

УДК 547.412.722.5 + 547.538.2'539.4

© 1991 г.

ПЕРФТОРАЛКИЛ (АРИЛ) АЦЕТИЛЕНЫ

Турбанова Е. С., Петров А. А.

Рассмотрены способы получения, особенности физических свойств и реакционной способности перфторалкил(арил)ацетиленов, пути их использования в синтезе соединений жирного, алициклического, ароматического и гетероциклического рядов.

Библиография — 361 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1005
II. Методы получения	1006
III. Особенности физических свойств	1012
IV. Химические свойства	1013

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия фторорганических соединений — обширная область современной органической химии и химической промышленности. В народном хозяйстве развитых стран уже применяются разнообразные по структуре и уникальные по свойствам фторорганические продукты и материалы — фторопласти, фреоны, гербициды, медикаменты, красители и др. Исключительное разнообразие в физиологическом действии позволяет получать на их основе как лекарственные, так и высокотоксичные препараты.

По химии органических соединений фтора накопился огромный фактический материал, обобщенный во многих хорошо известных специалистами монографиях и журнальных обзора [1—4].

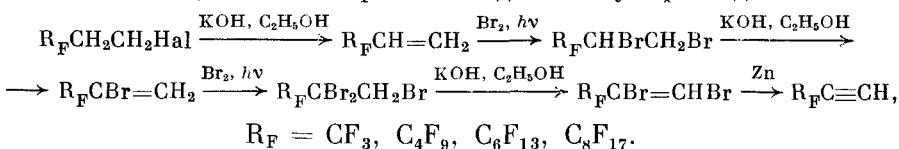
Химия перфторалкил(арил)ацетиленов сформировалась только в последние 40 лет. Она достаточно подробно рассматривается только в обзирах, включающих литературу до 1977 г. [5—7], в то время как в более поздних — сугубо фрагментарно [8—10]. Таким образом, этот новый раздел органической химии, по существу, не был рассмотрен в современной обзорный литературе.

В данной статье мы попытались подвести итоги исследованиям химиков в этой области, уделив наибольшее внимание работам последнего десятилетия, практически совершенно не фигурирующим в обзорной литературе. Свойства перфторалкил(арил)замещенных ацетиленовых соединений, подробно проанализированные в ранее опубликованных доступных обзирах и не получившие существенного развития в последующие годы (как например, по окислению, гидрированию и др.), равно как и общие методы перехода между классами этих соединений в данном обзоре не рассматриваются. Сведения о физических свойствах, известных к настоящему времени отдельных представителей перфторалкил(арил)ацетиленов (более 300) можно найти по литературным сноскам, относящимся к методам их получения.

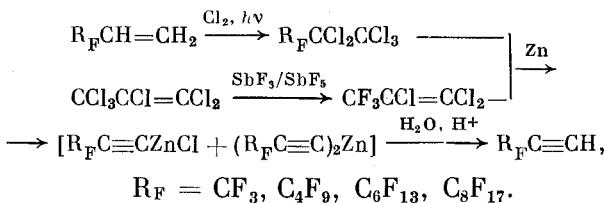
II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Наиболее часто встречающиеся программы синтеза перфторалкил(арил)ацетиленов базируются на использовании преимущественно перфторалкил(арил)иодидов, являющихся во многих странах продуктами промышленного или опытного производства. В меньшей мере используется фторирование подходящих доступных соединений.

Известны две классические многостадийные схемы получения перфторалкилацетиленов: первой стадией в этих схемах является присоединение перфториодалканов к этиленам или ацетиленам. На конечной стадии первой схемы осуществляется дегалогенирование перфтордибромалкенов обычным цинком в спирте или в диметилсульфоксиде [11–13].



В настоящее время перфторалкилэтилены в некоторых странах являются продажными реактивами. К перфторалкилацетиленам от них можно перейти и по другим схемам [14, 15].

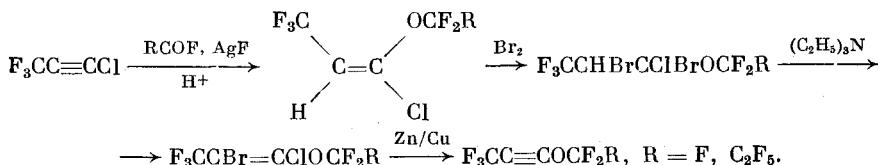


При дебромировании цинком реакция может сопровождаться частичной протропной изомеризацией [16].

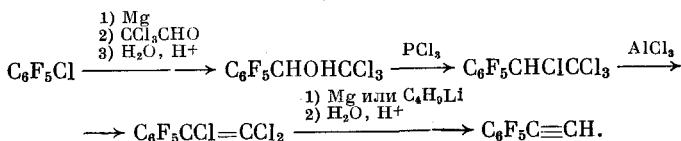
Дебромирование 1,3,3,3-тетрафтор-1,2-дибромпропена цинком в диоксане или над медью при 260° С дает перфторпропин [17–19].

Как конечная стадия дегалогенирование представлено и в синтезе перфтор-2-бутина, а также других симметрично построенных перфторацетиленов [20–24].

Элиминированием хлорброма Zn/Cu-парой в адиподинитриле получены трифторметилперфторалкоксиацетилены [25].



Дегалогенирование — важнейшая стадия и при получении пентафтор-фенилацетилен [26, 27].



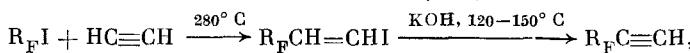
Если на последней стадии этого синтеза вводить один эквивалент бутиллития вместо двух, то образуется хлорпентафторфенилацетилен [27].

Использование продуктов взаимодействия ацетофенона с PCl_5 приводит к смеси пентафтор- и *n*-гидротетрафторфенилацетиленов [28].

В реакции пентафторфениллития с галогеналкенами получены хлорпентафторфенилацетилен (в случае $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ или $\text{CF}_2=\text{CHCl}$) и декафортолан (в случае $\text{CF}_2=\text{CFH}$ или $\text{CF}_2=\text{CFBr}$). В этом процессе наряду с дегалогенированием наблюдается также нуклеофильное замещение фтора в *n*-положении бензольного кольца, в результате чего получаются *n*-пентафторфенил- и *n,n'*-бис-(пентафторфенил)толаны [29].

Дегалогенирование имеет место и при получении декафортолана действием пентафторфенилмеди на иодтрифтотилен [30], а также при действии меди на пентафторбензотрибромид при 570°C (выход 70%) [31].

Применение метода дегидрогалогенирования перфторалкилгалогенэтilenов, получаемых чаще всего радикальным присоединением перфторалкилиодидов к алкинам (фотохимическое или термическое инициирование), а также дигалогеноизводных перфторалканов, получаемых из соответствующих алkenов, в синтезе фторсодержащих алкинов ограничено возможностью участия в реакции перфторалкильного (арильного) заместителя [32]. Поэтому несмотря на обычно меньшее число промежуточных стадий этот путь не всегда можно предпочесть описанному выше. В качестве дегидрогалогенирующих агентов используются сухие щелочи, спиртовые растворы щелочей (при охлаждении), триалкиламины [13, 33—35].



$$\text{R}_F = \text{CF}_3 [33, 34], \text{C}_2\text{F}_5 [12], (\text{CF}_3)_2\text{CF} [35], \text{C}_n\text{F}_{2n+1} (n = 4, 6, 8) [13].$$

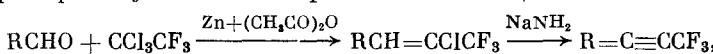
Попытка использовать в качестве дегидроиодирующего агента фторид калия в присутствии 18-краун-6-полиэфира не привела к увеличению выходов перфторалкилацетиленов [36].

Дегидроиодирование 4,4,4-трифтор-2-иод-1-бутина спиртовым раствором KOH дает смесь (1 : 2) соответствующих ацетиlena и аллена [37]. Реакциями дегидрогалогенирования спиртовыми растворами KOH или сухой щелочью получены из соответствующих галогеноизводных гексафтор-2-бутина [38, 39], перфтор-2,5-диметил-3-гексина [40], перфторалкилсодержащие ацетиленовые спирты [41—43], тиоэфиры [44], α -галогенперфторалкилацетилены [18, 45].

Перфторацетиленовые третичные спирты $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CR}_F$, $\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}$, получаемые дегидроиодированием соответствующих иодидов, расщепляющихся по Фаворскому с образованием перфторалкилацетиленов [42, 46, 47].

Двухстадийным дегидробромированием 3,3,3-трифтор-1,2-дибром-1-арилпропанов получены с выходом 65—78% арилтрифторметилацетилены [48], а двухстадийным дегидробромированием *N,N*-бис-(трифторметил)-3,3,3-трифтор-1,2-дибромпропиламина — бис-(трифторметил)трифторпропилиамин [49].

Арилтрифторметилацетилены с различными заместителями в бензольном кольце получаются в более мягких условиях. Дегидрохлорирование на последней стадии проводят амидом натрия при комнатной температуре в растворе *tert*-бутиловый спирт — бензол [50, 51].

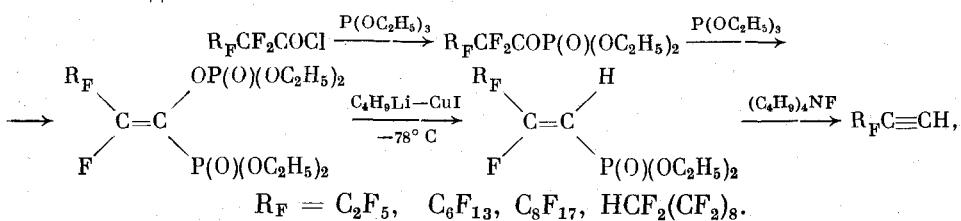


$$\text{R} = \text{X-C}_6\text{H}_4, \text{X}-4\text{-Cl}, 2\text{-Cl}, 4\text{-OCH}_3, 4\text{-NH}_2, 4\text{-C}_6\text{H}_5; 3 — \text{пиридин}, 1 — \text{нафтил и др.}$$

В некоторых случаях дегидрогалогенирование сопровождается декарбоксилированием. Действие сильных оснований на хлорангидриды перфторалкилуксусных кислот приводит к перфторалкилацетиленам [52].

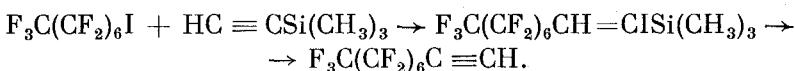
По другой схеме с участием триэтилфосфита перфторалканоилхлориды превращаются в перфторалкилацетилены с тем же числом углеродных ато-

мов с выходом 60–66% [53].

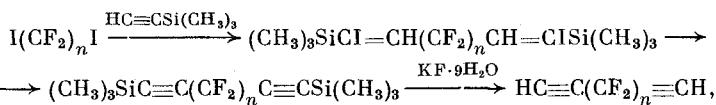


Если дефосфонилирование проводить в присутствии альдегидов [53] или триметилсилильных эфиров енолов [54], то продуктами реакции являются соответствующие спирты.

Новый путь к перфторалкилацетиленам основан на использовании свободнорадикального присоединения к триметилэтинилсилану перфториодалканов в присутствии перекиси *трет*-бутила при 120° С с последующим дегидроиодированием и десилилированием с помощью *трет*-бутилата калия при –20° С. Выходы превышают 90% [55].



Применение диодперфторалканов в этом методе открывает путь к получению несопряженных перфтордиацетиленов [55],



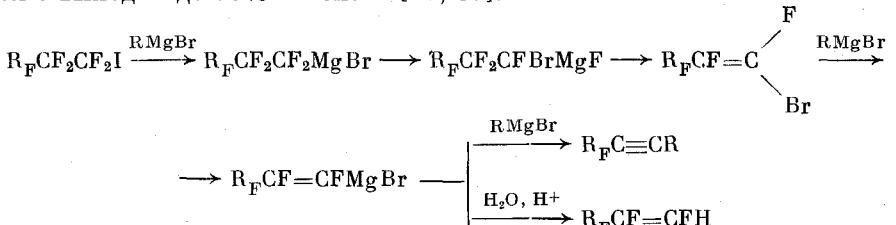
n = 2, 4, 6, 8, 10, 12.

Последние могут быть также получены и с использованием бис-(trimетилсилил)ацетиlena.

Для получения перфторалкил(арил)ацетиленов широко используются синтезы с применением металлоорганических соединений.

При этом возможны два подхода: либо синтез осуществляется на основе перфторалкил(арил)галогенидов с промежуточным образованием металлоорганических соединений, либо перфторалкил(арил)галогенидами алкилируют ацетилениды, не содержащие фтора. Замещенные и функциональные производные перфторалкил(арил)ацетиленов большей частью получают из перфторалкил(арил)ацетиленидов. Различные предложенные методики различаются схемой синтеза, природой использованного металла, выбором условий. Наиболее часто используются магний- и литийорганические соединения, хотя в отдельных случаях лучшие результаты дают медь-, цинк- или оловоорганические соединения.

По одному из предложенных методов перфторалкилацетилены получаются с выходом до 70% по схеме [56, 57].



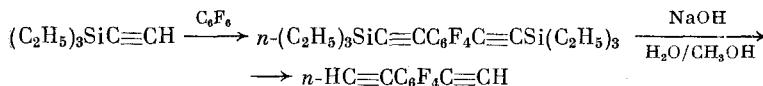
$\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_6\text{F}_{13}; \text{ R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_6\text{H}_5\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{CH=CH}_2.$

Приведенный авторами несколько неожиданный ход реакции на первой стадии подтверждается образованием $\text{R}_F\text{CF=CHF}$ в одном из вариантов последней стадии процесса.

В реакции пентафторфенилмагнийбромида с диiodоацетиленом в присутствии CoCl_2 получен с выходом 56% перфтортолан [58].

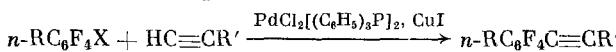
Перфторалкил(арил)медь образует с α -галогенациетиленами соответствующие перфторалкил(арил)ацетилены [59—61].

При взаимодействии гексафторбензола с ацетиленидами лития или магния наблюдается замещение одного или двух атомов фтора и образуются перфторфенилацетилены различного строения [61—63]. В подобных реакциях эффективны добавки солей церия, иттербия [63]. Так, например, *n*-диэтилнилтетрафторбензол получен по схеме [61].



То же соединение образуется при действии trimетилсилилацетиена на бром(иод)пентафторбензол в присутствии $\text{Pd}(0)$ и $\text{Cu}(\text{I})$ [64].

В реакции iодперфторбензолов с терминальными ацетиленами успешно применяются также $\text{PdCl}_2\text{-CuI}$ [65, 66].



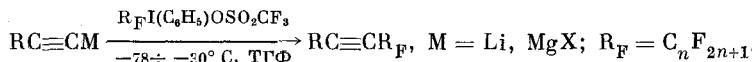
$X = \text{I}, \text{Br}; R = \text{F}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ и др.;

$R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}', X' = \text{H}, n\text{-CO}_2\text{CH}_3, n\text{-NO}_2$;

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3; (\text{CH}_2)_n\text{CH}_3, n = 2—5$, и др.

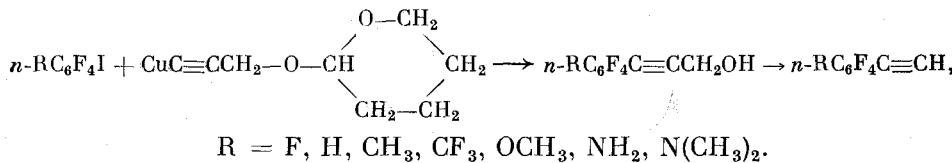
Пентахлорбензол с алкил- и фенилацетиленидами лития дает *n*-хлортетрафторфенилацетилены [67]. Таким образом, замещению подвергается атом фтора, а не хлора.

В реакциях с ацетиленидами лития и магния вместо перфторгалогеналканов могут быть использованы перфторалкилфенилиодонийтрифталаты [68]. Наилучшие выходы достигаются при $n = 8$.

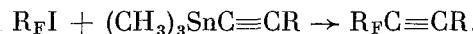


$n = 2, 3, 6, 8; R = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{13-n}$.

Реакциями пентафтор- и 4-R-тетрафториодобензолов с 3-(2'-тетрагидропириалилокси)-1-пропинидом меди(I) в пиридине получены перфторфенилзамещенные пропаргиловые спирты, превращающиеся при окислении пероксидом никеля в соответствующие арилзамещенные ацетилены [69].



Перфторалкилиодиды реагируют с trimетилстаннилацетиленами при инициировании с помощью УФ-облучения, азо-бис-(изобутиронитрила) или комплексов переходных металлов, образуя перфторалкилацетилены [70—73]

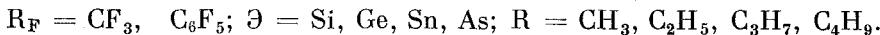


$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{CF}(\text{CF}_3)_2, \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_6\text{F}_{13};$

$\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Sn}(\text{CH}_3)_3, \text{C}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3.$

Реактивы Иоцича, полученные из перфторалкил(арил)ацетиленов, применялись в синтезе аллилтрифторметилацетиленов [74], пропаргилтрифторметилацетиленов [75, 76], пентафторфенил-*трет*-бутилацетиленов [77], ацетиленовых спиртов [78, 79], α -галогенациетиленов [80], а также элемент-

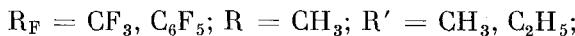
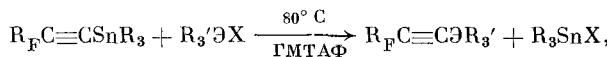
тоорганических соединений [77, 81–85]. Например:



Применение перфторалкилацетиленидов лития в ряде случаев более эффективно, чем применение ацетиленидов магния [86–89]. С участием перфторалкилацетиленидов лития получен ряд первичных, вторичных и третичных ацетиленовых [27, 42, 86, 87] и несопряженных диацетиленовых спиртов [87], некоторые перфторалкил(арил)ацетиленовые кислоты и их эфиры [27, 88, 89, 90], соответствующие фосфины и арсины [91].

Перфторалкилацетилены цинка [15, 92] также можно использовать в синтезе соединений, содержащих перфторалкильные радикалы, в частности, арилтрифторметилацетиленов [92], α -галогентрифторметилацетиленов [25, 93], винилперфторалкилацетиленов [94], а также бис-(трифторметил)дикацетиленов [93].

Оловоорганические перфторалкил(арил)ацетилены применяются при получении кремний- и германийзамещенных перфторалкил(арил)ацетиленов с выходом более 90% [95—97].

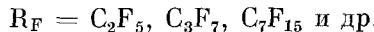
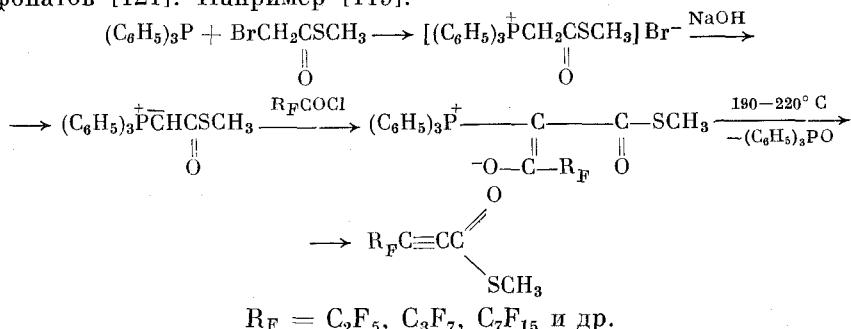


В отсутствие растворителей реакция не идет [98]. Влияние растворителей связано с поляризацией связей $\text{Э} - \text{X}$ и $\text{Sn} - \text{C}\equiv$ в исходных реагентах благодаря специфической сольватации [96, 99, 100].

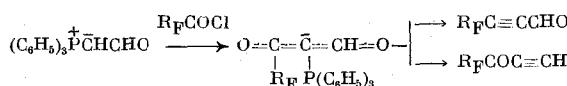
Аналогичные реакции используются и для замещения одного оловосодержащего радикала на другой (перестаннилирование) [101—103], а также в синтезе α -галогенакриленов [104].

Трифторметилацетилен был получен еще в 1959 г. действием SF_4 на пропиоловую кислоту с выходом 60% [105]. Действием SF_4 на ацетиленди-карбоновую кислоту получен и гексафтор-2-бутил [106]. Однако такой путь синтеза перфторалкилацетиленов широкого распространения не получил из-за малой доступности других ацетиленовых кислот.

