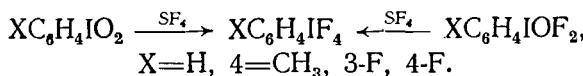


Аналогично синтезирован $C_6F_5IOF_2$ [135].

Из алифатических иодилдифторидов известен только дифториодилтрифторметан CF_3IOF_2 . Он образуется при озонировании дифториодтрифторметана или при взаимодействии тетрафториодтрифторметана с мелкодисперсной двуокисью кремния [14].

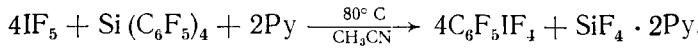
в) Тетрафториод- и тетрафторбромсоединения

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].

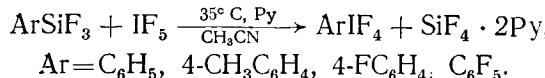


Указанные методы применимы для получения только тех тетрафториодаренов, которые содержат слабые электронодонорные или слабые электроноакцепторные заместители в бензольном ядре. Попытки получения тетрафториодаренов с сильными электронодонорными или сильными электроноакцепторными заместителями этим методом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

Тетрафториодпентафторбензол 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 арилтрифторметилами [144]:



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

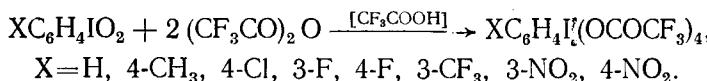
Тетрафторбромпентафторбензол по данным работы [36] получен взаимодействием пентафторбромбензола с элементарным фтором при 128°С.

Тетрафториодперфторалканы 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.

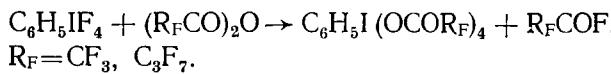
тетракис-(Трифторацетокси)иодарены получены с количественным выходом действием трифтормасляного ангидрида на иодиларены [48]:



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

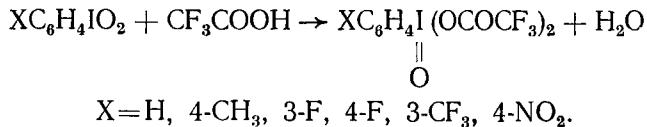
Реакции проводят при 20°С, используя большой избыток ангидрида, который затем регенерируют. Электронодонорные заместители ускоряют реакцию, электроноакцепторные несколько замедляют. Добавление небольших количеств соответствующей кислоты катализирует процесс.

Аналогично иодилбензолу реагирует тетрафториодбензол [48]:



д) бис-(Ацилокси)иодилсоединения

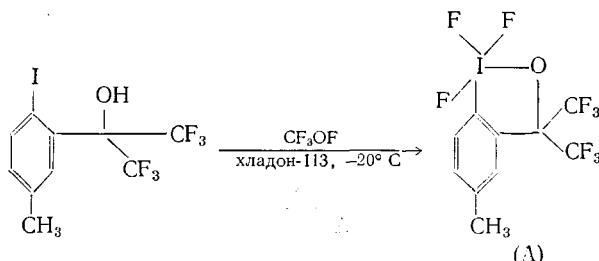
бис-(Трифторацетокси)иодиларены получены с количественным выходом действием трифтормасляной кислоты на иодиларены [148]:



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

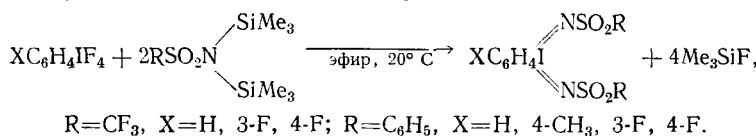
Трифторпериодинан (A) — соединение, содержащее в цикле атом пятивалентного иода, связанный с алcoxильным и арильным лигандами — получен окислением трифторметилгипоторитом иодарена, содержащего в орто-положении к атому иода остаток третичного карбинала [149, 150]:



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

ж) *бис*-(Имино)иодарены

бис-(Сульфонилимино)иодарены получены взаимодействием тетрафториодаренов с N,N-*бис*-триметилсilyльными производными трифторметансульфамида [53] и бензолсульфамида [47, 54]:

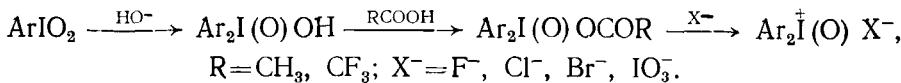


Вместо тетрафториодаренов для синтеза *бис*-(фенилсульфонилимино)иодаренов можно использовать и тетракис-(трифторацетокси)иодарены [54].