Внутримолекулярная реакция Виттига — хорошо известный способ получения различных ацетиленов [107, 108] — использована и в синтезе перфторалкил(арил)ацетиленов, а также их функциональных производных: арилтрифторметилацетиленов [109, 110], перфторалкилпентафтфорфенилацетиленов [111], бис-(пентафтфорфенил)ацетиlena [112], ароксиперфторалкилацетиленов [113], тиоферокситрифторметилацетилен [114], α -тиенилперфторалкилацетиленов [115], перфторалкилацетиленовых альдегидов и кетонов [116, 117], а также эфиров [118], тиоэфиров [119] и нитрилов [120] перфторалкилацетиленовых кислот, перфторалкилацетиленовых фосфонатов [121]. Например [119]:



При пиролизе С-перфторацилформилметилентрифенилfosфоранов соответствующие альдегиды и кетоны образуются примерно в равном соотношении, поскольку пиролиз в этом случае может осуществляться двумя путями вследствие делокализации заряда [116].



$R_F = CF_3, C_2F_5, n-C_3H_7$.

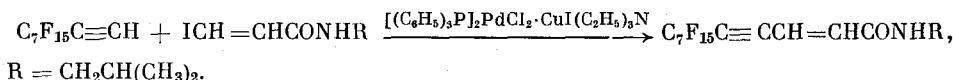
Перфторалкил(арил)ацетилены образуются также при пиролизе перфторалкил(арил)замещенных триазинов [122] и пиридинов [123, 124]. Последние получаются через ряд промежуточных стадий из доступного тетрафторпиридинина [125]. Метод этот дает небольшие выходы конечных продуктов, но благодаря доступности сырья и возможности введения различных перфторалкильных радикалов представляет интерес.

В литературе имеются и другие указания об образовании перфторалкилацетиленов в пиролитических процессах. Так, например, гексафтор-2-бутин получается с хорошим выходом при пиролизе перфторциклоалкана в проточной системе при 510—590° С над CsF или KF [126]. Перфторалкины образуются при пиролизе различных перфторалкеноатов натрия [127, 128], а также при пиролизе или фотолизе некоторых серосодержащих трех- и пятичлененных гетероциклов [129].

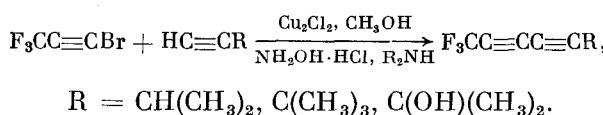
Возможно также получение трифторметилацетиленов реакцией замещения фтором других галогенов в тригалогенметилацетиленах [130].

В синтезе ацетиленов, содержащих две сопряженные или несопряженные кратные связи, существенную роль играют реакции каталитической конденсации с участием ацетиленов с терминальной кратной связью.

Таким путем могут быть получены в присутствии палладиевого катализатора производные сопряженных алкенинов [47].



В последние годы в синтезе сопряженных трифторметилдиацетиленов наиболее часто используется реакция Кадио-Ходкевича, например, в следующем варианте [131—133].



Выходы в этом случае ниже (около 35%), чем при получении этим способом аналогично построенных углеводородов, так как образующиеся фторзамещенные углеводороды частично реагируют с применяемыми в этом синтезе нуклеофилами (амины, метанол). Попытка осуществить эту реакцию в другом варианте, а именно с использованием алкилбромацетилен и трифтормпрона, окончилась неудачей.

Ставший известным первым из перфторалкилдиацетиленов гексафтор-2,4-гексадиин получен окислительной димеризацией трифторметилацетиленода цинка действием $CuCl_2$ в диметилформамиде [93].

Окислительной димеризацией в присутствии $CuCl_2$ или при действии пероксида никеля получен ряд бис-перфторарил-1,3-бутадиинов (в том числе *n*-замещенные) [61, 66, 69, 134].

III. ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Многие закономерности в физических свойствах перфторалкил(арил)-ацетиленов являются общими для всех фторорганических соединений. К таким закономерностям относятся более низкие температуры кипения, показатели преломления и несколько более высокие плотности по сравнению с незамещенными фтором ацетиленами с тем же числом углеродных атомов и строением [16, 17, 24, 74, 91, 93, 131—133].

Геометрия молекул перфторалкил(арил)ацетиленов определялась для немногих соединений методами газовой электронографии, микроволновой спектроскопии [135—145] и рентгеноструктурного анализа [146]. Полученные значения длин связей C—C и C≡C при сравнении их с соответствующими значениями для алкинов не позволяют сделать какие-либо определенные выводы.

Высокая электроотрицательность перфторалкильной(арильной) групп обусловливает значительную полярность несимметрично построенных соединений [77, 104, 132, 133, 147—149]. Особенно высокую полярность по сравнению с углеводородными аналогами проявляют перфторалкилдиацетилены (около 3,8 Д) [132, 133, 149].

Для нескольких перфторалкил(арил)ацетиленов сняты УФ-спектры [29, 58, 62, 93, 112, 150, 151].

При сравнении ИК-спектров перфторалкил(арил)ацетиленов со спектрами аналогично построенных углеводородов обращает на себя внимание значительно большая в первом случае интенсивность полос валентных колебаний тройной связи, что связано с их высокой полярностью [17, 25, 35, 48, 55, 61, 74, 93, 123, 131—133, 143, 151—158], причем эти полосы смешены на 20—40 см⁻¹ в коротковолновую область. В ИК-спектрах α -галогентрифторметилацетиленов при переходе от хлора к иоду частота тройной связи смешается в длинноволновую область. Для этих соединений определены силовые константы [156, 157]. Величина $\Delta\nu(\text{ОН})$ в ИК-спектрах фенола под влиянием комплексообразования с участием тройных связей молекул $(\text{CH}_3)_3\text{MC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ и $(\text{CH}_3)_3\text{MC}=\text{CC}_6\text{F}_5$ при M = C, Si, Ge, Sn в этом ряду возрастает в обоих случаях, хотя смещение в спектрах соединений с радикалом C_6F_5 почти вдвое меньше [159].

Имеются также данные для ряда трифторметилацетиленов по спектрам комбинационного рассеяния [143, 155—157] и микроволновым [5, 135, 143, 160].

В спектрах ЯМР ^{19}F сигналы атомов ^{19}F в трифторметильной группе сильно зависят от ее положения в молекуле. В спектрах трифторметилканов они проявляются при 2—6 м. д., в спектрах трифторметилэтиленов — при 10—15 м. д., в спектрах трифторметилацетиленов — при 25—29 м. д. (стандарт CF_3COOH) [161]. Таким образом, в случае ацетиленов атомы фтора наименее экранированы [5, 15, 17, 18, 35, 74, 93, 123, 131—133, 143]. Изменение химического сдвига ядер фтора, находящихся в α -положении к тройной связи в зависимости от полярности растворителя составляет около 1,8 м. д. [162, 163].

Сравнение химических сдвигов ^{19}F в спектрах оловоорганических соединений, содержащих от 1-й до 4-х групп $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{F}_5$, обнаружило их уменьшение с увеличением числа заместителей с одновременным возрастанием $J_{2,4}$ и $J_{3,5}$, что свидетельствует о понижении электронной плотности в кольце [84, 164].

В спектрах ПМР сигналы терминального ацетиленового водорода по величине химического сдвига практически не отличаются от сигналов в спектрах незамещенных ацетиленов. Сигналы протонов в CH_3^- , CH_2 -группах в α -положении к тройной связи расщепляются благодаря дальнему взаимодействию через тройную связь от атомов фтора на ~ 4 Гц, протоны

метиновой группы в спектре 1,1,1-трифтор-6-метил-2,4-гентадиена на $\sim 1,2$ Гц [5, 35, 74, 75, 132, 165].

Значительное внимание в изучении химии перфторалкил(арил)ацетиленов уделено спектрам ЯМР ^{13}C особенно потому, что положение сигналов атомов углерода позволяет сделать заключение о распределении электронной плотности в молекулах этих соединений. Под влиянием трифторметильной группы экранирование атомов углерода тройной связи изменяется на обратное по сравнению с экранированием в спектрах незамещенных углеводородов, что указывает на обращение их поляризации [149, 165]. Замещение в молекуле 3,3,3-трифторпропина водорода хлором сильно меняет распределение электронной плотности. В случае диацетиленов поляризация не связанный с трифторметильной группой тройной связи не изменяется по сравнению с ее поляризацией в углеводородах [149].

Приведены константы спин-спинового взаимодействия С—F в спектрах трифторметилацетиленов: $J_{\text{CF}}(\text{CF}_3)$ 256,9 Гц, $J_{\text{C}(1)\text{F}}$ 53—55 Гц, $J_{\text{C}(2)\text{F}}$ 6,5—7 Гц [17, 18, 149, 165, 166].

Определены химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР ^{13}C перфторпентилацетиленов [167], а также в спектрах β -замещенных trimetilэтинилстапананов и -силанов, содержащих радикалы CF_3 и C_6F_5 [168, 169].

Изучены также фотоэлектронные спектры ряда трифторметилацетиленов $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CX}$, где X = H, CF_3 , $\text{C}\equiv\text{CF}$, Br, I, CN, SF_5 [170—173], $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ [150, 174, 175] и рентгеновские спектры гексафтор-2-бутина (300—800 эВ) [176].

Масс-спектры электронного удара сняты для многих перфторалкил(арил)ацетиленов и -диацетиленов [17, 19, 30, 89, 91, 132, 143, 153, 155, 177—183]. В качестве общего замечания можно отметить меньшую интенсивность молекулярного иона по сравнению со спектрами аналогично построенных алкинов или алкадиинов; максимальными в спектрах большей частью бывают ионы $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$. Характерны также ионы $[\text{M}-\text{F}]^+$.

Из данных по энергиям появления ионов $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$, полученных методом photoионизационной масс-спектрометрии, найдены (или вычислены) значения ΔH_f (г.) для ионов $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}\dot{\text{E}}(\text{CH}_3)_2$ ($\dot{\text{E}} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Показано, что по своим дестабилизирующими молекулу свойствам CF_3 -группа близка к цианогруппе в аналогичных катионах [182]. Введение в молекулу CF_3 -группы повышает π -орбитальные ионизационные потенциалы (для 2-бутина 9,59 эВ, для гексафтор-2-бутина 12,36 эВ) [183].

Исследован также масс-спектр отрицательных ионов гексафторбутина [184, 185].

Несколько работ посвящено расчету молекул перфторалкил(арил)ацетиленов и -диацетиленов квантовохимическими методами [109, 144, 147, 149, 186—191]. Хотя в различных статьях приводятся несовпадающие данные по σ - и π -зарядовой плотности, тем не менее эти расчеты подтверждают распределение, определенное из величин химических сдвигов δ (C^{13}) [149].

По величинам констант устойчивости комплексов с ацетиленами $\text{R}_f\text{C}\equiv\text{CSn}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) электродонорные аprotонные растворители располагаются в ряд: гексаметилтриамидофосфат > тетраметилдиамиодиметилфосфат > диметилсульфоксид > пиридин > ацетонитрил > ацетон [85, 192, 193].

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В основе наиболее рациональной классификации химических превращений органических соединений обычно лежат механизмы реакций. Однако в случае перфторалкил(арил)ацетиленов такие механизмы достоверно установлены лишь в немногих случаях. Поэтому в качестве основы для

классификации в данной статье приняты вероятные механизмы, исходя из природы реагента и условий проведения реакций.

Решающее влияние на реакционную способность перфторалкил(арил)-ацетиленов оказывает поляризация тройной связи, вызываемая перфторалкильной или арильной группировками. Эти группировки являются сильными электроноакцепторами, причем главную роль играет их индукционный эффект. Влияние CF_3 -группы хорошо передается через двойную и тройную связи, причем группа $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}$ — более сильный акцептор, чем группа $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, и незначительно уступает группе CF_3 [8]. При сравнении электроноакцепторных свойств группы CF_3 со свойствами других групп на основании данных по ориентации присоединения нуклеофильных реагентов к системам $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{X}$, где X — конкурирующий электроноакцептор, получен ряд: $2\text{CF}_3 > \text{COOH} > \text{CF}_3$ [194]. Имеются и другие работы, в которых сравниваются электроноакцепторные свойства CF_3 - и других групп [195].

Наличие перфторалкильной группы ведет к резкому возрастанию СН-кислотности терминальных ацетиленов (примерно на 2 порядка [78]).

1. Электрофильное присоединение

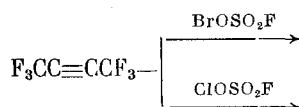
Алкины проявляют в реакциях присоединения меньшую нуклеофильность по сравнению с алкенами [196]. Перфторалкильные и перфторарильные заместители в сильной степени понижают и без того небольшую нуклеофильность тройной связи. Поэтому реакции с электрофильными реагентами не характерны для перфторалкил(арил)ацетиленов.

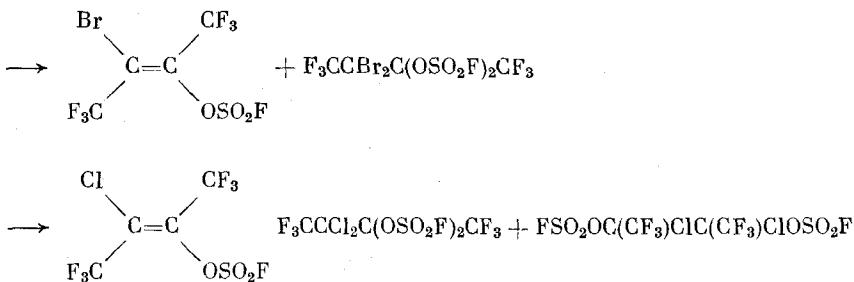
Описано несколько примеров взаимодействия перфторалкил(арил)ацетиленов с галогенами в отсутствие радикальных инициаторов или облучения, которые, однако, нельзя строго отнести к электрофильному присоединению [26, 33, 58, 93, 197].

Сравнительно недавно опубликованы результаты изучения сопряженного электрофильного присоединения к терминальным перфторалкилацетиленам иода и смешанных галогенов ClI , BrI , а также ICN , которые находятся в прямом противоречии с установленным на других примерах направлением присоединения электрофильных реагентов к этим соединениям [198]. Электрофильный иод атакует крайний углеродный атом. Этот факт чрезвычайно важен для теории реакций присоединения по кратным связям и может быть объяснен только различным механизмом присоединения (через карбениевый или ониевый ионы) с допущением, что местом атаки водородом и галогеном при той же поляризации соединений могут быть различные атомы. Такие факты известны в литературе, хотя и в небольшом числе [199].

Пропаргилтрифторметилацетилен присоединяет бром исключительно по однозамещенной тройной связи, в то время как его пезамещенный фтором аналог — пропаргилметилацетилен — по двузамещенной тройной связи [75]. Аллилтрифторметилацетилен и его гомологи бромируются при -15°C по двойной связи, что вполне соответствует ожидаемому направлению реакции [74].

С фторсульфатами хлора и брома гексафтор-2-бутил дает при температуре ниже -20°C monoаддукты *транс*-конфигурации (выход соответственно 38,8 и 34,9%) наряду с продуктами нерегиоспецифического присоединения ClOSO_2F в соотношении 3 : 2 и региоспецифического присоединения BrOSO_2F [200]:





Трифторметилацетилен более реакционноспособен по отношению к галогеноводородам, чем трифторметилэтилен [78, 201], незамещенные фтором ацетилены также более легко, чем этилены, присоединяют галогеноводороды. Трифторметилацетилен присоединяет галогеноводороды в сравнительно мягких условиях в направлении, соответствующем его поляризации, т. е. так же, как они присоединяются к аналогично построенным перфторметилэтиленам [78, 202].

Скорости присоединения бромистого и иодистого водорода сильно возрастают в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия, что делает несомненным электрофильный механизм присоединения.

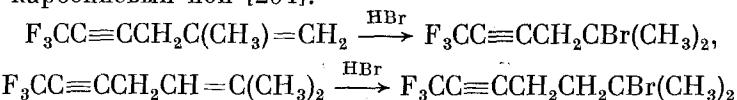
1,1,1-Трифтор-2-бутин присоединяет HCl в присутствии AlCl_3 , с образованием 1,1,1-трифтор-2-хлор-2-бутена [16].

Присоединение галогеноводородов к гексафтор-2-бутину происходит значительно труднее и требует (кроме HF) присутствия катализаторов электрофильного присоединения — галогенидов алюминия [24, 202].

Гидробромирование $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CN}(\text{CF}_3)_2$ в присутствии AlBr_3 в темноте дает Z-2-бром-3,3,3-трифторпроп-1-енил-N,N-бис-(трифторметил)амин, по-видимому, с примесью около 7% региоизомера [197]. Неожиданное направление присоединения HBr объясняется тем, что амин образует с AlBr_3 устойчивый комплекс, в котором поляризация тройной связи противоположна поляризации в исходном амине.

По неустановленному механизму присоединяется к 3,3,3-трифторпропиону BrSF_5 (100°C) с образованием обоих геометрических изомеров аддукта $\text{F}_3\text{CCBr}=\text{CHSF}_5$ [44, 203].

Замещенные аллилтрифторметилацетилены присоединяют HBr без катализаторов только по двойной связи, причем направление присоединения зависит от их строения: в качестве интермедиата возникает наиболее стабильный карбениевый ион [204].



3,3,3-Трифторпропин не гидратируется при нагревании до 100°C с разбавленной H_2SO_4 . При нагревании с водой в присутствии HgSO_4 до 130°C он дает с небольшим выходом (19%) трифторацетон. В условиях реакции Кучерова (в присутствии HgSO_4 и H_2SO_4) при комнатной температуре получается смесь альдегида и кетона в соотношении 1 : 2 [12]. В аналогичных условиях 1,1,1-трифторбутил дает 4,4,4-трифтор-2-бутанон [16], а перфторгексилацетилен — $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COCH}_3$ [205].

Гексафтор-2-бутин гидратируется при нагревании без катализаторов в сульфолане при 110°C с образованием 1,1,1,4,4,4-гексафторбутанона с высоким выходом [206].

Пентафторенилацетилен гидратируется в условиях реакции Кучерова очень медленно с образованием пентафторацетофенона (выход 8% за 8 дней) [26]. При гидролизе *n*-трифторпропинилфенилизоцианата получен *n*-амино- β,β,β -трифторпропионопеноин [48].

Относить реакцию катализической гидратации к электрофильным процессам можно только условно.

2. Реакции с нуклеофильными реагентами

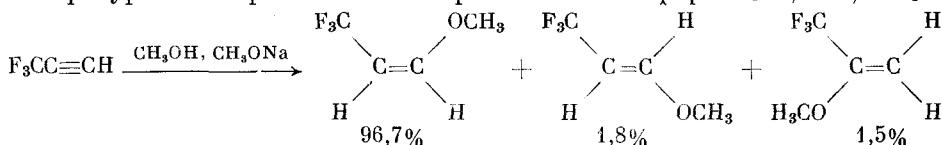
Нуклеофильное присоединение наиболее характерно для перфторалкилацетиленов, поскольку заместитель R_f сильно увеличивает и без того электрофильный характер тройной связи.

а) Присоединение O-нуклеофилов

Изучено присоединение к перфторалкилацетиленам спиртов, фенола, а также органических кислот. Незамещенные фтором алкины присоединяют эти O-нуклеофилы только в присутствии катализаторов и при длительном нагревании [196]. Перфторалкил(арил)ацетилены могут реагировать с O-нуклеофилами в отсутствие катализаторов при умеренном нагревании и в присутствии катализаторов при комнатной температуре.

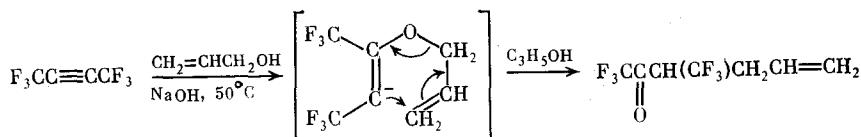
3,3,3-Трифторпропин как в отсутствие, так и в присутствии оснований воду не присоединяет. Гексафтор-2-бутил присоединяет воду в присутствии триметиламина при комнатной температуре с образованием преимущественно *bis*-(гексафтор-2-бутилил)ового эфира [207].