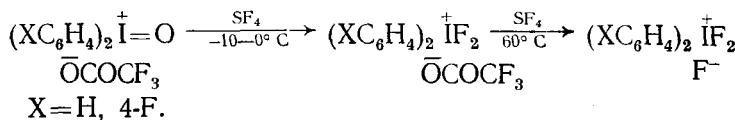
з) Диарилиодозильные соли

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 трифторацетоксиион также замещается ионом фтора и образуется фторид дифенилиодозилдифторида [153]:

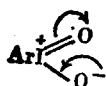


2. Свойства фторсодержащих органических соединений пятивалентного иода

а) Иодилсоединения

Иодиларены — бесцветные кристаллические вещества, взрывающиеся при нагревании выше 200° С или ударе с выделением иода. Они не растворимы 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 I—O-связей (1,60 и 1,65 Å) короче суммы ковалентных радиусов кислорода и иода (2,00 Å), что указывает на частичную двоесвязанность [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 I—O в иодилбензоле лежат при более высоких частотах, чем в иодбензоле, следовательно, расстояние I—O в иодилбензоле короче. Мессбауэровские спектры $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$ описаны в работе [64]. По данным [64] угол O—I—O в молекуле иодилбензола близок к 95° С.

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 K_a иодилбензола равно 10,4 [151].

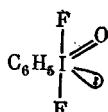
Взаимодействие иодиларенов с ангидридами перфторкарбоновых кислот и с карбоновыми кислотами, приводящее к образованию *тетракис*-(перфторацилокси)иодаренов [48] и *бис*-(ацилокси)иодиларенов [148] протекает через стадию образования соли типа $\text{Ag}^+(\text{O})\text{OHOCOR}$.

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

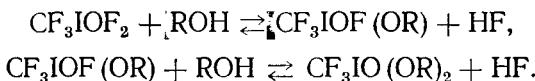
Иодилтрифторметан представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое на воздухе, разлагающееся при 60° С с выделением иода. CF_3IO_2 не растворим в CCl_3F и ацетонитриле, но хорошо растворим в метаноле, вероятно в результате образования метоксилатов типа $\text{CF}_3\text{I}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ 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° С. Для дифториодилбензола на основании сопоставления ИК- и Раман-спектров [65] предложена структура



Дифториодилтрифторметан — бесцветное кристаллическое вещество, вспыхивающееся 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 тетрафторометан 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) Тетрафториод- и тетрафторбромсоединения

Тетрафториодарены — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся без разложения при 80 — 100°C , хорошо растворимые в эфире, бензоле, хлористом метилене, хуже — в гексане. Они гидролизуются влагой воздуха до иодиларенов, разъедают стеклянную посуду, при нагревании или длительном хранении реагируют с квартцем. При хранении в платиновой или тefлоновой 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 тетрафториодбензол растворяется на холода без взаимодействия, а при 30 — 35°C реагирует с образованием *трет*-бутилфторида. Кислоты и их лигативные соли при нагревании с тетрафториодбензолом превращаются в ангидриды и фторангидриды кислот соответственно [140]. Тетрафториодбензол фторирует трифенилфосфин до трифенилдифторфосфорана, восстанавливаясь при этом, в зависимости от взятого соотношения реагентов, в дифториод- или иодбензол [138]:



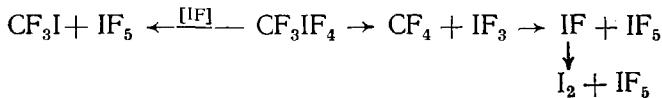
Тетрафторбромпентафторбензол — бесцветная жидкость, которая дымит на воздухе. Он окисляет 0,1 М раствор KI и не обесцвечивает 0,1 М раствор KMnO_4 [36].

Тетрафториодперфторалканы — бесцветные кристаллические вещества, гидролизующиеся влагой воздуха, разлагающиеся при 20 — 60°C . Они

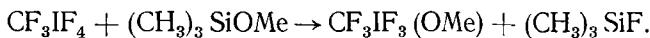
растворимы в CCl_3F , IF_5 , диоксане, ацетонитриле. Стабильность соединений $\text{R}_\text{F}\text{IF}_4$ возрастает с увеличением длины углеродной цепи перфторалкильного радикала [145].

При гидролизе тетрафториодперфторалканов водой [13] или KOH в этаноле [145] не получаются иодилперфторалканы, а образуются, как считает автор [13], иодониевые соли $(\text{R}_\text{F})_2\text{IX}^-$, не выделенные в чистом виде.

Разложение CF_3IF_4 происходит по следующей схеме [145]:



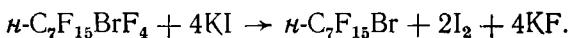
При реакции с триметилметоксисиланом атомы фтора последовательно замещаются на метоксигруппы [145]:



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



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



г) тетракис-(Перфторацилокси)иодсоединения

тетракис-(Перфторацилокси)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-(Перфторацилокси)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 — 800 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 тетрафториодбензола [48].

тетракис-(Трифторацетокси)иодбензол — довольно сильный окислиатель; 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-(перфторацилокси)иодарены. Они хуже последних растворяются в органических растворителях, более устойчивы при хранении и к гидролизу. ИК-спектры соединений $\text{Ar I}(\text{OCOR})_2$, сходны

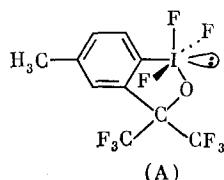
с ИК-спектром $\text{C}_6\text{H}_5\text{IOF}_2$ [148].

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

е) Трифторпериодинаны

Трифторпериодинаны—бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением. Трифторпериодинан (A) (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 (A) водного раствора KOH получается, вероятно, иодиллпроизводное [150]. *гем*-Диметильный аналог трифторпериодинана (A) (т. разл. 123—124° С) гидролизуется быстрее, чем соединение (A). 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.

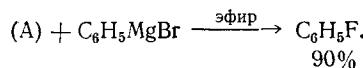
Судя по спектрам ЯМР ^{19}F перфториодинанов, атомы фтора IF_3 -группы в них неэквивалентны. Для соединения (A) предложена октаэдрическая структура (6-й лиганд — электронная пара) [150]:



Дублет в спектре ЯМР ^{19}F соединения (A) 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 (A) медленно разлагается в ацетонитриле, в присутствии влаги воздуха раствор разъедает стекло. При действии на соединение (A) трех или более эквивалентов триметилхлорсилина образуются хлориодинан, триметилфторсилан и хлор. При облучении трифторпериодинана (A) ультрафиолетовым светом в присутствии толуола или анизола при 50° С он не изменяется [150].

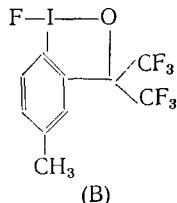
С фенилмагнийбромидом трифторпериодинан (A) быстро реагирует по схеме:



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

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

Во всех случаях трифторпериодинан (A) восстанавливается в результате реакции до фториодинана (B).

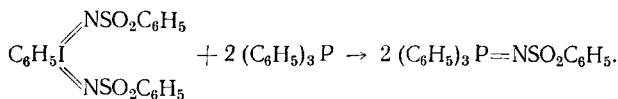


В отличие от трифторпериодинана (A), его гем-диметильный аналог не окисляет бензил- и изопропиламины в соответствующие карбонильные соединения, однако реакции со спиртами проходят с хорошим выходом [150].

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 трифенилфосфином с высоким выходом получен N-фенилсульфонилтрифенилфосфинимин [54]:

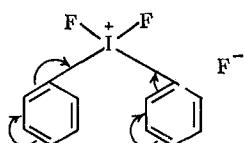


з) Диарилиодозильные соли

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 метилене, нитрометане, ацетонитриле, нерастворимые в эфире, бензole, углеводородах. Во влажной атмосфере легко гидролизуются до диарилиодозильных солей.