Спирты также присоединяются к 3,3,3-трифторпропину только в присутствии алкоголя или триэтиламина при комнатной и более низких температурах с образованием Z-пропенильных эфиров [78, 202, 208].



В отличие от 3,3,3-трифторпропина, гексафтор-2-бутил присоединяет спирты и в отсутствие катализаторов при 95–100° С, причем соотношение между Z- и E-изомерами образующихся енольных эфиров сильно зависит от природы растворителя: без растворителей образуются преимущественно Z-изомеры, в эфире и сульфолане — преимущественно E-изомеры (независимо от природы спирта) [206]. При действии оснований образуются почти исключительно Z-изомеры, независимо от температуры и природы растворителя. С увеличением молекулярного веса спирта содержание E-изомеров несколько увеличивается [206]. Изменения в механизме присоединения в зависимости от условий проведения реакции подробно обсуждаются в литературе [206, 208].

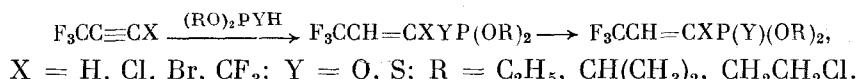
Аллиловый спирт присоединяется к гексафтор-2-бутилу с аллильной перегруппировкой [209]:



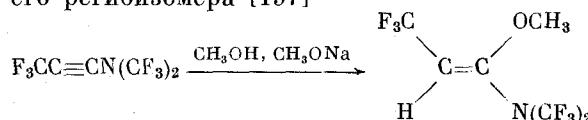
bis-(Пентафторфенил)ацетилен не присоединяет метanol в присутствии NaOH: происходит только замещение в обоих радикалах атома фтора в n-положениях метоксильными группами [58]. Такое замещение при действии нуклеофильных реагентов характерно для перфторарилацетиленов [66, 69, 190].

Присоединение фенола к трифторметилацетилену в присутствии *трет*-бутилата калия в спирте при 25° С (в условиях кинетического контроля) и при 150° С (в условиях термодинамического контроля) происходит с образованием только Z-изомера енольного эфира в соответствии с поляризацией системы [210, 211].

Аналогично спиртам присоединяются к гексафтор-2-бутину уксусная кислота (катализатор — ацетат натрия) при 60 и 100° С с образованием соответственноmono- и диэфиров [212], а также к различным перфторалкил-ацетиленам алкилфосфиты и тиофосфиты при 50—100° С [213, 214]:

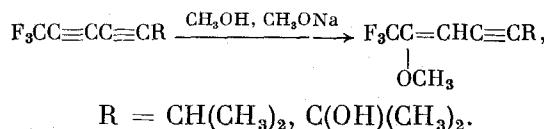


Метанол в нейтральной и кислой средах не присоединяется к $CF_3C=CN(CF_3)_2$. В присутствии же алкоголятов уже при комнатной температуре образует с выходом 96% Z-форму аминацетала и всего лишь 4%, по-видимому, его региоизомера [197]



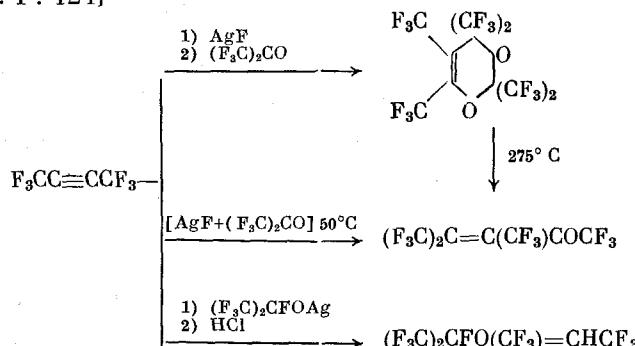
Стабилизация промежуточного карбаниона достигается, как обычно, за счет индукционного эффекта трифторметильной группы.

Недавно изучено присоединение метанола к изопропилтрифторметилди-ацетилену в присутствии метилата натрия при 55—60° С [132, 133]. В этом случае метоксильная группа присоединяется к ближайшему к трифторметильной группе атому углерода, т. е. не в соответствии с поляризацией системы (см. гл. III). Аналогичным образом, причем в еще более мягких условиях (при комнатной температуре с выделением тепла) происходит присоединение спиртов к трифторметилзамещенным диацетиленовым спиртам [133]. Такой порядок присоединения к трифторметилдиацетиленам сохраняется и в случае других нуклеофилов.



Направление присоединения спиртов к кетонам и эфирам трифторметилзамещенных ацетиленовых кислот определяется мезомерным эффектом карбонильной группы [80, 118].

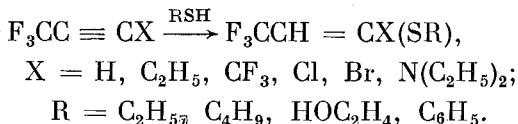
Типичны для перфторалкилацетиленов реакции с перфторзамещенными карбонильными соединениями — перфторангидридами кислот и перфторацетоном — при действии фторидов металлов (AgF). В случае фторангидридов к ацетилену присоединяется анион $R_FCF_2O^-$ (уравнение см. выше) [25]. Аналогичная реакция между гексафтор-2-бутином и гексафторацетоном в присутствии AgF (с промежуточным образованием аниона $(CF_3)_2CFO^-$) в зависимости от условий приводит к различным продуктам (см. 6, V. 3. Р. 124)



б) Присоединение S-нуклеофилов

Присоединение S-нуклеофилов более характерно для ацетиленов, чем присоединение O-нуклеофилов. Перфторалкилацетилены также присоединяют S-нуклеофилы с большей скоростью, чем O-нуклеофилы.

Трифторметилацетилены легко присоединяют тиолы и тиофенол при комнатной температуре (катализаторы — алкоголят натрия или триэтиламин) в соответствии с обычной поляризацией тройной связи [210, 211, 215, 216].



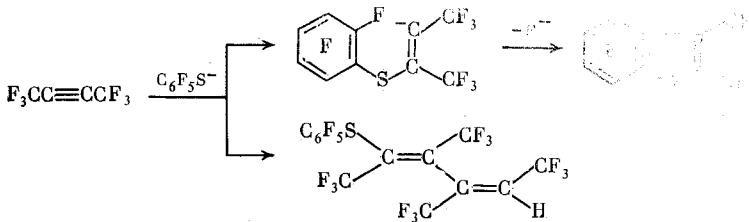
В случае 1-хлор-3,3,3-трифтормопропина при проведении реакции в присутствии алкоголятов в реакционной смеси в качестве побочного продукта присутствуют 1,1-ди(алкилио)-3,3,3-трифтормопропены [215].

В аналогичной реакции с меркаптоуринами в присутствии метилата натрия образуются только Z-изомеры соответствующих тиоэфиров, переходящие при УФ-облучении в E-изомеры [216].

Продукты присоединения алкантиолов к аллилтрифторметилацетилену и его гомологам по тройной связи, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{SR})\text{CH}_2\text{CR}=\text{CR}_2$, изомеризуются в условиях реакции в сопряженные диеновые сульфиды типа $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{SR})=\text{CHCR}=\text{CR}_2$ [217].

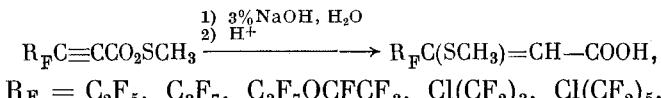
Присоединение тиофенола к фенилтрифторметилацетилену в условиях кинетического контроля (25°C , катализатор — *трет*-бутилат натрия) приводит к Z-изомеру энтиолового эфира, в то время как в условиях термодинамического контроля (при 150°C) образуется смесь Z- и E-изомеров в соотношении 23 : 64. Различие в геометрии аддуктов в случае фенола (см. выше) и тиофенола авторы работы объясняют стабилизацией в случае фенола Z-изомера орбитальным взаимодействием эфирной группировкой с трифторметильной группой [211].

Пентафторменилтиолят лития и гексафттор-2-бутина при -70°C дают сложную смесь, из которой выделены 4,5,7,6-тетрафтор-2,3-бис-(трифторметил)бензотиофеен (11%) и *транс,транс*-1-пентафторменилтио-1,2,3,4-тетракис-(трифторметил)бутадиен (2%) [218].



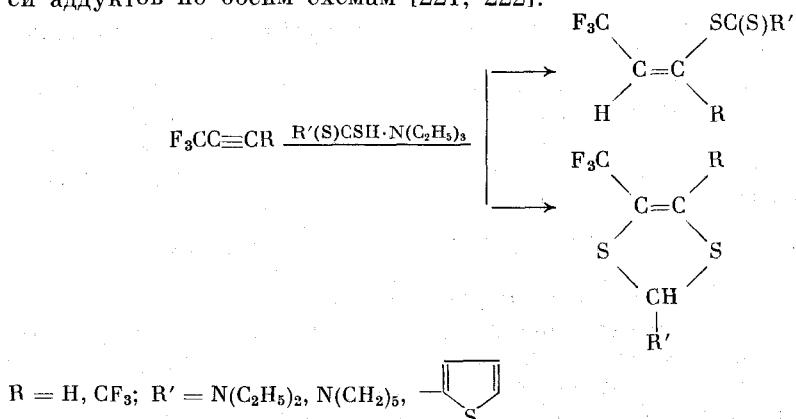
По обычной схеме присоединяются к трифторметилацетилену и гексафтторбутину тиофосфиты и эфиры тио- и дитиоfosфорных кислот [213, 219].

Изучено также присоединение метантиола к эфирам перфторалкилацетиленовых кислот в присутствии NaOH. Продуктами реакции являются Z-изомеры аддуктов. Метантиол образуется в этой реакции в результате гидролиза соответствующего тиоэфира [220].



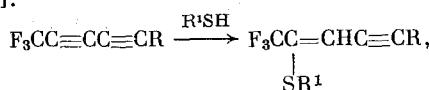
Таким образом, ориентацию присоединения, как и в других подобных случаях, определяет мезомерный эффект карбонильной группы.

С солями дитиокарбоновых кислот трифторметилацетилены и гексафторбутины реагируют в зависимости от их строения либо по схеме нуклеофильного, либо по схеме 1,3-анионного циклоприсоединения [221, 222]. В случае солей N,N-диэтил-, N-циперидинодитиокарбоновых кислот получаются только линейные Z-изомеры продуктов нуклеофильного присоединения, в случае солей 2-тиенилдитиокарбоновых кислот образуются только продукты анионного 1,3-циклоприсоединения (см. ниже) или смеси аддуктов по обеим схемам [221, 222].

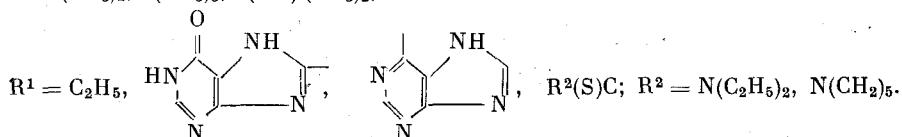


$R = H, CF_3; R' = N(C_2H_5)_2, N(CH_2)_5,$

В последнее десятилетие изучено нуклеофильное присоединение тиолов и тиокислот к трифторметилдиацетиленам. Реакция проходит при комнатной температуре с той же региоселективностью, что и присоединение спиртов, т. е. иначе, чем к перфторалкилацетиленам [131—133, 216, 222]. В случае диацетиленовых спиртов реакцию необходимо проводить при охлаждении ($-20^\circ C$), и в этих условиях она заканчивается в несколько минут [133].



$R = CH(CH_3)_2, C(CH_3)_3, C(OH)(CH_3)_2;$

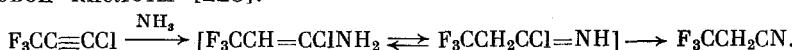


Как нуклеофильное рассматривается присоединение молекулярной серы к гексафтор-2-бутину (при $110^\circ C$ в сульфолане) и к декафтортолану (при $190^\circ C$ в бензоле) с образованием соответственно *тетракис*-(трифторометил)- и *тетракис*-(пентафторменил)тиофенов [58, 206].

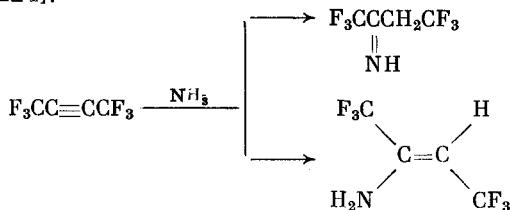
в) Присоединение N-нуклеофилов

Реакции перфторалкилацетиленов с N-нуклеофилами (с аммиаком, первичными и вторичными аминами, NH-содержащими азотистыми гетероциклинами), а также с вторичными фосфинами и арсинами наиболее изучены.

Трифторметилхлорацетилен образует с аммиаком при $-78^\circ C$ трифторметилпропионитрил, а при избытке аммиака при $50-60^\circ C$ — динитрил малоновой кислоты [223].



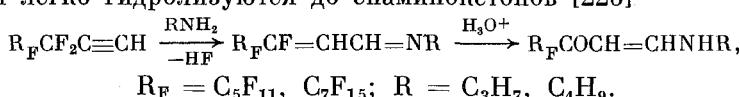
Гексафтор-2-бутил присоединяет аммиак при 0° С в эфирном растворе с образованием смеси имина и Z-формы соответствующего енамина в соотношении 3 : 5 [224].



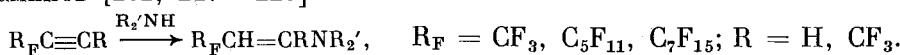
Описано также присоединение аммиака к трифторметилзамещенным ацетиленовым кетонам [225].

Этиламин и анилин присоединяются к 3,3,3-трифторпропину при -70° С с образованием смесей соответствующих иминов и енаминов [210].

Присоединение первичных аминов к другим перфторалкилацетиленам при 0° С сопровождается дегидрофторированием, причем образующиеся енамины легко гидролизуются до енаминооктонов [226]

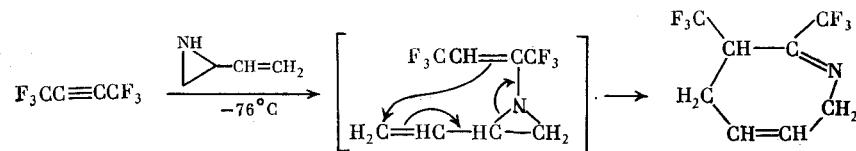


Вторичные амины, также ароматические азотсодержащие гетероциклы — пиразол, бензимидазол, пуримидин, пурины — присоединяются к перфторалкилацетиленам при комнатной температуре или при охлаждении в различных растворителях с образованием соответствующих E-изомеров енаминов [202, 227—229].

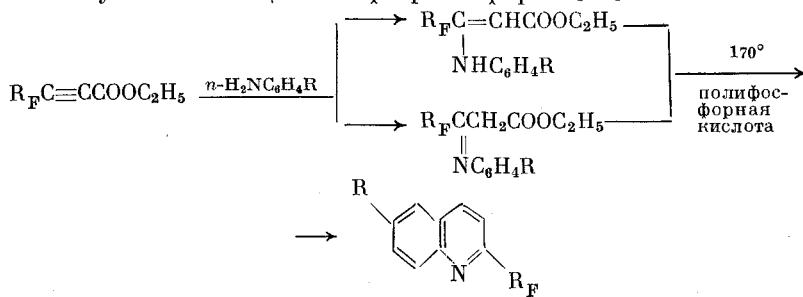


Скорость реакции определяется основностью амина и уменьшается в ряду: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} > (\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} > \text{HN} \begin{array}{|c|} \hline \text{C}_6\text{H}_5 \\ \hline \end{array} > \text{HN} \begin{array}{|c|} \hline \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \hline \end{array} > \text{HN} \begin{array}{|c|} \hline \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \hline \end{array} \gg \text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [227].

Присоединение к гексафтор-2-бутилу винилазиридина сопровождается раскрытием трехчлененного и образованием нового семичленного цикла [230].



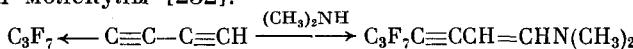
Эфиры перфторалкилацетиленовых кислот присоединяют при 40° С (30 ч) первичные ароматические амины с образованием обычных смесей енаминов и иминов. Направление присоединения не отличается от наблюдаемого в случае незамещенных фтором эфиров [88].



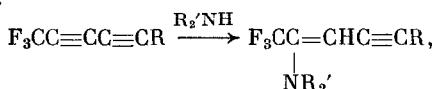
$\text{R}_F = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}; \text{R} = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{Cl}.$

Трифторметилацетилен и гексафторбутин присоединяют вторичные фосфины и арсины при 20°C с той же региоселективностью, что и амины, но *Z*- и *E*-изомеры образуются в различных соотношениях [207, 228, 231].

В единственном описанном в литературе случае в реакции однозамещенного перфторалкилацетиленов с диметиламином при $-30-40^\circ\text{C}$ в эфире выделен только продукт присоединения по однозамещенной тройной связи в том же направлении, в каком вторичные амины присоединяются к перфторалкилацетиленам, т. е. в соответствии с электронной поляризацией молекулы [232].



В то же время на примере нескольких двузамещенных алкилтрифторметилдиацетиленов показано, что вторичные амины атакуют исключительно связанный с трифторметильной группой С-атом дииновой системы, т. е. в направлении, не отвечающем электронному распределению в этих соединениях [132, 133].



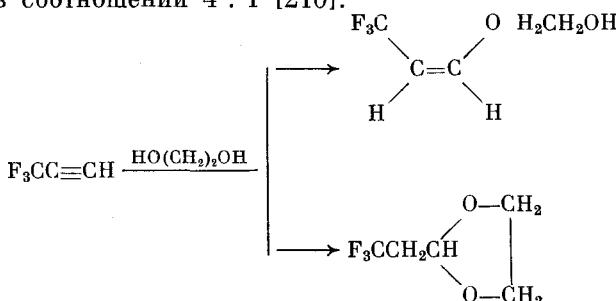
$$R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2; R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$$

Особенности присоединения O-, S- и N-нуклеофилов к трифторметилдиацетиленам с ориентацией, не отвечающей поляризации их молекул, объяснены большей устойчивостью возникающего при такой ориентации переходного состояния (и интермедиата), так как только при такой ориентации в стабилизации участвует вся сопряженная система [149]. Если аналогичное по знаку смещение электронной плотности достигается за счет мезомерного, а не индукционного смещения электронной плотности, как это имеет место, например, в случае дииновых кислот [233] или фосфонатов [149], наиболее устойчивое переходное состояние отвечает присоединению нуклеофила по концевому атому углерода, наиболее удаленному от поляризующей группировки [149].

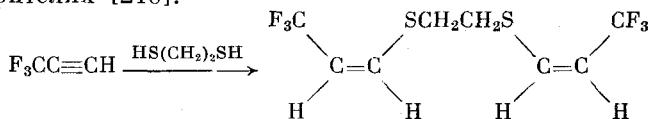
г) Присоединение O-, S- и N-бинуклеофилов

В плане использования перфторалкилацетиленов в синтезе гетероциклов с высокой биологической активностью, содержащих перфторалкильные группировки, представляют существенный интерес их реакции с бинуклеофилами. Исследованы реакции перфторалкилацетиленов и -диацетиленов с соединениями, содержащими две гидроксильные, две сульфогидрильные и две аминогруппы, а также с соединениями, содержащими гидроксильную и сульфогидрильную, гидроксильную и аминогруппы. Направление всех этих реакций определяется природой указанных функциональных групп.

α -Гликоли образуют с трифторметилацетиленом при $-78-80^\circ\text{C}$ (в присутствии KOH) смесь соответствующих *Z*-изомера енольного эфира диоксолана в соотношении 4 : 1 [210].

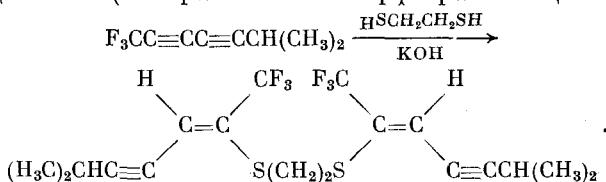


α -Дитиогликоль дает в тех же условиях другие продукты, а именно: преимущественно *Z,Z*-изомеры диентиольных эфиров. Дитиоланы образуются в качестве небольшой примеси при проведении реакции в неполярных растворителях [210].



Различия в направлении присоединения гликоля и тиогликоля связанны с тем, что активность тройной связи второй молекулы диацетилена значительно выше, чем активность двойной связи, возникающей в результате присоединения молекулы дитиогликоля.

Трифторметилдиацетилены образуют с дитиогликолем независимо от условий линейные *bis*-аддукты (*Z,Z*-изомеры), однако с другой ориентацией присоединения (по сравнению с перфторалкилацетиленами) [165].



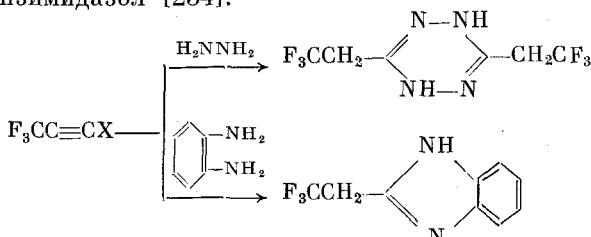
Монотиогликоль присоединяется к трифторметилацетилену с образованием только ентиольного эфира в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 7 : 1 [210].

Значительно шире исследованы реакции перфторалкилацетиленов с азотистыми бинуклеофилами — с гидразином и его замещенными, этилендиамином, фенилендиамином, гуанидином, гидроксиламином.

С гидразином трифторметилацетилен образует при -70°C гидразон 3,3,3-трифторпропанала (смесь *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 10 : 1), который с избытком трифторметилацетиlena дает азин [210].

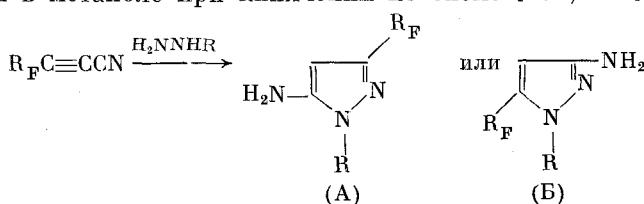
Гексафтор-2-бутил образует с гидразином гидразон 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутанона [224].

α -Галогентрифторметилацетилены взаимодействуют с гидразином при -60°C с участием в реакции тройной связи и атома галогена с образованием 3,6-ди-(2,2,2-трифторэтил)1,4-дигидро-*cис,м*-тетразина. В то же время с *o*-фенилендиамином они дают также с участием атома галогена 2-(2,2,2-трифторэтил)бензимидазол [234].



$\text{R}_F = \text{C}_7\text{F}_{15}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ (А), C_6H_5 (Б).

Перфторалкилацетилены реагируют с гидразином, метил- и фенилгидразинами в метаноле при кипячении по схеме [235, 236].

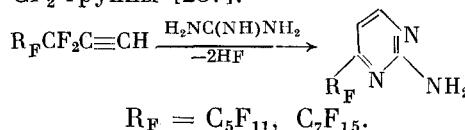


$\text{R}_F = \text{C}_7\text{F}_{15}; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ (А), C_6H_5 (Б).

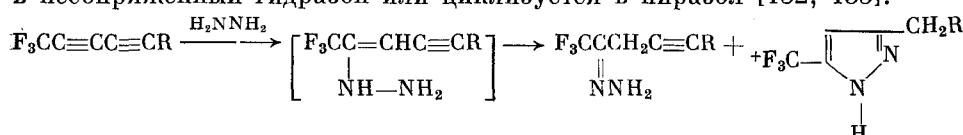
Этилендиамин присоединяется к трифторметилацетилену при -70°C с образованием только соответствующего имидазолина. При более высокой температуре происходит полное замещение фтора и продуктами реакции являются фтористоводородная соль этилендиамина и смола [210].

Реакция трифторметилацетиlena с *o*-фенилендиамином проходит при комнатной температуре (5 сут) с образованием в качестве основного продукта замещенного бензимидазолина. Ему сопутствуют образующиеся в небольших количествах в соотношении 8 : 1 енамины: $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHNH}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ и $\text{CF}_3\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)=\text{CH}_2$ [210].

Присоединение к перфторалкилацетиленам гуанидина при 0°C в ТГФ/ H_2O приводит к перфторалкиламинопиrimидину. В реакции участвуют атомы фтора CF_2 -группы [237].



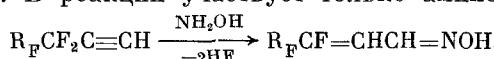
Трифторметилдиацетилены реагируют с гидразином при $-10 \div 20^{\circ}\text{C}$, причем первоначально образующийся енгидразин быстро изомеризуется в несопряженный гидразон или циклизуется в пиразол [132, 133].



Соотношение между гидразоном и пиразолом зависит от природы радикала R , влияющей на электрофильность второй тройной связи. При $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ соотношение гидразон : пиразол = 2 : 1, при $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$ — 1 : 10.

Реакции трифторметилдиацетиленов с этилендиамином, основность которого выше, чем гидразина, проходят в отсутствие растворителя при -60°C , с образованием исключительно трифторметилдиазепина. В растворе ТГФ наблюдается образование соответствующих линейных и циклических продуктов [238].

Реакции перфторалкилацетиленов с O-, N-бинуклеофилами изучены только на примере гидроксиламина [237]. В спиртово-эфирном растворе в присутствии триэтиламина при 35°C (20 ч) образуются оксимы с отщеплением HF [237]. В реакции участвует только аминогруппа.

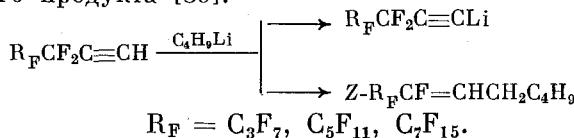


д) Присоединение С-нуклеофилов

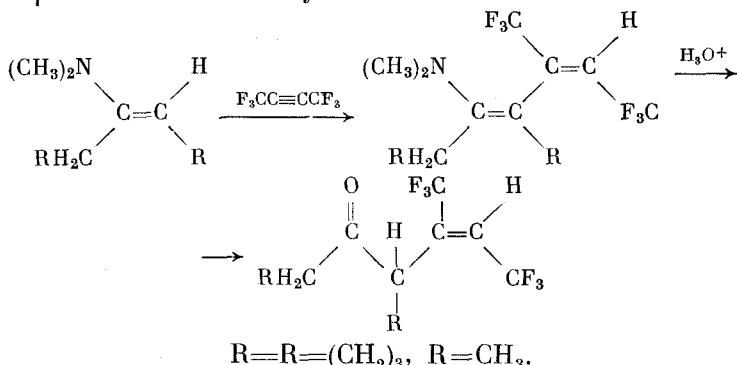
Вопрос об отнесении реагентов к С-нуклеофилам не столь ясен, как в случае O-, S- и N-нуклеофилов, поскольку в большинстве реакций, которые можно отнести к превращениям с участием реагентов этого типа, механизм не исследовался.

Как реакции с нуклеофильными реагентами обычно рассматривается взаимодействие непредельных соединений с литийалкилами.

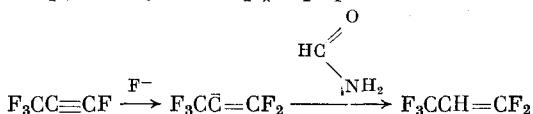
Перфторалкилацетилены с концевой этинильной группировкой при действии литийбутила в ТГФ при -60°C замещают ацетиленовый атом водорода или присоединяют по тройной связи с образованием необычного побочного продукта [89].



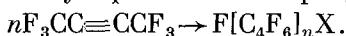
В качестве С-нуклеофилов реагируют с перфторалкилацетиленами и некоторые енамины, причем с участием в экзотермической реакции С-атома в β -положении к атому азота [239].



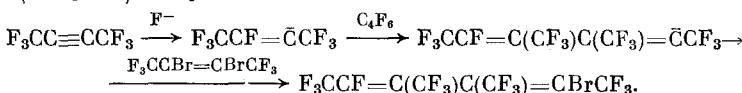
С-Нуклеофильные частицы возникают в результате присоединения к перфторалкилацетиленам фтор-иона при взаимодействии их с фторидами некоторых металлов (AgF , CsF , HgF_2). В реакциях с протонодонорами образующиеся анионы дают продукты нуклеофильного присоединения HF , например, в случае перфторпропина [18].



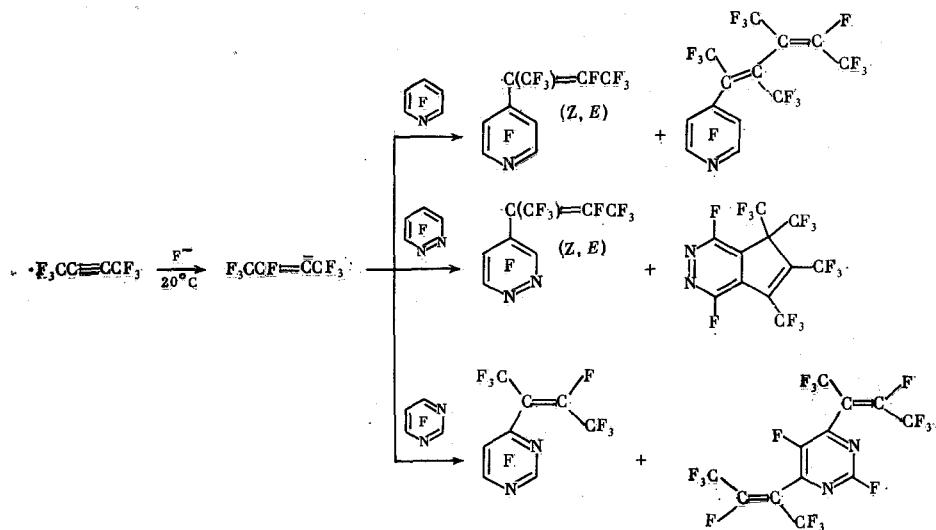
При отсутствии в реакционной смеси переносчиков цепи гексафтор-2-бутил под влиянием CsF в сульфолане полимеризуется [240—242].



При наличии в системе переносчика цепи реакция обрывается на стадии димеризации [240, 243].

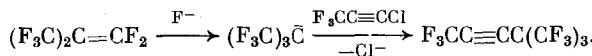


Продукт присоединения фтор-аниона к гексафтор-2-бутину — весьма активный нуклеофил, способный вступать в реакции нуклеофильного-

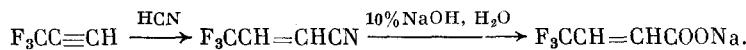


замещения с участием азотистых гетероциклов — перфторпиридина, пиридазина и -пиримидина [240, 244]. В случае перфторширидина проходит также анионная теломеризация ($n = 2, 3$), в двух других случаях в реакции участвуют оба относительно электрофильных центра гетероциклов.

1-Хлор-3,3,3-трифторпропин активно реагирует с перфторизобутиленом в присутствии фтор-анионов. Последние инициируют возникновение перфтор-*трем*-бутиланионов, активно замещающих атом хлора [245].



Возможно, как нуклеофильное присоединение проходит и реакция 3,3,3-трифторпропина с HCN в присутствии KCN и Cu_2Cl_2 при 110—120° С [202].



3. Радикальные полимеризация и реакции присоединения

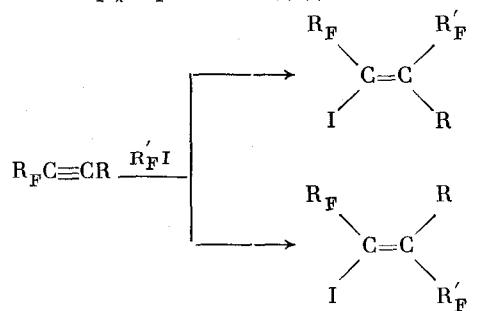
Перфторалкил(арил)ацетилены при фотохимической активации, нагревании при действии пероксидов или соответствующих металлокомплексных катализаторов способны давать полимеры различных типов: линейные, циклические (тримеры — замещенные бензола), тетрамеры [246—256].

При УФ-облучении в качестве конечных продуктов из гексафтор-2-бутина получено несколько тетраметров с различной структурой, среди которых идентифицированы перфтороктаметилкубан, перфтороктаметилсемибульвален и перфтороктаметилоктатетраен [252]. Все эти соединения, по мнению авторов соответствующих публикаций, возникают при УФ-облучении двух геометрических изомеров простейшего тетрамера — перфтороктаметилцикло[4,2,0,0^{2,5}]-3,7-октадиена, а также димеров перфтортетраметилцикlobутида. В качестве промежуточных, возможно, фигурируют и другие циклические системы [243, 252, 253].

Некоторые линейные полимеры и сополимеры с другими мономерами предложено применять как стабильные фторопласти, однако уступающие тефлону [25]. Полимеры фторсодержащих диацетиленов применяются для изготовления термостойких, с повышенной твердостью предметов бытового назначения, а также деталей электротехнических и оптических приборов [256—268].

В литературе описано также несколько случаев радикального галогенирования [24, 34, 38, 48, 259] и гидробромирования [197, 202, 260] перфторалкил(арил)ацетиленов. В последнем случае направление присоединения не отличалось от зафиксированного при электрофильном гидробромировании [197].

Перфторалкилацетилены при фотохимической и термической активации присоединяют перфторалкилиоды по схеме [22, 40, 261—266].



$R_F = CF_3, C_3F_7, C_6F_{13}, C_8F_{17};$

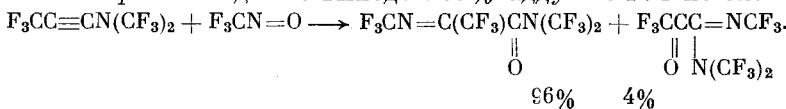
$R = H, CF_3; R' = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, CF(CF_3)_2.$

Пиролиз образующихся перфториодалкенов над свежеосажденным порошком меди приводит к получению перфторалленов [263]. Подобно иодтрифторметану реагирует с трифторметилацетиленами иодтрихлорметан [266].

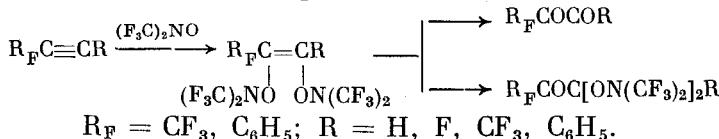
Присоединение $I(CH_2)_2O(CF_2)_2SO_2F$ к 3,3,3-трифтормпропину в присутствии перекиси бензоила при $195^\circ C$ приводит к смеси *Z*- и *E*-иодэтиленовых сульфонилфторидов (в соотношении 3 : 1) [267].

В фотохимической реакции перфторпропина с трихлорсиланом радикал Cl_3Si атакует преимущественно атом C(2), в то время как в реакции с trimetilsilanом подвергается атаке преимущественно атом C(1). В случае же 3,3,3-трифтормпропина оба радикала присоединяются преимущественно к терминальному углеродному атому [268].

Трифтормнитрозометан с 3,3,3-трифторм-1-пропенил-N,N-бис-(трифторметил)амином при $95^\circ C$ дает с выходом 97% аддукты 1 : 1 по схеме [269].

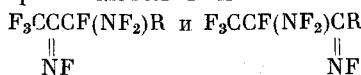


Стабильный *бис*-(трифторметил)нитроксид присоединяется к перфторалкилацетиленам при $85^\circ C$ с образованием преимущественно перфторированных карбонильных и дикарбонильных соединений [270].



N-Хлордиметиламин присоединяется к гексафторм-2-бутину по радикальному механизму [207]. Продуктами радикального присоединения к 3,3,3-трифтормпропину N-бром-*бис*-(трифторметил)амина являются несколько веществ: главные среди них *Z*-2-бром-3,3,3-трифторм-1-пропенил-N,N-бис-(трифторметил)амин (52%), побочные — *E*-изомер упомянутого вещества (21%) и *E*- (3%) и *Z*-региоизомеры (11%) [197].

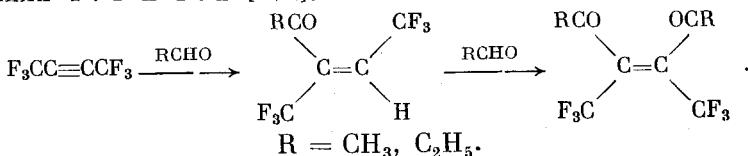
Перфторалкилацетилены присоединяют по радикальному механизму перфторгидразин с образованием N,N-перфтордиаминов, которые при нагревании перегруппировываются в имины:



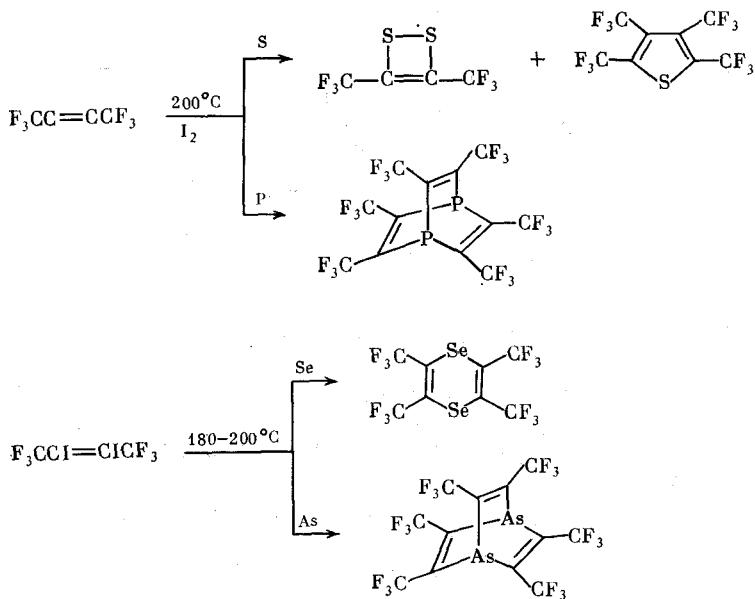
[271, 272]. Аналогично реагирует с гексафторм-2-бутином тетрафенилдифосфин [207].

Исследована реакция атомарного кислорода O($3P$) с 3,3,3-трифтормпропином [273]. Радикальное присоединение к гексафторм-2-бутину метанола и 2,2,2-трифтормэтанола при γ -облучении дает в первом случае *транс*-4,4,4-трифторм-2-трифторметил-2-бутен-1-ол (12%), во втором — смесь равных количества *цис*- и *транс*-1,1,1,5,5,5-гексафторм-3-трифторметил-3-пентен-2-ола [174].

Исследовано также радикальное присоединение к гексафторм-2-бутину уксусного и пропионового альдегидов (при γ -облучении или в присутствии перекиси бензоила). Реакция проходит с образованием продуктов в соотношениях 1 : 1 и 1 : 2 [274].



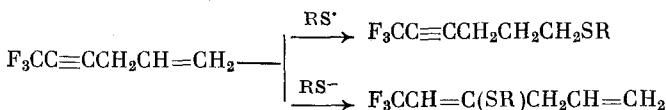
Сера и фосфор реагируют с гексафтор-2-бутином в присутствии иода с образованием элементсодержащих гетероциклов. Селен и мышьяк образуют гетероциклы только в реакции с упомянутыми элементами 2,3-диодгексафтор-2-бутена [259, 275, 276].



Сероводород присоединяется к 3,3,3-трифторпропину и гексафтор-2-бутину при действии инициирующего облучения с образованием устойчивых ентиолов $\text{F}_3\text{CCH}=\text{CHSH}$ и $\text{F}_3\text{CCH}=\text{C}(\text{SH})\text{CF}_3$ [277].

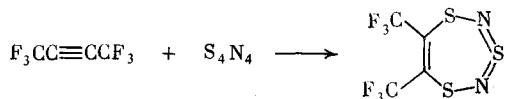
Трифторпропин и гексафтор-2-бутин с метантиолом при УФ-облучении дают аддукты 1 : 2 типа: $\text{CF}_3\text{CH}(\text{SCH}_3)\text{CH}_2\text{SCH}_3$ [278].

Присоединение алкантиолов в присутствии перекиси *трем*-бутила к аллилтрифторметилацетилену и его гомологам идет по двойной связи, причем тиогруппа атакует концевой С-атом, в то время как при нуклеофильном присоединении атакуется тройная связь [217]:

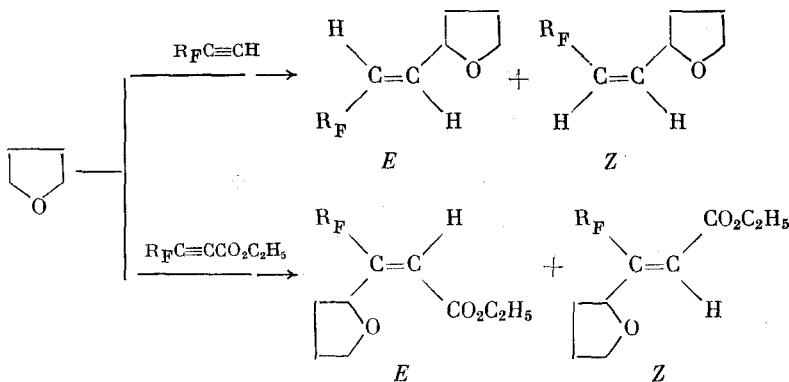


Гексафтор-2-бутин присоединяет при УФ-облучении и 100° CH_3SSCH_3 , образуя с хорошим выходом смесь *Z*- и *E*-изомеров 2,3-ди(метилтио)гексафтор-2-бутена [279].