Спектры ЯМР ¹⁹F солей дифенилиодозилдифторидов состоят из двух сигналов: трифторацетат в CH₂Cl₂, $\delta[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{I}}\text{F}_2] = -22,62$ м. д., $\delta(\text{CF}_3\text{COO}^-) = -13,13$ м. д.; фторид в нитрометане, $\delta[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{I}}\text{F}_2] = -24,5$ м. д., $\delta(\text{F}^-) = 89,25$ м. д. [153] (по отношению к бензотрифториду). В тетрафториодбензоле, как упоминалось выше [138], все атомы фтора равноценны. Замена одного атома фтора в тетрафториодбензоле 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⁺I₂F₂F⁻ [153]:

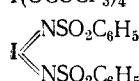


IV. ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВАЛЕНТНЫЙ ИОД

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-

Таблица 2

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
I ⁺ C 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
						
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	7,50	8,40	1,14	0,03	1,15	1,17
I=NSO ₂ CF ₃	8,44	12,33	1,27	0,13	1,33	1,40

имино-, трифторометилсульфонилимино- и ди(фторсульфонил)метилидную группы. Химические сдвиги атомов фтора иодсодержащих заместителей (δ_F , м. д.) относительно CCl_3F приведены в табл. 1.

Химические сдвиги атомов фтора в мета- и пара-производных фторбензола по отношению к фторбензолу измерялись в хлористом метилене. 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.

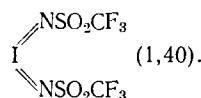
Как видно из таблицы, заместители, содержащие поливалентный иод, взаимодействуют с ароматическим ядром в основном по индукционному механизму. Большие значения констант σ_I обусловлены, по-видимому, высокой степенью полярности связей атома иода с атомами фтора, хлора, кислорода и азота.

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

Интересно, что группа ICl_2 является более электроноакцепторной, чем IF_2 , что можно объяснить большим вкладом полярной структуры $\overset{+}{I} \overset{-}{NaI}$ в дихлориодидах по сравнению с дифториодидами.

Накопление атомов фтора и групп $OCOCF_3$ у иода [заместители IF_4 и $I(OCOCF_3)_4$] 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 $NSO_2C_6H_5$ к NSO_2CF_3) уменьшается разность между σ_I -константами трех- и пятивалентных аналогов. По-видимому, в $ArI=NSO_2CF_3$ связь I—N настолько поляризована, что введение второй группы NSO_2CF_3 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 $\overset{+}{\text{IC}_6\text{H}_5\text{BF}_4^-}$ (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. Varvoglisis 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. Varvoglisis 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 E.//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., Poliak A.//J. Fluor. Chem. 1976. V. 7. P. 445.
18. Gregoric 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., Rüther 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. Stavber S., Zupan M.//Chem. Commun. 1983. P. 563.
34. Несмиянов А. Н., Лисичкина И. Н., Куликов А. С. и др.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 1463.
35. Несмиянов А. Н., Ванчиков А. Н., Лисичкина 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., Макарченко С. С. и др.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1259.

45. Spyroudis S., Varvoglisis 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., Baumann 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., Dureault A. et al.//*Chem. Communns.* 1984. P. 1161.
53. Ягупольский Л. М., Попов В. И., Пасленко 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., Солошонок И. В. и др.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 593.
61. Umemoto T., Gotoh 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. Siebert 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., Varvoglisis 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. Зефиров 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., Nicolaides D. N.//*Synthesis*. 1981. P. 638.
87. Spyroudis S., Varvoglisis 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., Parham 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., Varvoglisis A.//*Chem. Communns.* 1979. P. 615.
98. Spyroudis S., Varvoglisis 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., Varvoglisis A.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1983. P. 1999.
103. Зефиров 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. *Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Даньков Ю. В. и др.*//*Журн. орган. химии*. 1984. Т. 20. С. 444.
106. *Zefirov N. S., Zhankin 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., Varvoglisis A.*//*J. Chem. Res. Pt S.* 1982. P. 150.
112. *Gallos J., Varvoglisis 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. *Hadjiarapoglou L., Spyroudis S., Varvoglisis A.*//*Synthesis*. 1983. P. 207.
115. *Papadopoulou M., Varvoglisis A.*//*J. Chem. Res. Pt S.* 1983. P. 66.
116. *Spyroudis S., Varvoglisis 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., Gotoh 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., Gotoh Y.*//*J. Fluor. Chem.* 1986. V. 31. P. 231.
128. *Umemoto T., Gotoh Y.*//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1987. V. 60. P. 3307.
129. *Umemoto T., Gotoh 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. В. 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. В. 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. Б., Сырова Г. П., Орда В. В. и др.*//*Там же*. 1970. Т. 6. С. 1420.
140. *Лялин В. Б.* 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. 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. *Amey R. L., Martin J. C.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 300.
150. *Amey 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., Bodlaender 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. *Несмайнов 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., Rondahl 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.