Дитрифторметилзамещенные тритиадиазепины получаются при конденсации гексафтор-2-бутена по неустановленному механизму с тетрасульфотетранитритидом [280].



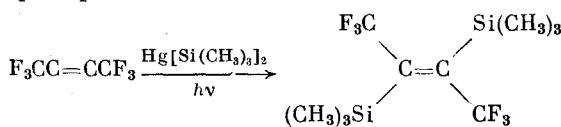
Перфторалкилацетилены и эфиры перфторалкилпропиоловых кислот присоединяют тетрагидрофуран (при кипении) по схеме [281]:



$R_F = C_4H_9, C_6F_{13}, C_8F_{17}$.

Направление присоединения тетрагидрофурана с эфирам перфторалкилпропиоловых кислот определяется мезомерным эффектом карбоксильной группы. Преимущественно в обоих случаях образуются *E*-изомеры (80 и 70% соответственно).

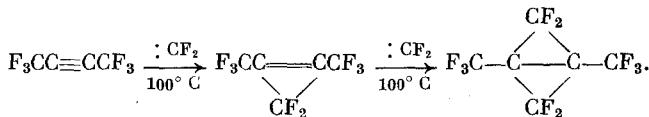
Обращает на себя внимание возможность силилирования перфторалкил-ацетиленов, например по схеме [282]:



Описан пламенный флемп-фотолиз 3,3,3-трифторпропина с образованием HF [283].

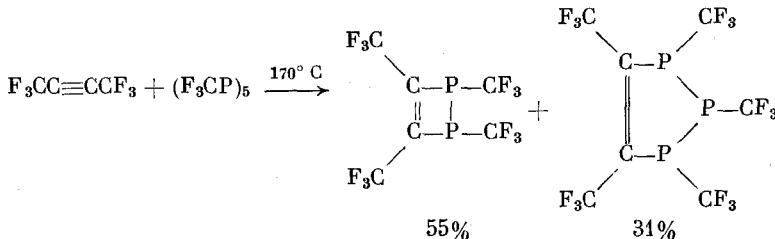
4. Реакции с участием карбенов и их аналогов

Дифторкарбен, получаемый пиролизом $(CF_3)_3PF_2$ при $100^\circ C$, присоединяется к гексафтор-2-бутину в газовой фазе со схеме [284].

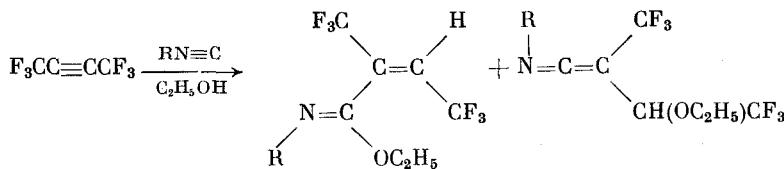


3,3,4,4-Тетрафтор-3-трифторметил-1-бутина, подобно $CF_3C\equiv CH$ и $C_2F_5C\equiv CH$, реагирует с дифторкарбеном, полученным из $(CH_3)_3SnCF_3$ при $150^\circ C$, давая соответствующий циклонпропен с низким выходом [35]. Гексафтор-2-бутина реагирует с дихлоркарбеном, генерируемым термическим разложением CCl_3SiF_3 , с образованием 3,3-дихлор-*bis*-(трифторметил)- и 1,3-дихлор-*bis*-(трифторметил)циклогепенов [285].

В реакциях фосфенов с гексафтор-2-бутином получается смесь четырех- и пятичлененных фосфорсодержащих гетероциклов [286].

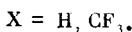
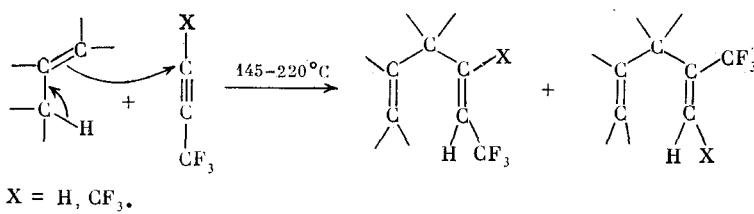


Реакция гексафтор-2-бутина с изоцианидами в спирте дает смесь иминоэфиров и кетениминов. Направление реакции зависит от природы радикала изоцианида [см. 6, V. 3 Р. 121].



5. Реакции конденсации с алкенами

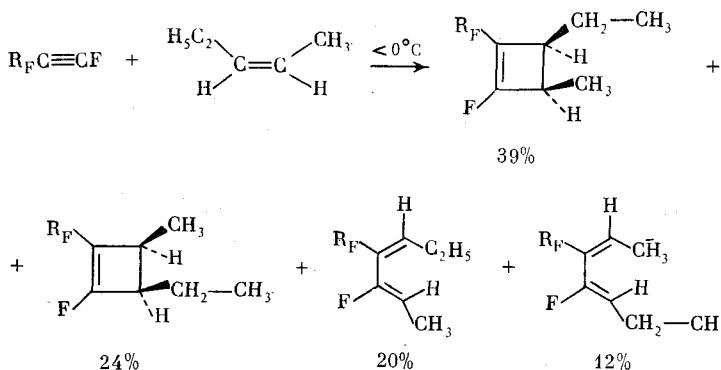
Высокая электрофильность тройной связи в перфторалкилацетиленах в сочетании с высокой нуклеофильностью двойной связи в алкилэтиленах обусловливают возможность взаимодействия между этими соединениями [287]:



3,3,3-Трифторпропин образует в этой реакции два региоизомера несопряженного 1,5-алкадиена. При наличии нескольких углеводородных радикалов у атомов C(1) и C(2) образуется несколько изомерных аддуктов.

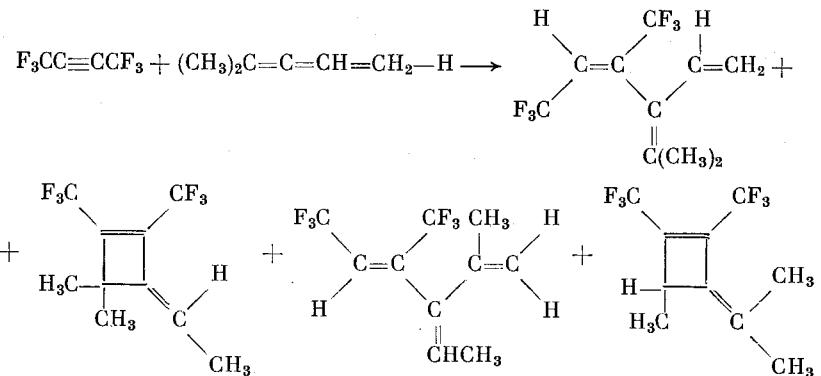
В реакции гексафтор-2-бутина с изобутиленом получено два аддукта (в отношениях 1 : 1 и 1 : 2) [287].

При взаимодействии перфтор-3-метил-1-бутина с Z- и E-изомерами 2-пентена циклизация по типу 2 : 2 сопровождается частичным разрывом цикла по σ-связи [122].

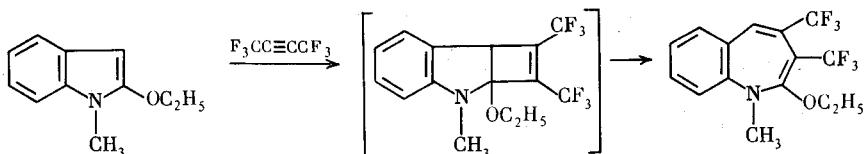


Аналогично реагирует с фенилперфторгексилацетиленом тетрафторэтилен. В результате раскрытия цикла образуется 1,1,4,4-тетрафтор-2-перфторгексил-3-фенил-1,3-бутадиен [32].

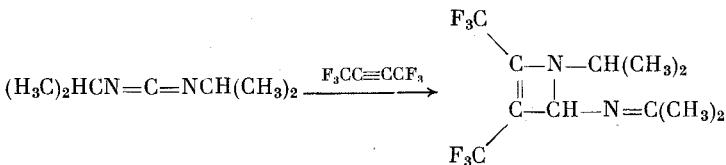
Направление аналогичной реакции гексафтор-2-бутина с алленами зависит от их строения [288]. Так, 3-метил-1,2-бутадиен образует с гексафтор-2-бутином только продукт с четырехчленным циклом [289], в то время как триметилаллен дает смесь продуктов по схеме [290].



С N-метил-2-этоксииндолом гексафтор-2-бутил конденсируется с расширением цикла [291].



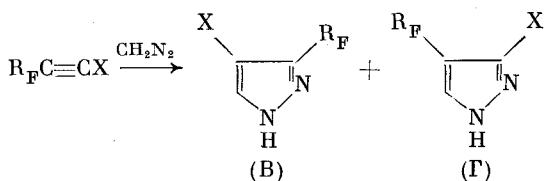
В реакцию циклоприсоединения по схеме 2 : 2 вступают и гетерокумулены, например дизопропилкарбодиимид [см. 6. V. 4. Р. 121].



6. 1,3-Диполярное и анионное циклоприсоединение

Перфторалкил(арил)ацетилены широко используются как активные диполярофилы в синтезе перфторалкилзамещенных гетероциклов на основе таких октетстабилизированных диполей, как диазоалканы, алкил(арил)азиды, N-окиси нитрилов, нитрилиминны, сидноны, нитроны, главным образом с целью модификации биологической активности соответствующих гетероциклов путем введения перфторалкильной группировки. Все эти реакции (по схеме 2 : 3) проходят в значительно более мягких условиях, чем в случае незамещенных фтором ацетиленов или перфторалкилэтиленов [1, 6, 196, 201].

Реакции перфторалкилацетиленов с диазометаном протекают при комнатной температуре региоселективно с образованием только одного из возможных пиразолов при $X = H$ (B), при $C = COOC_2H_5$ (Г). В первом случае ориентирует перфторалкильная группа, во втором — карбоэтоксильная группа [292, 293].



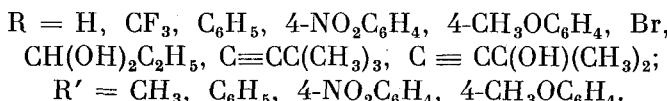
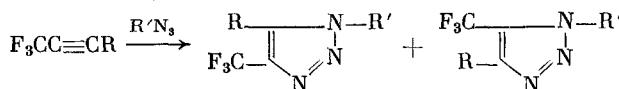
$R_F = CF_3, C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}; X = H, n-CH_3OC_6H_4, n-NO_2C_6H_4, COOC_2H_5.$

Арилтрифторметилацетилены в реакциях с эквивалентным количеством диазометана образуют пиразолы (В) и (Г) в соотношении 19 : 1. Следовательно, конденсация проходит в соответствии с поляризацией реагентов. Введение в фенильное кольцо как донорного (OCH_3), так и акцепторного (NO_2) заместителей не влияет на региоселективность реакции, но в последнем случае выход аддукта выше [109].

3,3,3-Трифтормопропин реагирует с трифторметилдиазометаном с образованием 3,5-бис-(трифторметил)пиразола (примесь региоизомера 6%), гексафтобутин — 3,4,5-три(трифторметил)пиразола [294].

Присоединение к перфторпрошину дифенилдиазометана протекает неселективно: изомерные пиразолы образуются в соотношении 1 : 1 [295]. Исследовалось также присоединение к гексафтобутину диазоциклогексана [296], тетрафенилдиазоцикlopентадиена [297], диазофлуорена [298].

Органические азиды взаимодействуют с замещенными ацетиленами с образованием, как правило, смеси региоизомерных триазолов. Активация тройной связи электроноакцепторными заместителями облегчает присоединение [299]. В случае трифтормилацетиленов присоединение алифатических и ароматических азидов происходит преимущественно с образованием 4-трифторметил-1,2,3-триазолов при самых различных радикалах R и R' [109, 300—302].



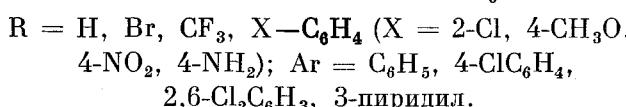
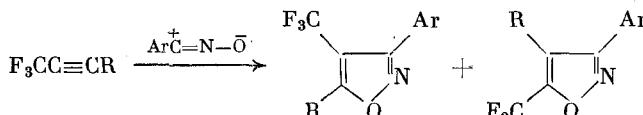
Точно так же фенилперфторгексил- [32] и пентафторфенил- [300] ацетилены образуют с фенилазидом 1-фенил-4-перфторгексил(пентафторфенил)-1,2,3-триазолы.

Аналогично реагируют с азидами и незамещенные фтором ацетилены [299]. Следовательно, направление присоединения в этом случае не связано с распределением электронной плотности в реагирующих молекулах.

Гексафтобутин легко реагирует с двумя молекулами *n*-диметиламино- и *n*-метоксифенилазидами, образуя с высоким выходом бис(триазол) с трифторметильными группами, по данным авторов [93], в положении 5,5'. Поскольку эти данные находятся в противоречии со всеми приведенными выше, по направлению присоединения азидов к перфторалкилацетиленам, они нуждаются в проверке.

Реакции фторсодержащих ацетиленов с N-окисями нитрилов позволяют получать труднодоступные перфторалкил(арил)замещенные изоксазолы, обладающие биологической активностью.

Во всех исследованных случаях трифторметилацетилены реагируют с N-окисями арилнитрилов преимущественно в соответствии со стационарной поляризацией реагентов независимо от природы заместителя как в трифторметилацетиленах, так и в бензольном кольце. Селективность в некоторых случаях достигает 99% [50, 165, 303]:

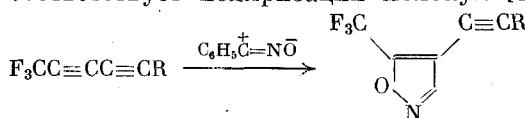


Незамещенные фтором ацетилены вступают в эту реакцию в более жестких условиях, причем направление присоединения противоположно [50]. В реакции пентафторфенилацетилен с N-окисью бензонитрила образуется 3-фенил-4-пентафторфенилизоксазол [304], тогда как в случае незамещенного фенилацетилена образуется 3,5-дифенилизоксазол [305]. Если реакцию проводить в присутствии триэтиламина, наблюдается частичное замещение в пара-положении фтора триэтиламмонийной группировкой [304].

В реакции эфиров перфторалкиновых кислот с N-окисями нитрилов направление реакции определяется мезомерным эффектом карбоэтоксильной группы [306].

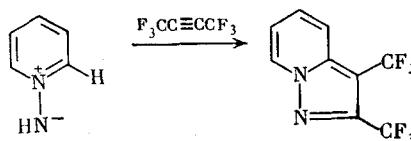
N-Окиси хинолина и изохинолина реагируют с гексафтор-2-бутином по сложной схеме с промежуточным образованием ожидаемых илидов [307].

Метиленразделенные несоизмененные трифторметилдиацетилены, имеющие терминалную тройную связь, реагируют с N-окисями нитрилов, как и отвечающие им углеводороды, преимущественно по этой связи. При отсутствии терминалной тройной связи присоединение проходит преимущественно по тройной связи, замещенной трифторметильной группой в соответствии с обычными закономерностями [165, 308]. Эта связь проявляет также большую активность и в случае сопряженных трифторметилдиацетиленов, причем направление реакции, как и при нуклеофильном присоединении, не соответствует поляризации молекул [165, 303].

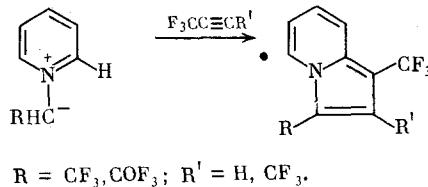


Исследована кинетика конденсации 3,3,3-трифторпропинилдифенилфосфина с C,N-дифенил- и C-ацетил-N-фенилтрилиминами без выделения продуктов конденсации [309].

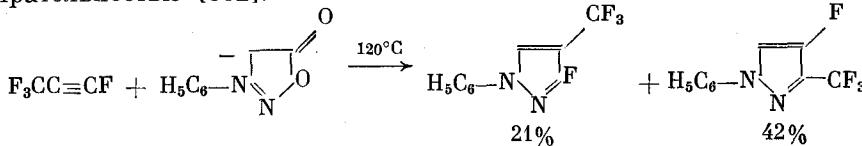
N-Нитрилимины (азометинимины) ряда пиридина, хинолина [310] и пиразолина [311] конденсируются (в момент образования) с гексафтор-2-бутином при комнатной температуре, например [310]:



По той же схеме происходит конденсация трифторметилацетиленов с аналогично построенным илидом [312], а также с солями N-(2,2,2-трифторэтил)пиридиния [313], однако с образованием побочных продуктов:

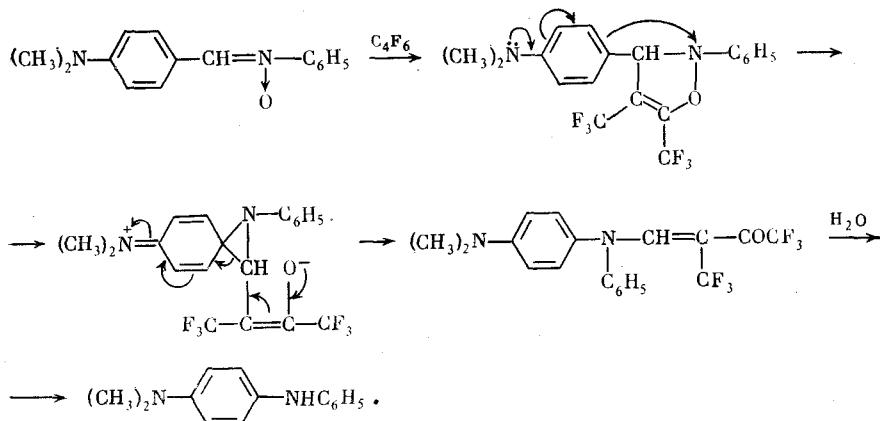


Реакция перфторпропина с N-фенилсидноном проходит с невысокой избирательностью [302]:

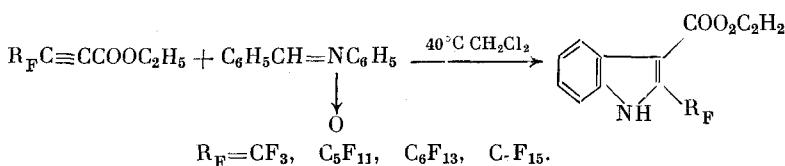


Гексафтор-2-бутин образует с тем же сидоном 3,4-*cis*-(трифторметил)-1-фенилпирацол [302].

Описаны реакции с фенил-, *n*-анизил-, *n*-нитрофенил, *n*-N,N-диметиламинофенилнитронами гексафтор-2-бутина [314]. Во всех случаях на первой стадии происходит образование изоксазолинового кольца, однако конечными являются продукты дальнейших превращений изоксазолинов. В первых трех случаях происходят рециклизация и гидролиз, в результате чего получаются 2,3-*cis*-(трифторметил)индолы. *n*-N,N-Диметиламинофенилнитрон конденсируется с гексафтор-2-бутином по схеме [314]:

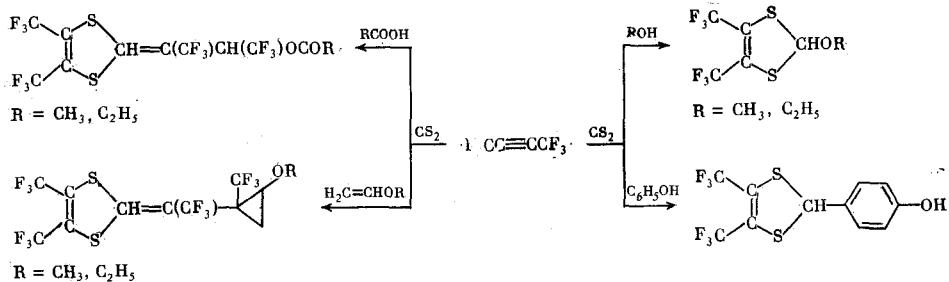


В реакциях C,N-дифенилнитрона с эфирами перфторалкиновых кислот ориентация более чем на 90% определяется карбоэтоксильной группой [315].



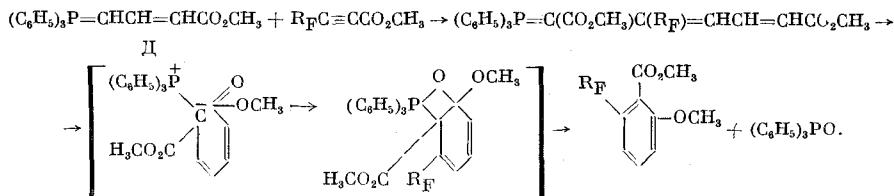
Реакции анионного циклоприсоединения исследовались только на примере солей дитионовых кислот. Аминодитиокарбоматы реагируют с трифторметилацетиленами и -диацитиленами по механизму нуклеофильного присоединения (см. выше). 1,3-Анионное циклоприсоединение наблюдалось только в случае 2-тиенилдитиокарбоматов [221, 222].

Серия реакций 1,3-анионного циклоприсоединения проведена с участием гексафтор-2-бутина и CS₂ [316—318], например:



В последние годы описаны реакции фосфониевых и арсониевых илидов с эфирами перфторалкиновых кислот [319—321]. Например, при взаимодействии фосфорана (Δ) с метил-2-перфторалкиноатами происходит внут-

римолекулярная реакция Виттига с образованием перфторалкилзамещенных метоксибензоатов [319]:



7. Диеновый синтез

Алкины и арилзамещенные ацетилены реагируют с 1,3-алкадиенами как диенофилы только в жестких условиях, в то время как их перфторированные аналоги часто уже при комнатной температуре. В определенных условиях они способны реагировать даже с такими нереакционноспособными «диенами» как ароматические углеводороды. Диеновый синтез с участием перфторалкил(арил) ацетиленов играет важную роль в синтезеmono- и полициклических, в том числе и гетероциклических соединений с перфторалкильными или арильными заместителями, часто обуславливающими необходимую для их применения поляризацию системы и биологическую активность.

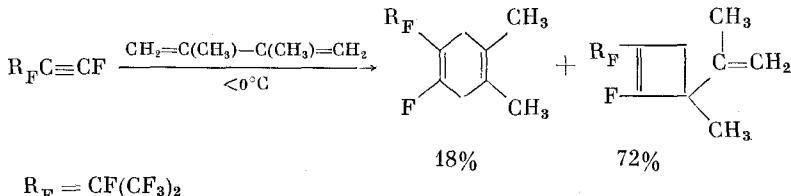
О взаимодействии 3,3,3-трифторпропиона с 1,3-бутадиеном упоминается еще в работе, опубликованной в 1956 г., однако подробные экспериментальные данные не были приведены [5].

Недавно было установлено, что 3,3,3-трифторпропин реагирует с цикlopентадиеном уже при комнатной температуре, а с 1,3-бутадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном при нагревании до 100° С [76]. При конденсации 3,3,3-трифторпропина и гексафтор-2-бутина с гексафтор- и перфтор-1,3-циклогексадиенами (200° С) наряду с нормальными продуктами диенового синтеза образуются димеры исходных циклоалкадиенов [322, 323]. Бром-3,3,3-трифторпропин взаимодействует с цикlopентадиеном при комнатной температуре с выделением тепла, в то время как с 1,3-бутадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном при нагревании (100° С), причем наблюдается дегидрирование с образованием бензольного кольца и смелообразование [76].

Фенилперфторгексилацетилен при нагревании гладко реагирует с дивинилом [32].

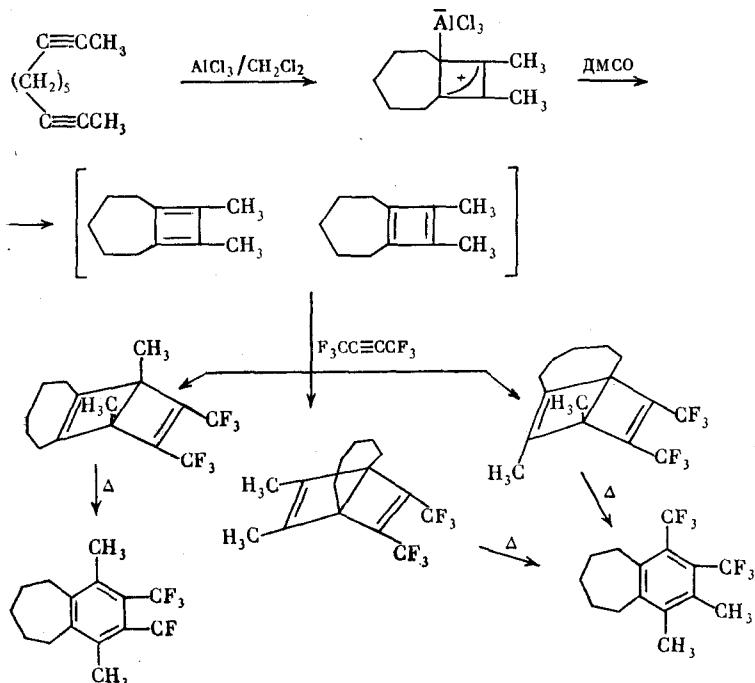
Наиболее широко исследовано поведение в качестве диенофилла гексафтор-2-бутина. Последний реагирует с 1,3-бутадиеном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном при комнатной или несколько повышенной температуре (28—100° С) [324]. Аддукты при 700—800° С дегидрируются с образованием соответствующих замещенных бензолов. В качестве побочных продуктов получаются 2,3-ди-(трифторметил)-1,3-бутадиен и трифторометилбензол [324].

Диеновый синтез с участием перфторалкинов сопровождается превалирующим над ним процессом образования четырехчленных циклов [122].

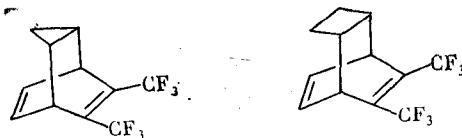


Исследованы реакции гексафтор-2-бутина с циклическими сопряженными алкадиенами, содержащими четырех-, пяти-, шести-, семи- и восьмичленные циклы.

Диметилшентаметиленциклобутадиены в момент образования дают продукты конденсации в соотношении 1 : 1 с дальнейшей изомеризацией цикла [325]:

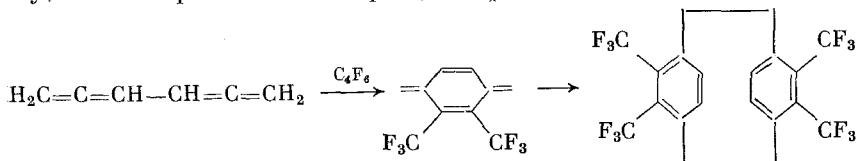


С циклопентадиеном и различно построенным циклопропилфульвенами реакции проходят в соответствии с обычными правилами — образуются 2,3-бис-(трифторметил)бицикло-(2,2,1)-2,5-гептадиен [326, 327] или его циклопропильные замещенные [328, 329]. С циклогептатриеном [326], его 7-цианзамещенным [330] и циклооктатетраеном при 150°C [326] реакция сопровождается образованием дополнительных циклов:

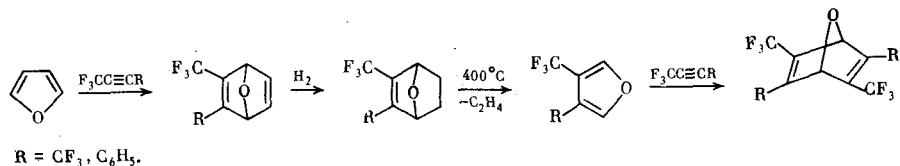


бис-(Пентафторфенил)ацетилен и пентафторфенилацетилен реагируют с тетрафенилцикlopентадиеном, образуя в качестве конечных продуктов гексаарилбензолы [112].

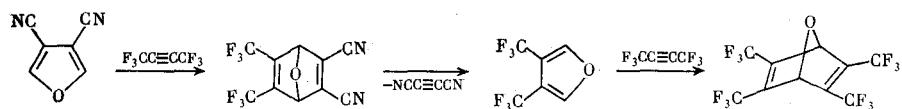
Продукт реакции гексафтор-2-бутина с 1,2,3,5-гексатетрадиеном димеризуется с образованием пара-циклофана [331]:



Перфторалкилацетилены легко конденсируются с фураном, пирролом, триазином и их замещенными. С фураном при 100° С в ТГФ образуются нормальные продукты диенового синтеза, которые после частичного гидрирования при нагревании отщепляют этиленовый мостик. Образующиеся при этом 3,4-триалкилфураны также способны конденсироваться с исходным ацетиленом [110, 332, 333]:

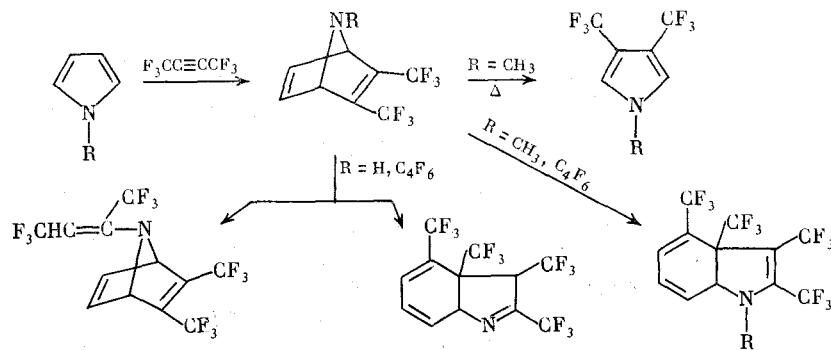


Конденсация гексафтор-2-бутина с 3,4-дицианфураном сопровождается перецикллизацией в результате отщепления дицианацетиlena [332]:



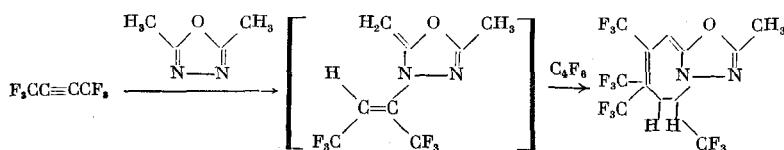
Интересные новые циклоаддукты получены в реакции [α,α -бис-(3,3,3-трифторпропинил)]бензилбензоатов и [$1,1$ -бис-(3,3,3-трифторпропинил)]-этилэтаноатов с фураном [90].

Пиррол с обычными диенофилами вступает не в «диеновый», а в «еновый» синтез. В реакциях с участием гексафтор-2-бутина образуются нормальные продукты диенового синтеза, способные к ряду дальнейших превращений, приведенных на схеме [334]:

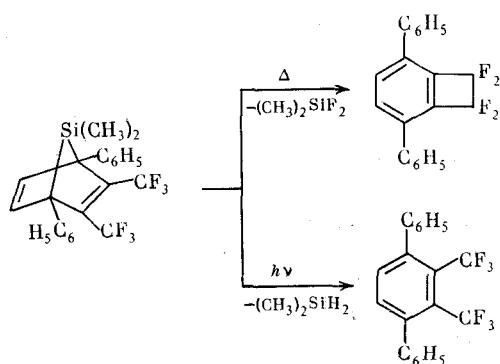


При нагревании до 300° С продукт конденсации гексафтор-2-бутина с 1-бензоил-2,5-диалкилпирролами отщепляет ацетилен и дает тетразамещенный N-бензоилпиррол [335].

Гексафтор-2-бутил реагирует с 2-фенил-4,6-диарил-1,2-дигидро-*симметрическими* триазинами с образованием 4,5-бис-(трифторметил)-2,6-диарилпиримидинов [336]. Описана также необычная конденсация гексафтор-2-бутина с 2,5-диметил-4,3,5-оксадиазолом. Строение аддукта доказано с помощью рентгеноструктурного анализа [337, 338]:

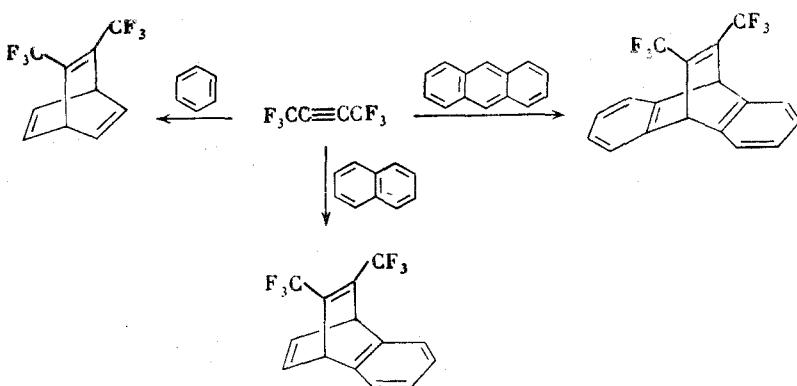


Конденсация гексафтор-2-бутина с пятичленными (а) и шестичленными (б) силациклоолиенами на первой стадии протекает обычно, однако продукты конденсации могут претерпевать при нагревании дальнейшие превращения [339, 340]:



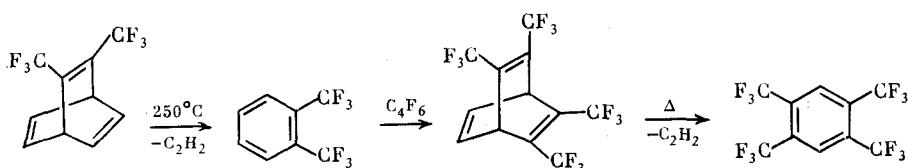
Аналогично проходит конденсация и с Ge-содержащими циклическими соединениями [341].

Гексафтор-2-бутил является активным диенофилом и по отношению к ароматическим углеводородам — бензолу, толуолу, ксиолам, 1,2,5-триметилбензолу, дуролу, *n*-(полиметилен)бензолам, нафталину и антрацену. Реакции проходят при 150—200° С [342—344]:



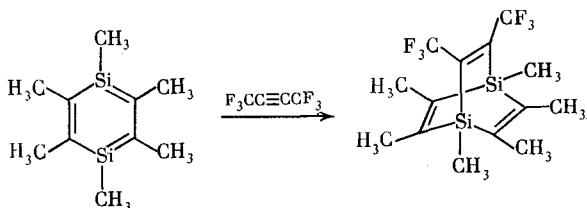
Проведена также конденсация 1,12-дигидроэйко-2-додекина с ароматическими углеводородами [343].

При повышении температуры продукты конденсации отщепляют алкин с образованием ди- и тетра(трифторметил)бензолов [343]:

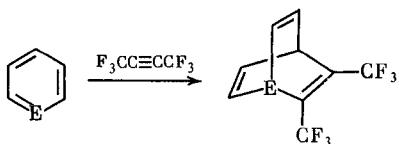


Описаны также конденсации гексафтор-2-бутина с некоторыми гетероаналогами бензола, причем условия определяются природой гетероатома.

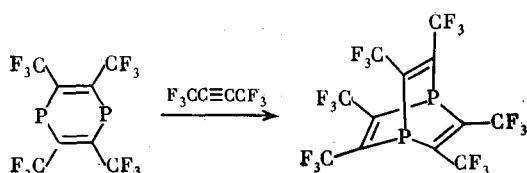
Гексаметилсиленол реагирует с гексафтор-2-бутином подобно бензолу [345]:



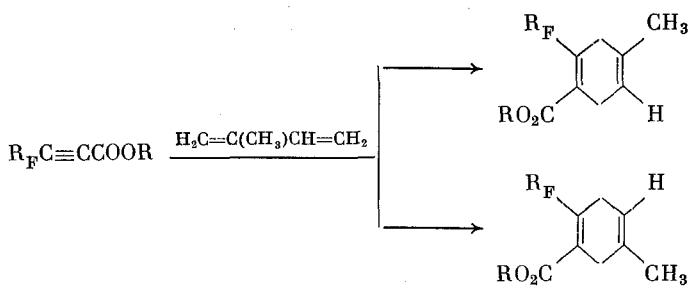
Гетероаналоги бензола, содержащие в цикле элементы V группы, конденсируются в значительно более мягких условиях [346—348]:



$E = P$ (при $100^\circ C$) ; As (при комн. темп.) ; Sb, Bi (при $0^\circ C$)



Ряд диеновых синтезов с участием в качестве диенофилов перфторалкиновых кислот или их эфиров проведен с циклопентадиеном [349], изопреном, 2,3-диметилбутадиеном и фураном [144]. Основным ориентантом, как и в других случаях, являлась карбоксильная группа. Соотношение между региоизомерами в случае изопрена изменялось в пределах 2,7—1,8, причем с увеличением радикала эта величина убывает [144]. Полученные соединения использованы в синтезе замещенных фталевых кислот [350].



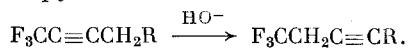
$R_F = CF_3, CHF_2, H(CF_2)_2, H(CF_2)_5.$

Реакции диенового синтеза с участием трифторметилзамещенных дикаетиленов изучены на примере двух несопряженных соединений — 1,1,1-трифторм- и 1,1,1-трифторм-4,4-диметил-2,5-гептадиинов и двух сопряженных соединений — 1,1,1-трифторм-6-метил- и 1,1,1-трифторм-6,6-диметил-2,4-гептадиинов [76, 151]. В случае несопряженных диинов реакции с циклопентадиеном при комнатной температуре не идут. При $100—150^\circ C$ активна только тройная связь, примыкающая к трифторметильной группе.

В качестве побочного продукта образуется дициклопентадиен. Сопряженные алкадиены реагируют с циклопентадиеном уже при комнатной температуре также с участием только замещенной трифторметильной группой тройной связи [76, 151].

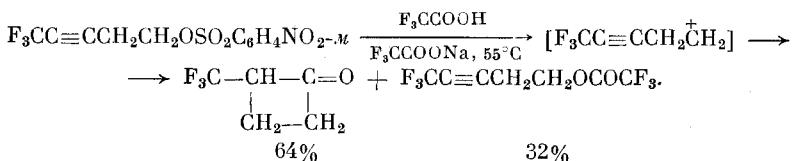
8. Молекулярные перегруппировки

Для трифторметилацетиленов [16, 202], -диацетиленов [75] и аллилтрифторметилацетиленов [217] характерна прототропная изомеризация, вызываемая, например, следами щелочей, с перемещением тройной связи от трифторметильной группы.

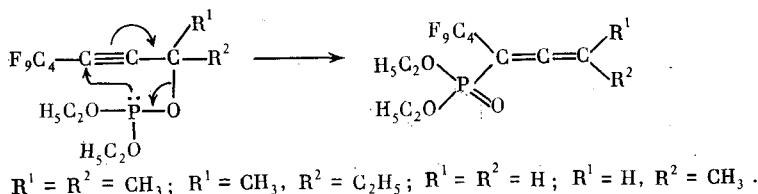


Перфторпропин изомеризуется при действии CsF в перфтораллен [17]. Подобная изомеризация наблюдалась и при получении других перфторацетиленов [128].

β -Карбениевые ионы, образованные перфторалкилацетиленами, благодаря высоким электроноакцепторным свойствам перфторалкильных групп, способны образовывать четырехчленные циклы [86].



Для функционально замещенных перфторалкилацетиленов характерна также ацетилен-алленовая перегруппировка [351]:



9. Комплексообразование

Благодаря высокой электрофильтрности перфторалкил(арил)ацетилены входят в состав комплексных соединений металлов подгруппы платины (Pt, Pd, Ir, Ph, Re, Os), железа (Fe, Co, Ni) и многих других металлов (Mo, W, V, Ti, Mn, Au). Наиболее изучены комплексы металлов восьмой группы, построенные с участием гексафтор-2-бутина. По химии этих комплексов имеются обстоятельные обзоры [5, 6, 352–354]. Обилие и характер экспериментального материала не позволяют сколько-нибудь полно ввести его в данный обзор.

Комплексы соединений с несколькими кратными связями, образованные действием $Co_2(CO)_8$, в последние годы широко используются для защиты одной из кратных связей с целью повышения региоселективности реакций этих соединений [355, 356]. Однако комплексы, образованные по замещенной трифторметильной (пентафторменильной) группой тройной связи не разрушаются обычными методами и подобные реакции с их участием провести не удалось [357–361]. В то же время такие комплексы оказались способными к реакциям, в которые исходные вещества не вступают. Так, например, подобные комплексы, полученные из трифторметил(пентафторменил)ацетиленовых спиртов, легко дегидратируются с об-

разованием комплексов неописанных в литературе сопряженных трифторметил(пентафторфенил)алкенинов, при обработке которых $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ образуются комплексы соответствующих нитроалкенинов [358—360]. При дегидратации наблюдается частичная димеризация комплексов трифторметилалкенинов [361].

* * *

Из приведенного в этом обзоре материала видно, что перфторалкил(арил)ацетилены с трудом присоединяют галогены по электрофильному механизму. Во многих случаях требуется создание условий для осуществления реакции по радикальному механизму. При сопряженном присоединении к терминальным перфторалкилацетиленам смешанных галогенов (IF , ICl) и подобных соединений (ICN) направление присоединения не соответствует электронной поляризации тройной связи: атака катионом направляется на конечный углеродный атом. В то же время галогенводороды присоединяются к перфторалкил(арил)ацетиленам в присутствии и отсутствие катализаторов электрофильного присоединения достаточно легко, причем в соответствии с поляризацией их молекул.

В противоположность электрофильным, нуклеофильные реагенты присоединяются к перфторалкил(арил)ацетиленам значительно легче, чем к алкинам, часто уже при минусовых температурах в направлении, отвечающем поляризации тройной связи.

В химии перфторалкил(арил)ацетиленов исключительную роль играют реакции с участием солей, генерирующих фтор-ионы. Возникающие в результате присоединения фтор-иона (к реагенту или субстрату) анионы легко вступают в различные реакции присоединения или циклизации.

Присоединение нуклеофильных реагентов к трифторметилдиацетиленам происходит в направлении, не отвечающем сильной поляризации сопряженной системы. Ближайшая к трифторметильной группе тройная связь более активна, чем удаленная от нее, причем нуклеофильная частица атакует крайний углеродный атом, так как только в этом случае возникает переходное состояние с участием всей сопряженной системы.

Перфторалкил(арил)ацетилены весьма активны в периклических реакциях. Они часто уже при комнатной температуре вступают в диеновый синтез и в реакции 1,3-диполярного или анионного циклоприсоединения. Ориентация при образовании цикла с участием несимметричных диенофилов и диполярофилов в случае перфторалкилацетиленов отвечает, а в случае перфторалкилдиацетиленов часто не отвечает стационарной поляризации их молекул.

Обращают на себя внимание и уникальные возможности перфторалкил(арил)ацетиленов вступать в реакции со свободными неметаллами — серой, селеном, фосфором, мышьяком — с образованием гетероциклов.

Исследование реакций присоединения перфторалкилацетиленов и -диацетиленов внесло существенный вклад в теорию реакций присоединения к непредельным соединениям: региоселективность присоединения не всегда отвечает поляризации связей, даже если эта поляризация выражена так сильно, как это имеет место в случае перфторалкилацетиленов и, особенно, — диацетиленов.

Многие свойства перфторалкил(арил)ацетиленов уже широко используются в органическом синтезе, однако открывающиеся здесь возможности далеко не исчерпаны. Они, несомненно, сыграют в ближайшие десятилетия еще более значительную роль в развитии многих отраслей техники, поскольку перфторалкильные и перфторарильные заместители при включении в молекулы органических соединений приносят с собой далеко еще не полностью выявленный набор полезных для человеческой практики физических, физиологических и технологических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеппард У., Шарто Е. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. 480 с.
2. Hudlicky M. Chemistry of organic fluorine Compounds. N. Y.: E. Horwood, 1976. 903 р.
3. Кнунянц И. Л., Полищук В. Р. // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 685; 1976. Т. 45. С. 1139.
4. Синтезы фторорганических соединений./Под ред. М. Л. Кнунянца, Г. Г. Якобсона. М.: Химия, 1973. 311 с.; 1977. 303 с.
5. Bruce M. I., Cullen W. R. Fluorine Chemistry Reviews. N. Y.: Marcel Dekker, 1969. V. 4. P. 79.
6. Fluorocarbon and related Chemistry / Eds. R. E. Banks; M. G. Barlow. L.: Chem. Soc., 1971. V. 1. P. 45; 1974. V. 2. P. 106; 1976. V. 3. P. 112.
7. Muramatsu H., Inukai K. // J. Synt. Organic Chem. Japan. 1973. V. 31. P. 466.
8. Язупольский Л. М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. Киев: Наук. думка, 1988. 319 с.
9. Рахимов А. И. Химия и технология фторорганических соединений. М.: Химия, 1986. 271 с.
10. Cen B. // Youji Huaxue. 1988. V. 8. P. 550.
11. Henne A. L., Nager M. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 73. P. 1042.
12. Haszeldine R. N., Leedham K. // J. Chem. Soc. 1952. P. 3483.
13. Le Blanc M., Santini G., Jeanneaux F., Riess J. G. // J. Fluorine Chem. 1976. V. 7. P. 525.
14. Butron D. J., Spawn T. D. // Ibid. 1988. V. 38. P. 119.
15. Finnegan W. G., Norris W. P. // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 1139.
16. Haszeldine R. N., Leedham K. // J. Chem. Soc. 1954. P. 1261.
17. Banks R. E., Barlow M. G., Davies W. D. et al. // J. Chem. Soc. C. 1969. P. 1104.
18. Banks R. E., Barlow M. G., Davies W. D. et al. // Tetrahedron Lett. 1968. P. 3909.
19. Banks R. E., Davies W. D., Haszeldine R. N., Taylor D. R. // J. Fluorine Chem. 1977. V. 10. P. 487.
20. Klabunde K. J., Low J. Y. F., Key M. S. // Ibid. 1972. V. 2. P. 207.
21. Henne A. L., Trott P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 1820.
22. Krespan C. G., Harder R. J., Drysdale J. J. // Ibid. 1961. V. 83. P. 3424.
23. Navazio G., Fraccaro C. // Ann. Chim. 1968. V. 58. P. 1075.
24. Henne A. L., Finnegan W. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 298; 1950. V. 72. P. 3369.
25. Trofimebko S., Johnson R. W., Doty K. W. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 43.
26. Coe P. L., Plevey R. G., Tatlow J. C. // J. Chem. Soc. C. 1966. P. 597.
27. Mataough F. S., Mukhtar R., Coe P. L. // Libyan J. Sci. 1978. V. 8A. P. 27; C. A., 1979. V. 90. 168221.
28. Захарова О. В., Власов В. М. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 14. Вып. 6. С. 125.
29. Callander D. D., Coe P. L., Tatlow J. C., Terrell R. C. // J. Chem. Soc. C. 1971 P. 1542.
30. Soloski E. J., Ward W. E., Tamborski C. // J. Fluorine Chem. 1973. V. 2. P. 361.
31. Дворникова К. В., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г. // III Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений: Тез. докл. Одесса, 1978. С. 75.
32. De Pasquale R. J., Padgett C. D., Rosser R. W. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 810.
33. Haszeldine R. N. // J. Chem. Soc. 1951. P. 588.
34. Haszeldine R. N. // Natura. 1950. V. 165. P. 152.
35. Cullen W. R., Waldman M. C. // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. P. 3093.
36. Mielcarek J. J., Morse J. G., Morse K. W. // J. Fluorine Chem. 1978. V. 12. P. 321.
37. Haszeldine R. N., Leedham K., Steele B. R. // J. Chem. Soc. 1954. P. 2040.
38. Haszeldine R. N. // Ibid. 1952. P. 2504.
39. Gregory R., Haszeldine R. N., Tipping A. E. // J. Chem. Soc. C. 1970. P. 1750.
40. Hudlicky M. // J. Fluorine Chem. 1981. V. 18. P. 385.
41. Calas P., Commeiras A. // Ibid. 1980. V. 16. P. 553.
42. Moreau P., Naji N., Commeiras A. // Ibid. 1985. V. 30. P. 315.
43. Calas P., Moreau P., Commeiras A. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1982. P. 433.
44. Berry A. D., De Marco R. A., Fox W. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 737.
45. Щекотихин А. И., Благовещенский В. С., Сидоренко В. В., Денисов О. К. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва, им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. С. 580.
46. Moreau P., Calas P., Albadri R., Commeiras A. // J. Fluorine Chem. 1982. V. 21. P. 75.
47. Crombie L., Horsham M. A., Blade R. L. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 4879.
48. Язупольский Л. М., Фиалков Ю. А. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. С. 1291; 1966. Т. 36. С. 739.
49. Freear J., Tipping A. E. // J. Chem. Soc. C. 1968. P. 1096.
50. Meazza G., Capuzzi L., Piccardi P. // Synthesis. 1989. P. 331.
51. Hiyama T., Sato K., Fuyita M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1989. V. 62. P. 1352.

52. Bathelt H. // VI Europ. Symp. Fluor. Chem. 1977. J. 76.
 53. Ishihara T., Maekawa T., Ando T. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1377; 1986. V. 27. P. 357.
 54. Ishihara T., Yamasaki Y., Ando T. // Ibid. 1985. V. 26. P. 79.
 55. Baum K., Bedford C. D., Hunadi R. J. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 2251.
 56. Albadri R., Moreau P., Commeyras A. // Nouv. J. Chem. 1982. V. 6. P. 581.
 57. Moreau P., Albadri R., Commeyras A. // Ibid. 1977. V. 1. P. 49.
 58. Birchall J. M., Bowden F. L., Haszeldine R. N., Lever A. B. P. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 747.
 59. Coe P. L., Milner N. E. // J. Organometal. Chem. 1974. V. 70. P. 147.
 60. Gastinger R. G., Tokas E. F., Rausch M. D. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 159.
 61. Waugh F., Walton D. R. M. // J. Organometal. Chem. 1972. V. 39. P. 275.
 62. Coe P. L., Tatlow J. C., Terrell R. C. // J. Chem. Soc. C. 1967. P. 2626.
 63. Дашибов Д. В., Белецкая И. П. // Металлоорг. химия. 1990. Т. 3. С. 196.
 64. Neenan T. X., Whitesides G. M. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 2489.
 65. Nguye B. V., Yang Z-Y., Burton D. J. // J. Fluorine Chem. 1990. V. 50. P. 265.
 66. Zhang Y., Wen J. // Ibid. 1990. V. 47. P. 533; V. 49. P. 293.
 67. Wiles M. R., Massey A. G. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 47. P. 423; Tetrahedron Lett. 1967. P. 5137.
 68. Umemoto T., Gotch Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. P. 439.
 69. Barro J., Pedler A. E. // Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 1829.
 70. Кувайдин К. В., Ключинский С. А., Завгородний В. С. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1818.
 71. Ключинский С. А., Завгородний В. С., Лебедев В. Б., Петров А. А. // Там. же. 1986. Т. 56. С. 1663.
 72. Ключинский С. А., Демченко Л. В., Завгородний В. С., Петров А. А. // Там. же. 1988. Т. 58. С. 234; 1989. Т. 59. С. 1190.
 73. Matsubara S., Mitani M., Utimoto K. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 5857.
 74. Кономонов В. А., Порфириева Ю. И., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 703.
 75. Турбанова Е. С., Разумная С. Н., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 2249.
 76. Турбанова Е. С., Орлова Н. А., Лебедев В. Е. // Там. же. 1979. Т. 15. С. 1155.
 77. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Мингалеев К. С., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 142.
 78. Henne A. L., Nager M. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 650.
 79. Hanzawa Y., Kanagoe K., Tanahashi M., Kobayashi Y. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 4749.
 80. Santini G., Le Blanc M., Riess J. G. // J. Organometal. Chem. 1975. V. 102. P. C. 21.
 81. Cullen W. R., Waldman M. C. // J. Fluorine Chem. 1974. V. 1. P. 41.
 82. Cullen W. R., Waldman M. C. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1970. V. 6. P. 205; 1968. V. 4. P. 205.
 83. Cullen W., Leeder W. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 4004.
 84. Завгородний В. С., Богородовский Е. Т., Максимов В. Л. и др. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. С. 2466.
 85. Полозов Б. В., Завгородний В. С., Цветков В. Г. и др. // Там же. 1979. Т. 49. С. 2245.
 86. Hanack M., Bocher S., Herterich J. et al. // Ann. Chem. 1970. B. 733. S. 1.
 87. Drakesmith F. G., Stewart O. J., Tarraut P. // J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 280.
 88. Froissard J., Greiner J., Pastor R., Cambon A. // J. Fluorine Chem. 1981. V. 17. P. 249.
 89. Chauvin A., Greiner J., Pastor R., Cambon A. // Ibid. 1984. V. 25. P. 259.
 90. Barlov M. G., Tajammal S., Tipping A. E. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1989. P. 1737.
 91. Carty A. J., Hota N. K., Ng T. W., Patel H. A. et al. // Canad. J. Chem. 1971. V. 4. P. 2706.
 92. Bunch J. E., Bumgardner C. L. // J. Fluorine Chem. 1987. V. 36. P. 313.
 93. Norris W. P., Finnegan W. G. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 3292.
 94. Yoneda N., Matsuoka S., Miyaura N. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1990. V. 63. P. 2124.
 95. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Полозов Б. В., Петров А. А. с. (11) 499265 СССР // Б. И. 1976. № 2. С. 1.
 96. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Полозов Б. В., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 455.
 97. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Полозов Б. В., Петров А. А. // Там. же 1976. Т. 46. С. 1659.
 98. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Мошинская А. В., Петров А. А. // Там же. 1981. Т. 51. С. 2144.
 99. Полозов Б. В., Завгородний В. С., Тихонов К. И., Петров А. А. // Там же. 1976. Т. 46. С. 1301.

100. Chojnowski J., Cyprak M., Michalski J. // J. Organometal. Chem. 1978. V. 161. P. 31.
101. Богородовский Е. Т., Черкасов В. Н., Завгородний В. С., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2245.
102. Богородовский Е. Т., Черкасов В. Н., Завгородний В. С. и др. // Там же. 1980. Т. 50. С. 2031.
103. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Петров А. А. // Там же. 1975. Т. 45. С. 2504.
104. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Мингалеева К. С. и др. // Там же. 1978. Т. 46. С. 1754.
105. Hasek W. R., Smith W. C., Engelhardt V. A. // J. Amer. Chem. Soc. I. 1960. V. 82. P. 543; 1959. V. 81. P. 3165.
106. Putham R. E., Harder R. J., Castle J. E. // Ibid. 1961. V. 83. P. 391.
107. Markl G. // Chem. Ber. 1961. B. 94. S. 3005.
108. Gough S. T. D., Trippert S. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 2333.
109. Kobayashi Y., Yamashita T., Takahashi K. et al. // Chem. and Pharm. Bull. 1984. V. 32. P. 4402.
110. Kobayashi Y., Yamashita T., Takahashi K. et al. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 343.
111. Shen Y.-C., Qiu W.-M. // Synthesis. 1987. P. 42.
112. Fillet R., Heffern E. W. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3249.
113. Shen Y.-C., Cen W.-B., Huang Y.-Z. // Synthesis. 1987. P. 626.
114. Braga A. L., Comasseto J. V., Petragnani N. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1111; Synthesis. 1984. P. 240.
115. Xin Y.-K., Wu X., Shen Y.-C. // J. Fluorine Chem. 1988. V. 40. P. 15.
116. Shen Y.-C., Cen W.-B., Huang Y.-Z. // Synthesis. 1985. P. 159.
117. Shen Y.-C., Xin Y.-K., Cen W.-B., Huang Y.-Z. // Ibid. 1984. P. 35. P. 924.
118. Huang Y.-Z., Shen Y.-C., Cen W.-B. // Acta Chim. Sinica. 1983. V. 41. P. 187.
119. Shen Y.-C., Zheng J.-H. // J. Fluorine Chem. 1987. V. 35. P. 513.
120. Shen Y. C., Zheng J.-H., Huang Y.-Z. // Ibid. 1988. V. 41. P. 363.
121. Shen Y., Lin Y., Xin Y. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 137.
122. Chambers R. D., Shepherd E., Tamura M., Bryce M. R. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1989. P. 1657.
123. Chambers R. D., Clark M., Maslakiewicz J. R. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 1513.
124. Chambers R. D., Clark M., McBride J. A. H., Musgrave W. K. et al. // Ibid. 1974. P. 125.
125. Chambers R. D., Gribble N. Y. // Ibid. 1973. P. 1405, 1411.
126. Chambers R. D., Jones C. G. P., Taylor G. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1979. P. 964.
127. Banks R. E., Barlow M. G., Mullen K. // J. Chem. Soc. C. 1969. P. 1331.
128. Черстков В. Ф., Галахов М. В., Стерлинг С. Р. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 119.
129. Torres M., Clement A., Gunning H. E., Strausz O. P. // Nouv. J. Chim. 1979. V. 3. P. 149.
130. Everett T. S., Purrington S. T., Bumgardner C. L. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 3702.
131. Турбанова Е. С., Орлова Н. А., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2469.
132. Турбанова Е. С., Орлова Н. А., Петров А. А. // Там же. 1978. Т. 14. С. 1170.
133. Турбанова Е. С., Орлова Н. А., Степанова Н. П., Петров А. А. // Там же. 1985. Т. 21. С. 974.
134. Zhang Y., Wen J. // Synthesis. 1990. P. 727.
135. Bjørseth A., Marstokk K. M. // J. Mol. Struct. 1972. V. 13. P. 191.
136. Andreassen A. L., Zebelman D., Bauer S. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1148.
137. Chang C. H., Andreassen A. L., Bauer S. H. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 920.
138. Kvæseth K., Seip H. M., Stolevik R. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 2975.
139. Shoolery J. N., Shulman R. G., Sheehan W. F. et al. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1364.
140. Bru L., Perez R. M., Cubezo M. U. // Ibid. 1952. V. 20. P. 1911.
141. Novikov V. P., Khaikin L. S., Vilkov L. V. // J. Mol. Struct. 1977. V. 42. P. 139.
142. Ноуиков Б. И., Хайкин Л. С., Вильков Л. В. и др. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 958.
143. Anderson D. W. W., Cradock S., Ebsworth E. A. V. et al. // J. Organometal. Chem. 1984. V. 271. P. 235.
144. Kuwabara M., Fukunishi K., Nomura M., Yamanaka H. // J. Fluorihe. Chem. 1988. V. 41. P. 227.
145. Szabo Z. G., Konkoly T. I. // Acta chimika Acad. Sci. Hungarical 1975. V. 86. P. 127.

146. Goodhand N., Hamor T. A. // Acta crystallogr. 1982. V. B38. P. 1342; 1979. V. B35. P. 704.
147. Bjorseth A. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 1278.
148. Кономопов В. А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1970. 56 с.
149. Турбанова Е. С., Орлова Н. А., Комаров В. Я., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1137.
150. Cullen W. R., Frost D. C. // J. Fluorine. Chem. 1971. V. 1. P. 227.
151. Орлова Н. А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1980. 90 с.
152. Berney C. V., Cousins L. R., Miller F. A. // Spectrochim. acta. 1963. V. 19. P. 2049.
153. Stycze W., Heiclen J. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 2952.
154. Grindley T. B., Jonson K. F., Katritzky A. R. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. P. 276.
155. Lemmon D. H. // J. Molecular Struct. 1978. V. 49. P. 71.
156. Augdahl E., Kloster-Jensen E., Devarajan V., Cyvin S. J. // Spectrochim. Acta. 1973. V. 29A. P. 1329.
157. Augdahl E., Kloster-Jensen E., Devarajan V., Cyvin S. J. // Aust. J. Chem. 1973. V. 26. P. 269.
158. Manzanares C., Yamasaki N. L. S., Weitz E. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3953.
159. Razuvayev G. A., Egorochkin A. N., Skobeleva S. E. et al. // J. Organometal. Chem. 1981. V. 22. P. 55.
160. Mills I. M. // Mol. Phys. 1969. V. 16. P. 345.
161. Эмсли Дж., Финней Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969. Т. 2.
162. Santini G., Le Blanc M., Riess J. G. // J. Fluorine Chem. 1977. V. 10. P. 363.
163. Abraham R. J., Wileman D. F., Bedford G. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1973. P. 1027.
164. Богородовский Е. Т., Завгородний В. С., Скобелева С. Е. и др. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 2040.
165. Степанова Н. И. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986. 51 с.
166. Muller N., Carr D. T. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 122.
167. Werner K., Wrackmeyer B. // J. Fluorine Chem. 1981. V. 19. P. 163.
168. Пестунович В. А., Цемлина Е. О., Воронков М. Г. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 149; 1979. Т. 245. С. 400.
169. Liepins E., Birgele I., Lukevich E. et al. // J. Organometal. Chem. 1990. V. 390. P. 139. V. 393. P. 11.
170. Bieri G., Heilbonner E., Hornung V., Kloster-Jensen E. // J. Chem. Phys. 1979. V. 36. P. 1.
171. Bieri G., Heilboronner E., Stadelmann J.-P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6832.
172. Bieri G., Asbrink L., Niessen W. // J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom. 1981. V. 23. P. 281.
173. Brandt P., Berry A. D., DeMarco R. A. et al. // Ibid. 1981. V. 22. P. 119.
174. Тахистов В. В., Хлебникова Н. С., Орлов В. М. // Реакционная способность органических соединений. 1980. Т. 17. С. 452.
175. Тахистов В. В., Хлебникова Н. С., Темникова Т. И. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 588.
176. Robin M. B., Ishii I., McLaren R., Hitchcock A. P. // J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom. 1988. V. 47. P. 53.
177. Praet M.-Th., Hubin-Franklin M.-J., Delwiche J. P., Schoos R. // Org. Mass Spectrometry. 1977. V. 12. P. 297.
178. Bieri G., Stadelmann J.-P., Thommen F., Vogt J. // Helv. Chim. acta. 1978. V. 61. P. 357.
179. Kuppermann A., Flicker W. M., Mocher O. A. // Chem. Rev. 1978. V. 79. P. 77.
180. Lemmon D. H., Jackson J. A. // Spectrochim. Acta. Pt A. 1973. V. 29. P. 1899.
181. Lemmon D. H., Jackson J. A. // J. Fluorine Chem. 1976. V. 8. P. 23.
182. Тахистов В. В. Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ЛГУ, 1989. 280 с.
183. Goruganthu R. R., Coplan M. A., Moore J. N., Tossel J. A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 25.
184. Christodoulides A. A., Christophorou L. G., Pai R. Y., Tung C. M. // Ibid. 1979. V. 70. P. 1156; V. 71. P. 3016.
185. Süäzer S., Illenberger E., Baumgartel H. // Org. Mass. Spectrometry. 1984. V. 19. P. 292.
186. Pitt C. G. // J. Organometal. Chem. 1973. V. 61. P. 49.
187. Hehre W. J., Popple J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2191.
188. Popple J. A., Gordon M. // Ibid. 1967. V. 89. P. 4253.
189. Brownlee R. T. C., Taft R. W. // Ibid. 1970. V. 92. P. 7007.
190. Андреевская О. И., Сладков А. М., Фурин Г. Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 14. Вып. 6. С. 144.
191. Борисова Н. И., Бокачеева Л. П. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1974. № 4. Вып. 1. С. 36.

192. Завгородний В. С., Полозов Б. В., Кондратьев Ю. В. и др. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. С. 2074.
193. Завгородний В. С., Полозов Б. В., Богородовский Е. Т., Петров А. А. // Там же. 1975. Т. 45. С. 1906.
194. Кнуинц И. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1098.
195. Nguen T., Rubinstein M., Wakselman C. // J. Fluorine Chem. 1978. V. 11. P. 573.
196. Вийе Г. Г. Химия ацетиленовых соединений. М.: Химия, 1973. 413 с.
197. Freear J., Tipping A. E. // J. Chem. Soc. C 1969. Р. 1848.
198. Moreau P., Commeiras A. // Chem. Commun. 1985. Р. 817.
199. Христов В. Х., Ангелов Х. М., Петров А. А. // Успехи химии. 1991. Т. 59. С. 69.
200. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Ракин А. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1094.
201. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. М.: ГИТИХЛ, 1961. 166 с.
202. Haszeldine R. N. // J. Chem. Soc. 1952. Р. 3490.
203. Wang Q. C., White H. F., Gard G. L. // J. Fluorine Chem. 1979. V. 13. Р. 455.
204. Конотопов В. А., Порфириева Ю. И., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 432.
205. Moreau P., Maji N., Commeiras A. // J. Fluorine Chem. 1987. V. 34. Р. 421.
206. Chambers R. D., Jones C. G. P., Silvester M. J., Speight D. B. // Ibid, 1984. V. 25. Р. 47.
207. Gullen W. R., Dawson D. S. // Canad. J. Chem. 1967. V. 36. Р. 2887.
208. Raunio E. K., Frey T. G. // J. Org. Chem. 1977. V. 36. Р. 345.
209. Krespan C. G. // Tetrahedron. 1967. V. 23. Р. 4243.
210. Степанова Н. П., Лебедев В. Б., Орлова Н. А. и др. // Журн. орган. хим. 1988. Т. 24. С. 692.
211. Bumgardner C. L., Bunch J. E., Whangbo M.-H. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. Р. 1883.
212. Henne A. L., Schmitz J. V., Finnegan W. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. Р. 4195.
213. Газиева Н. И., Щекотихин А. И., Гинсбург В. А. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 673.
214. Nickson T. E. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. Р. 3870.
215. Газиева Н. И., Щекотихин А. И., Гинсбург В. А. // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 1815.
216. Турбанова Е. С., Орлова Н. А., Рацино Е. Б., Соколов Л. Б. // Там же. 1981. Т. 17. С. 736.
217. Порфириева Ю. И., Конотопов В. А., Петров А. А. // Там же. 1969. Т. 5. С. 1914.
218. Brooke G. M., Quasem Md. A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. Р. 429.
219. Газиева Н. И., Абрамова Л. В., Щекотихин А. И., Гинсбург В. А. // Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 1198.
220. Shen Y.-C., Zheng J.-H., Huang Y-Z. // J. Fluorine Chem. 1987. V. 36. Р. 471.
221. Петров М. Л., Турбанова Е. С., Кузьмина Н. Я. и др. // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 2662.
222. Степанова Н. П., Кузьмина Н. Я., Турбанова Е. С., Петров М. Л. // Там же. 1986. Т. 22. С. 1857.
223. Щекотихин А. И., Благовещенский В. С., Денисов О. К. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1968. Т. 13. С. 358.
224. Krespan C. G. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. Р. 42.
225. Чечулин П. И., Филикова В. И., Пашкевич К. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 205.
226. Gallucci J., Le Blanc M., Riess J. G. // J. Chem. Res. 1978. Р. 430.
227. Le Blanc M., Santini G., Gallucci J., Riess J. G. // Tetrahedron. 1977. V. 33. Р. 1453.
228. Cullen W. R., Dawson D. S., Stylian G. E. // Canad. J. Chem. 1965. V. 43. Р. 3392.
229. Davidson J. L., Murray J. E. P., Preston P. N. // J. Chem. Res. Synop. 1981. Р. 126; С. А. 1981. V. 95. 115331 н.
230. Stogryn E. L., Brois S. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. Р. 6V5.
231. Banks R. E., Harrison A. C., Haszeldine R. N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. D. 1966. Р. 338.
232. Ключинский С. А., Завгородний В. С., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 1190.
233. Bohlmann F. // Chem. Ber. 1965. В. 98. С. 1736.
234. Степанова Н. П., Орлова Н. А., Турбанова Е. С., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 439.
235. Fabron J., Pastor E., Cambon A. // J. Fluorine Chem. 1987. V. 37. Р. 371.
236. Hampel B. C. // Ibid. 1990. V. 48. Р. 123.
237. Callucci J., Le Blanco M., Riess J. G. // Ibid. 1980. V. 15. Р. 333.
238. Хазипов Р. Х., Салищев Н. Н., Орлова Н. А. и др. // А. с. 1465422. СССР; Б. И. 1989. № 10. С. 4.

239. Blazejewski J. C., Cantacuzene D. // Tetrahedron Lett. 1973. P. 4241.
 240. Chambers R. D., Musgrave W. K. R., Partington S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 1050.
 241. Flowers W. T., Haszeldine R. N., Marshall P. G. // Ibid. 1970. P. 371.
 242. Chambers R. D., Jones C. G. P. // J. Fluorine Chem. 1981. V. 17. P. 581.
 243. Miller W. T., Hummel R., Pelosi L. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 6850.
 244. Chambers R. D., Parington S., Speigh D. E. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 2673.
 245. Делагина Н. И., Дяткин Б. Л., Куняинц И. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1666.
 246. Howarth D. E., Sherwood A. G. // Canad. J. Chem. 1973. V. 51. P. 1655.
 247. Dickson R. S., Kirsch H. P. // Austral. J. Chem. 1972. V. 25. P. 1815.
 248. Davidson J. L., Sarp D. W. A. // J. Fluorine Chem. 1976. V. 7. P. 145.
 249. Brown H. C., Gewanter H. L., White D. M. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 634. 2071.
 250. Harris J. F., Harder R. J., Sausen G. N. // Ibid. 1960. V. 25. P. 6. 633.
 251. Rubner M., Deits W. // J. Polym Sci. Polym Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 2043.
 252. Pelosi L. F., Miller W. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4311.
 253. Kobayashi Y., Kumadaki I., Ohsawa A. et al. // Tetrahedron Lett. 1975. P. 3001. 1976. P. 2703.
 254. Часер М. Г., Родионов Ю. М., Черкашин М. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. С. 1122.
 255. Chauer M. G., Rodionov Yu., Cherkashin M. I. // J. Macromol. Sci. 1977. V. A11. P. 1113.
 256. Пат. 4347376. США; 4618734 США.
 257. Tokura Y., Koda T., Itsubo A. et al. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 99.
 258. Heflin J. R., Wong K'Y., Zamani-Khammire O., Garito A. F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 160. P. 37.
 259. Krespan C. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3432.
 260. Козаев Г. Н. // Вестн. МГУ. Химия. 1976. Т. 17. Г. 555.
 261. Leedham K., Haszeldine R. N. // J. Chem. Soc. 1954. P. 1634.
 262. Fields R., Haszeldine R. N., Kumadaki J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. P. 2211.
 263. Bostbury P. W. L., Fields R., Haszeldine R. N. // Ibid. 1978. P. 422.
 264. Soueni A. E., Tedder J. M., Walton J. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 89.
 265. Jeanneaux F., Santini G., Le Blanc M. et al. // Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 4197.
 266. Haszeldine R. N. // J. Chem. Soc. 1953. P. 922.
 267. Chen L. F., Mohtasham J., Gard G. L. // J. Fluorine Chem. 1989. V. 43. P. 329.
 268. Haszeldine R. N., Pool C. B., Tipping A. E. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 2293.
 269. Frear J., Tipping A. E. // J. Chem. Soc. C. 1969. P. 1963.
 270. Banks R. E., Haszeldine R. N., Myerscough T. // Ibid. 1971. P. 1951.
 271. Logothetis A. L., Sausen G. N. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2261.
 272. Пат. 61133211 Япония // C. A. 1987. V. 107, 155395j.
 273. Hsu D. S. Y., Colcord L. J., Lin M. C. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 121.
 274. Chambers R. D., Jones C. G. P., Silvester M. J. // Fluorine Chem. 1986. V. 32. P. 309.
 275. Krespan C. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3434.
 276. Roodselar A., Safarik I., Strausz O. P., Gunning H. E. // Ibid. 1978. V. 100. P. 4068.
 277. Stacey R. W., Harris J. F. // Ibid. 1963. V. 85. P. 963; Пат. 3086058 США.
 278. Sharp D. W. A., Miguel H. T. // Isr. J. Chem. 1978. V. 17. P. 144.
 279. Toy M. S., Stringham R. S. // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. 1983. V. 22. P. 8.
 280. Dunn P. J., Rees C. W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1987. P. 1579.
 281. Chauvin A., Greiner J., Pastor R., Cambon A. // J. Fluorine Chem. 1985. V. 27. P. 385.
 282. Fields R., Haszeldine R. N., Hubbard A. F. // J. Chem. Soc. C. 1971. P. 3838.
 283. Colcord L. J., Lin M. C. // J. Photochem. 1978. V. 8. P. 337.
 284. Mahler W. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 4600.
 285. Birchall J. M., Burger K., Haszeldine R. N., Nona S. N. // J. Fluorine Chem. 1980. V. 16. P. 555.
 286. Mahler W. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2306.
 287. Sauer J. C., Sausen G. N. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. P. 2730.
 288. Chia H.-A., Kirk B. E., Taylor D. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 1209.
 289. Kirk B. E., Taylor D. R. // Ibid. 1974. P. 1844.
 290. Lee Ch. B., Newman R. J., Taylor D. R. // Ibid. 1978. P. 1161.
 291. Исакова Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982. 143 с.

292. *Froissard J., Greiner J., Pastor R., Cambon A.* // *J. Fluorine Chem.* 1984. V. 26. P. 47.
293. *Tajammal S., Tipping A. E.* // *Ibid.* 1990. V. 47. P. 45.
294. *Atherton J. H., Fields R.* // *J. Chem. Soc. C.* 1968. P. 1507.
295. *Blackwell G. B., Haszeldine R. N., Taylor D. R.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1983. P. 1.
296. *Martin M., Regitz M.* // *Ann. Chem.* 1974. S. 1702.
297. *Dürr H., Sergio R.* // *Tetrahedron Lett.* 1972. P. 3479.
298. *Dürr H., Sergio R., Gambler W.* // *Angew Chem. Int. Ed. Eng.* 1972. V. II. P. 224.
299. *Huisgen R., Szeimies G., Möbius L.* // *Chem. Ber.* 1967. B. 100. S. 2494.
300. Степанова Н. П., Орлова Н. А., Галишев В. А. и др. // Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 979.
301. Степанова Н. П., Галишев В. А., Турбанова Е. С. и др. // Там же. 1989. Т. 25. С. 1613.
302. *Blackwell G. B., Haszeldine R. N., Taylor D. R.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1982. P. 2207.
303. *Турбанова Е. С., Степанова Н. П., Лебедев В. Б. и др.* // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 224.
304. *Турбанова Е. С., Степанова Н. П., Сахаров В. Н. и др.* // Там же. 1983. Т. 19. С. 223.
305. *Dondoni A., Barbaro G.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1974. P. 1591.
306. *Shen Y., Zheng J., Huang Y.* // *Synthesis.* 1985. P. 970.
307. *Kobayashi Y., Kumadaki I., Fujino S.* // *Heterocycles.* 1977. V. 7. P. 871.
308. *Турбанова Е. С., Галишев В. А., Орлова Н. А. и др.* // Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений. Тез. докл. Ташкент, 1982. С. 189.
309. Тамм Л. А., Чистоклетов В. Н., Турбанова Е. С., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1468.
310. *Banks R. E., Hitchin S. M.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1982. P. 159.
311. *Burger K., Schickaneder H., Zettl C., Dengler O.* // *Ann. Chem.* 1982. S. 1730.
312. *Banks R. E., Mohialdin S. N.* // *J. Fluorine Chem.* 1986. V. 34. P. 275.
313. *Banks R. E., Mohialdin S. N.* // *Ibid.* 1988. V. 38. P. 289.
314. *Kobayashi Y., Kumadaki I., Yoshida T.* // *Heterocycles.* 1977. V. 8. P. 387.
315. *Fayn J., Nezis A., Cambon A.* // *J. Fluorine Chem.* 1987. V. 36. P. 479.
316. *Hartzler H. D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 4379.
317. *Hartzler H. D.* Пат. 3758503 США // С.А. 1973. V. 79, 115554; Пат. 3784281 США // С.А. 1974. V. 80, 70796; Пат. 3876662 США.
318. *Krespan C. G.* // *J. Org. Chem.* 1968. V. 33. P. 1850.
319. *Ding W., Zhang P., Cao W.* // *Tetrahedron Lett.* 1987. V. 28. P. 81.
320. *Ding W., Pu J., Zhang P.* // *Youji Huaxue.* 1987. V. 6. P. 435; С. А. 1988. V. 109, 1904956.
321. *Ding W., Pu J., Zhang P.* // *Huaxue Xuebao.* 1987. V. 45. P. 47; С. А. 1988. V. 108. 55471 h.
322. *Anderson L. P., Feast W. J., Musgrave W. K. R.* // *J. Chem. Soc. C.* 1969. P. 211.
323. *Feast W. J., Musgrave W. K. R., Weston R. G.* // *Ibid.* 1971. P. 1547.
324. *Putham R. E., Harder R. J., Castle J. E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. V. 83. P. 391.
325. *Kostermans G. B. M., De Wolf W. H., Bickelhaupt F.* // *Tetrahedron.* 1987. V. 43. P. 2955.
326. *Bursics A. R. L., Bursics-Sekeres E., Murray M., Stone F. G. A.* // *J. Fluorine Chem.* 1976. V. 7. P. 619.
327. Пат. 5821628 Япония // С.А. 1983. V. 98, 215227 p.
328. *Miller R. D., Kaurmann D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 8541.
329. *Miller R. D., Kaurmann D.* // *J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1978. P. 496.
330. *Prinzbach H., Fritz H., Hagemann H., Hunkler D.* // *Chem. Ber.* 1974. B. 107. S. 1971.
331. *Hopf H., Lenich F. Th.* // *Ibid.* 1974. B. 107. S. 1891.
332. *Weis C. D.* // *J. Org. Chem.* 1962. V. 27. P. 3693.
333. *Wong H. N. C., Xing Y., Zhou Y. et al.* // *Synthesis.* 1984. P. 787.
334. *Blazejewski J. C., Cantacuzene D., Wakselman C.* // *Tetrahedron Lett.* 1975. P. 363.
335. *Kaesler R. W., Le Coff E.* // *J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 4779.
336. Капран Н. А., Лукманов В. П., Якупольский Л. М., Черкасов В. М. // Химия гетероциклических соединений. 1977. С. 122.
337. Кошелев В. М., Чехлов А. Н., Васильев Н. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 744.
338. Чехлов А. Н., Кошелев В. М., Васильев Н. В. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 1421.
339. *Barton T. J., Witiaik J. L., McIntosh C. L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 6229.
340. *Barton T. J., Banasiak D. S.* // *J. Organometal. Chem.* 1978. V. 157. P. 255.
341. *Barton T. J., Kline E. A., Garvey P. M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 3078.

342. Liu R. S. H., Krespan C. G. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 1271.
343. Krespan C. G., McKusick B. C., Cairns T. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3428.
344. Noble K.-L., Hopf H., Jones M., Jr., Kammla S. L. // Angew. Chem. Int. Ed. 1978. V. 17. P. 602.
345. Welsh K. M., Rich J. D., West R., Michl J. // J. Organometall. Chem. 1987. V. 325. P. 105.
346. Markl G., Lieb F. // Angew. Chem. 1968. B. 80. S. 702.
347. Ashe A. J., Gordon M. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7596.
348. Kobayashi Y., Kumadaki I., Ohsawa A., Hamana H. // Tetrahedron Lett. 1976. P. 3715.
349. Yamashita A., Yonenitsu O., Hirao K. // J. Fluorine Chem. 1987. V. 36. P. 293.
350. Kuwabara H., Murakami A., Fukunishi K. et al. // Ibid. 1989. V. 42. P. 105.
351. Collet H., Calas P., Commeiyrad A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1152.
352. Mague J. T. // J. Organometal. Chem. 1988. V. 354. P. 215.
353. Davidson J. L. // Reaction of Coordinated Ligands / Ed. P. S. Braterman. N. Y. Plenum Press, 1986. P. 825.
354. Мейтис П. М. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. С. 403.
355. Nicholas K. M. // Accounts Chem. Research. 1987. V. 20. P. 209.
356. Денисов В. Р. // Металлоорган. химия. 1989. Т. 2. С. 955.
357. Турбанова Е. С., Денисов В. Р., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 2447.
358. Турбанова Е. С., Бобровников М. Н., Денисов В. Р., Петров А. А. // Там же. 1989. Т. 25. С. 209.
359. Петров А. А., Бобровников М. Н., Турбанова Е. С. // VI Всесоюз. конф. по химии фторогранических соединений. Тез. докл. Новосибирск, 1990. С. 232, 233.
360. Бобровников М. Н., Турбанова Е. С., Петров А. А. // Журн. орган. химии. 1990. Т. 26. С. 212.
361. Бобровников М. Н., Турбанова Е. С., Петров А. А. // Там же. 1990. Т. 26. С. 676.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета