

Новые аспекты применения перфторалкилгалогенидов в синтезе фторсодержащих органических соединений

Г.Г.Фурии

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9, факс (383) 234–4752

Рассмотрены подходы к активации перфторалкилгалогенидов, используемых в качестве полупродуктов в синтезе частично фторированных соединений. Описаны условия проведения реакций органических соединений с перфторалкилиодидами в присутствии восстановителей ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$), металлов и их солей, окислительно-восстановительных систем ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Bu^tOOH , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, H_2O_2 – FeSO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) и комплексов переходных металлов. Обсуждены реакции генерации перфторалкильных радикалов, протекающие по механизму одноэлектронного переноса. Рассмотрены примеры введения перфторалкильных групп в ароматические и ненасыщенные органические соединения, а также примеры функционализации перфторалкилиодидов, в частности, их превращение в перфторалкансульфиновые и перфторалканкарбоновые кислоты и альдегиды.

Библиография — 442 ссылки.

Оглавление

I. Введение	538
II. Использование перфторалкилгалогенидов в синтезе частично фторированных соединений	539
III. Реакции перфторалкилгалогенидов с органическими субстратами, протекающие по механизму одноэлектронного переноса	543
IV. Заключение	565

I. Введение

Введение атомов фтора в молекулы органических соединений не только изменяет их физические и химические свойства, но и позволяет разрабатывать новые синтетические методы построения связей C–C и циклических систем, порой необычных для органической химии.^{1–6}

Частично фторированные органические соединения, особенно содержащие перфторалкильные группы, находят все более широкое применение в синтезе новых материалов, при создании препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения и в различных областях техники.^{7–24} Это в значительной степени стимулирует разработку новых и развитие уже существующих методов введения полифторированных фрагментов в органические субстраты. Интерес к изучению возможности прямого введения таких фрагментов в органические молекулы обусловлен не только разнообразием областей применения фторсодержащих соединений, но и уникальными физическими и биологическими свойствами, придаваемыми веществам фтором, поскольку известно, что региоселективная замена атома водорода в ароматической

или гетероциклической системе перфторалкильной группой может сильно влиять на их свойства.

Введение перфторалкильных групп, в первую очередь CF_3 , в молекулы органических соединений основывается на химических превращениях трех типов: с участием электрофильных (см., например, работы^{2, 25, 26}), нуклеофильных²⁷ и радикальных^{28–30} частиц. Так, благодаря доступности перфторалкилиодидов и возможности синтеза на их основе металлоорганических соединений, были разработаны методы генерации перфторалкильных радикалов и исследованы реакции с их участием.^{28–30}

Одним из наиболее важных методов введения перфторалкильных групп в молекулы органических субстратов является реакция присоединения перфторалкилгалогенидов к алкенам и алкинам. Для генерирования перфторалкильных радикалов традиционно используют фотохимическое,^{31–41} термическое⁴² или электролитическое^{43, 44} воздействие:

1) фотолиз или термолиз перфторалкилгалогенидов, перфторалкансульфохлоридов, а также металлоорганических соединений, содержащих перфторалкильные заместители;^{45–50}

2) разложение полифторированных ацилпероксидов общей формулы $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO})_2$ ^{51–64} и электролиз перфторалканкарбоновых кислот.^{65–69}

Указанные методы были успешно использованы при перфторалкилировании олефинов, ароматических, природных и гетероциклических соединений. Их достоинства и недостатки описаны достаточно подробно.^{45, 65–68} Основными недостатками являются трудность реализации в промышленных масштабах, низкая селективность и небольшие выходы целевых продуктов. Кроме того, для получения исходных строительных блоков, как правило токсичных и дорогостоящих, требуются специальные условия.¹⁹ В связи с

Г.Г.Фурии. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник НИОХ СО РАН. Телефон: (383) 234–4747, e-mail: furin@nioch.nsc.ru, root@orchem.nsk.su
Область научных интересов: химия ароматических соединений, фторсодержащие элементоорганические соединения, физическая органическая химия, электронная структура органических соединений.

перечисленными выше сложностями возникла необходимость в развитии эффективной методологии введения перфторалкильных групп[†] в молекулы органических соединений. Основное внимание уделялось их прямому введению посредством генерации перфторалкильных радикалов *in situ*. При этом необходимо было найти простые, доступные и недорогие реагенты, а также упростить процедуру прямого введения перфторалкильных групп в молекулу.

В результате были найдены новые пути генерирования перфторалкильных радикалов, развита методика их генерации из перфторалкилгалогенидов в процессах, протекающих по механизму одноэлектронного переноса. К настоящему времени известны различные инициаторы таких процессов. Простота проведения и эффективность реакции перфторалкилирования, а также доступность реагентов позволяют считать эту реакцию весьма перспективной для синтеза различных фторорганических соединений. В настоящем обзоре рассмотрены накопленные в литературе данные по реакциям перфторалкилирования и проанализированы ключевые моменты методологии введения перфторалкильных групп в молекулы органических соединений.

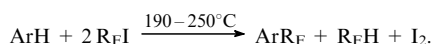
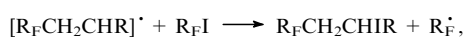
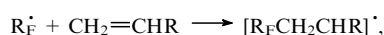
II. Использование перфторалкилгалогенидов в синтезе частично фторированных соединений

В последние годы перфторалкилиодидам и -бромидам уделяется большое внимание вследствие их доступности, высокой активности и возможности использования их в реакциях (в том числе и новых) перфторалкилирования.

Эти реакции могут быть инициированы различными способами: термически,^{42, 71–74} электрохимически,^{43, 44} фотолитически,^{31–41, 75, 76} под действием инициаторов свободных радикалов, таких как пероксид водорода,⁷⁷ α, α -азобис(диметилвалеронитрил),^{78–80} α, α -азобис(циклогексанкарбонитрил),⁸¹ α, α -азобис(изобутиронитрил) (AIBN).^{79–85} Подбирая подходящие условия (растворитель, температуру и продолжительность реакции), можно проводить перфторалкилирование разнообразных органических соединений.

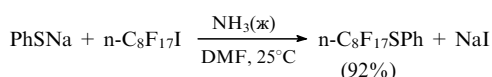
Реакции идут с разрывом связей C—I и C—Br, а не C—F из-за большей прочности последней. В определенных условиях перфторалкилгалогениды выступают в роли радикальных реагентов, перфторалкилирующих ненасыщенные органические соединения. Это было неоднократно использовано в химии фторорганических соединений.^{36, 86–93}

В качестве источников перфторалкильных радикалов широко применяют перфторалкилиодиды (R_FI). Описано их свободнорадикальное присоединение к алкенам⁴⁶ и к ароматическим углеводородам при термоллизе, например:



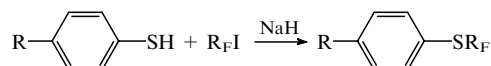
1. Реакции перфторалкилиодилов с органическими субстратами в присутствии нуклеофильных агентов

Эта методология была впервые реализована^{94–102} на примере реакций тиолов и тиофенолов с перфторалкилиодидами в среде жидкого аммиака при УФ-облучении. Соответствующие арил(перфторалкил)сульфиды были выделены с высокими выходами.



Аналогично удалось осуществить реакцию с перфторалкилбромидами и диiodперфторалканами, распространить ее на производные селена, теллура и вовлечь в нее соединения других классов.^{103–108}

В дальнейшем было показано, что реакции перфторалкилиодилов с триалкиламмониевыми и натриевыми солями тиофенолов (табл. 1)¹⁰² или бензотиазол-2-тиолятом натрия^{108, 109} не всегда требуют УФ-облучения; они протекают при комнатной температуре в биполярных апротонных растворителях и характеризуются высокими выходами.

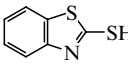


R	R _F	Выход, %	R	R _F	Выход, %
H	C ₄ F ₉	66	NO ₂	C ₆ F ₁₃	93
Me	C ₄ F ₉	77	NO ₂	C ₈ F ₁₇	93
OH	C ₄ F ₉	30	NO ₂	C ₄ F ₉ (CH ₂) ₂	90
Cl	C ₄ F ₉	83	NO ₂	C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₂	68
NO ₂	C ₄ F ₉	99			

Удобными реагентами являются и тиофеноляты щелочных металлов, но реакции замещения в данном случае идут только при облучении.^{110–112} В качестве инициатора может быть использован нитробензол. Например, взаимодействие перфторгексилбромида с калиевыми солями производных тиофенола в присутствии нитробензола в ДМФА приводит к арил(перфторгексил)сульфидам.¹¹³

Таблица 1. Реакции перфторалкилиодилов с триэтиламмониевыми солями тиофенолов.¹⁰²

$$ArS^- + NH_4Et_3 + R_FI \xrightarrow{Et_3N} ArSR_F + ArSSAr$$

Ar	Условия реакции			Выход продуктов, %		
	растворитель	T, °C	t, ч	A	B	другие продукты
Ph	DMF	19–20	2	83	3	—
4-MeO ₂ CNHC ₆ H ₄	DMF	0–5	3	17	12	30
	DMF	0–22	5	30	7	54
	MeCN	21–22	0.5	98	Следы	—
		21–22	2	82	2	—
2-NH ₂ C ₆ H ₄	THF	21–22	1.5	64	10	—
	HMPA ^a	21–22	3	75	3	—
	MeCN	21–30	0.5	84	—	—
4-MeOC ₆ H ₄	DMF	23–24	1.5	66	7	—
	MeCN	22–40	2	88	6	—
4-ClC ₆ H ₄	DMF	22	2	72	3	—
	MeCN	21–22	4	40	12	9
4-HO ₂ CC ₆ H ₄	DMF	22–30	0.5	72	Следы	Следы
4-MeO ₂ CC ₆ H ₄	DMF	20	3	39	13	—
4-NO ₂ C ₆ H ₄	DMF	50–55	5	Следы	6	80
	DMF	20–22	48	Следы	Следы	87
	DMF	20–22	120	58.8	»	20
	DMF	20–22	24	72.2	3.8	—

^a HMPA — гексаметилфосфорамид.

[†] Авторы работы⁷⁰ отмечали электрофильный характер перфторалкильного радикала.

$\text{ArSK} + \text{R}_\text{F}\text{Br} \xrightarrow{\text{PhNO}_2} \text{ArSR}_\text{F}$					
Ar	R _F	Выход, %	Ar	R _F	Выход, %
Ph	C ₂ F ₅	33	4-MeOC ₆ H ₄	CF ₃	83
Ph	n-C ₆ F ₁₃	72	3-MeOC ₆ H ₄	CF ₃	40
4-MeC ₆ H ₄	CF ₃	75	3-NH ₂ C ₆ H ₄	CF ₃	23
4-MeC ₆ H ₄	n-C ₆ F ₁₃	77	4-ClC ₆ H ₄	CF ₃	34
Ph	CF ₃	45	4-CF ₃ C ₆ H ₄	CF ₃	13

При взаимодействии CF₃(CF₂)₉I с натриевой солью 4-фтортиофенола в ДМФА при 30–45°C образуется 4-FC₆H₄S(CF₂)₉CF₃ (выход 94%).¹¹⁴ В то же время анионы тиофенола,^{115, 116} селенофенола^{117–119} и теллурифенола,^{120, 121} будучи сильными нуклеофилами, инициируют генерацию соответствующих перфторалкильных радикалов из перфторалкилиодидов, введенных в реакции с олефинами. Таким способом осуществлено эффективное перфторалкилселенирование (табл. 2)^{117–119} и перфторалкилтеллурирование (табл. 3)^{120, 121} ряда олефинов.

В системах PhSeNa–R_FX и PhTeNa–R_FI перфторалкильные радикалы образуются из перфторалкилгалогенидов при комнатной температуре. Это свойство использовано для развития нового подхода к генерации перфторалкильных радикалов при низких температурах.

Выход перфторалкилфенилсульфидов (R_FSPh) зависит от длины алкильной цепи. В случае C_nF_{2n+1}I, где n = 4, 6 и 8, выходы равны 78, 84 и 86% соответственно. Перфторалкильные радикалы присоединяются по кратной связи региоселективно.¹

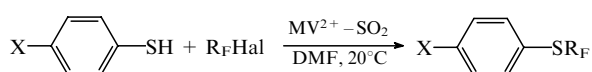
Метод синтеза арил(перфторалкил)сульфидов из перфторалкилгалогенидов и тиофенолов предложили авторы работы¹⁰⁵, которые в качестве переносчиков электронов использовали системы MV²⁺–SO₂ (MV²⁺ — метилвиологен, соль N,N'-диметил-4,4'-бипиридиния) и I₂–SO₂.

Таблица 2. Перфторалкилселенирование олефинов.^{117–119}

$\text{R}^1\text{CH=CH}\text{R}^2 \xrightarrow{\text{PhSeNa}-\text{R}_\text{F}\text{X}} \text{R}^1\text{CH(PhSe)CH(R}_\text{F})\text{R}^2 + \text{R}_\text{F}\text{SePh} + (\text{PhSe})_2$					
Алкен	R _F X	Выход, %			
		A	R _F SePh	(PhSe) ₂	
	C ₈ F ₁₇ I	63	25	15	
	C ₆ F ₁₃ I	55	20	19	
	C ₈ F ₁₇ I	59	19	21	
	C ₆ F ₁₃ I	57	17	13	
	CF ₃ Br	26	34	31	
	C ₈ F ₁₇ I	86	7	Следы	
	C ₆ F ₁₃ I	84	6	»	
	CF ₃ Br	38	32	20	
	C ₈ F ₁₇ I	66	Следы	30	
	C ₈ F ₁₇ I	15	60	17	
	C ₈ F ₁₇ I	39	42	9	

Таблица 3. Перфторалкилтеллурирование олефинов.^{120, 121}

$\text{Alkene} \xrightarrow{\text{PhTeNa}-\text{R}_\text{F}\text{X}} \text{R-TePh(R}_\text{F})$			
Алкен	Выход продукта при разных R _F X, %		
	CF ₃ Br	C ₄ F ₉ I	C ₈ F ₁₇ I
	57	81	59
	44	58	39
CH ₂ =CH ₂	44	63	47
	30	64	54



R_F = CF₃, Hal = I: X = H (91.2%), NHCO₂Me (88.5%), Cl (53%), NO₂ (9.2%);¹⁰⁴

R_F = CF₃, Hal = Br: X = H (74%), Me (41%);¹⁰⁵

R_F = CFCl₂CF₂, Hal = Cl, X = H (34%);¹⁰⁵

R_F = CF₃, Hal = Br: X = NHCO₂Me (94%), H (78%), Br (64%), Cl (60%), NO₂ (24%) (реакция с тиофенолами).¹⁰⁷

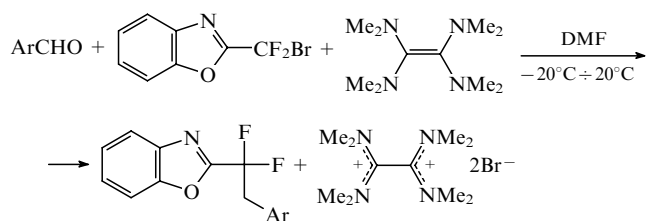
Данная реакция была подробно изучена методами спектрофотометрии и циклической вольтамперометрии.¹⁰⁵ Получены убедительные доказательства промежуточного образования радикала •CF₃. Исследование кинетики реакции показало, что она имеет второй порядок по реагентам: $v = k_2[\text{ArSH}][\text{MV}^{2+}2\text{I}^-]$. Для PhSH при 30°C найдено значение $k_2 = 4.6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, для 4-MeC₆H₄SH — $k_2 = 7.1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

При добавлении в систему SO₂ реакцию ведет анион-радикал SO₂^{•-}, генерируемый из SO₂ под действием катион-радикала MV²⁺, который в свою очередь возникает при действии ArS⁻ на MV²⁺. В результате превращения промежуточного анион-радикала [CF₃SPh]^{•-} при действии MV²⁺ образуются продукт реакции и MV²⁺.

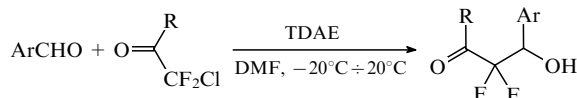
Отметим, что SO₂ служит эффективным переносчиком электрона при электрохимическом трифторметилировании тиофенолов на катоде трифторметилбромидом.^{106, 107}

Тетракис(диметиламино)этилен (TDAE) оказался эффективным восстановителем, инициирующим разрыв связей C–I и C–Br в реакциях с ненасыщенными соединениями. Так, TDAE формирует комплекс, например с CF₃I, который в полярном растворителе может действовать как нуклеофильный трифторметилирующий агент. Потенциал ионизации TDAE равен 6.13 эВ,¹²² и по своей активности он близок к цинку, являющемуся активным восстановителем (стандартный электродный потенциал цинка $E^\circ = -0.763 \text{ В}$). Известно, что TDAE — очень сильный донор электронов, его энергия ионизации (591 кДж·моль⁻¹) ниже, чем у цинка (906 кДж·моль⁻¹), и приближается к соответствующей величине для лития (521 кДж·моль⁻¹). Электрохимическое окисление TDAE в ацетонитриле происходит в две обратимые одноэлектронные стадии и приводит к [TDAE]^{•+} и [TDAE]²⁺ ($E^\circ = -0.78$ и -0.61 В соответственно).¹²³

Позднее рассматриваемая методология была применена при синтезе N-трифторметилдипираминов взаимодействием CF₂Br₂ с TDAE в присутствии вторичного амина¹²⁴ и при проведении реакций 2-(бромдифторметил)бензооксазола¹²⁵ и дифторхлорметилкетон с некоторыми ароматическими альдегидами в присутствии TDAE.¹²⁶



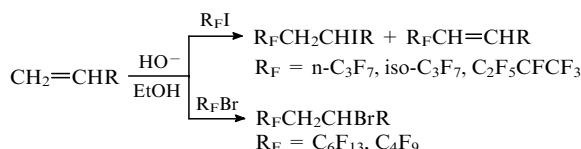
Ar	Ph	4-FC ₆ H ₄	4-PhC ₆ H ₄	4-CF ₃ C ₆ H ₄	4-CNC ₆ H ₄
Выход, %	62	67	45	63	61



R	Ph					
Ar	Ph	Ph	Ph	4-CF ₃ C ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	
Выход, %	55	45	55	58	55	57

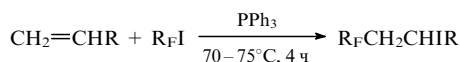
Из дифторхлорметилкетона генерируется дифторацетильный анион, который реагирует с ароматическими альдегидами с образованием соответствующих спиртов, содержащих в α -положении фрагмент CF₂.¹²⁶

В присутствии алколюлятов перфторалкилиодиды и -бромиды взаимодействуют с алкенами, давая продукты присоединения.^{127–131} Это свидетельствует о том, что алколюляты являются восстановительными реагентами, а не расщепляют перфторалкилгалогениды по галоформному пути, подобно тому, как они ведут себя в реакции Канниццаро с альдегидами.



R = n-C₅H₁₁, CH₂OH.

В качестве активаторов реакции перфторалкилиодидов с олефинами можно использовать различные фосфины (PPh₃, PBu₃ⁿ, P(NEt₂)₃, P(OEt₃)₃).^{132–145}



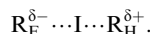
R = n-C₄H₉, n-C₆H₁₃.

R _F	Выход, %	R _F	Выход, %
C ₆ F ₁₃	79	C ₈ F ₁₇	72
Cl(CF ₂) ₄	81	FSO ₂ (CF ₂) ₂ O(CF ₂) ₂	28
Cl(CF ₂) ₆	83	FSO ₂ (CF ₂) ₂ O(CF ₂) ₈	87

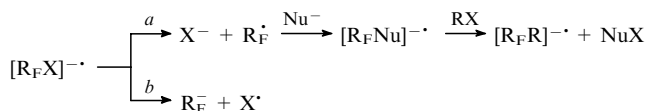
В присутствии P(NEt₂)₃ перфторалкилиодиды R(CF₂)_nI (R = CF₃, n = 4–7) реагируют с алкенами¹⁴⁰ или хлорангидридами производных бензойной кислоты,¹⁴¹ образуя продукты присоединения по кратной связи и соответствующие кетоны (выходы 32–43%). Для этих целей также эффективна система гексаметилдисилоксан–метилат натрия в ТГФ.¹⁴²

Реакция перфторалкилиодидов с нуклеофилами проявляет черты S_{RN}1-процесса.^{44, 146} Она гладко протекает в относительно мягких условиях. Стереохимия реакции перфторалкилиодидов с алкенами указывает на начальную атаку на олефин именно перфторалкильного радикала. Ини-

цирование, вероятно, и представляет собой перенос электрона от нуклеофила на перфторалкилиодид, в результате чего генерируется анион-радикал [R_FI]^{-•}.^{147, 148} Процесс является экзотермичным. Образующийся анион-радикал должен быстро разложиться на перфторалкильный радикал и иодид-ион. Эффективность свободнорадикального роста цепи в реакции с алкенами обеспечивается при условии, что реакция разложения анион-радикала [R_FI]^{-•} является достаточно быстрой, чему, вероятно, должен благоприятствовать полярный эффект в перемещении иода:



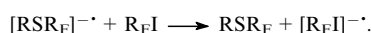
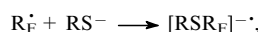
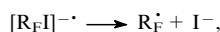
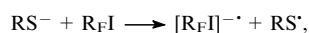
Анион-радикал [CF₃I]^{-•} был зафиксирован в виде устойчивой частицы в твердом состоянии при 77 К. При 100 К он разлагается на трифторметильный радикал и иодид-ион.^{149–155} Реакция перфторалкильного радикала с анионным субстратом приводит к анион-радикалу, который далее взаимодействует с перфторалкилиодидом, снова давая [R_FI]^{-•}. Реализуется механизм S_{RN}1.^{152–155} Более детально подобные процессы описаны в работах^{116, 156–160}. Дальнейшие превращения анион-радикала [R_FX]^{-•} могут идти в двух направлениях (a и b), которые определяются энергетическими факторами.



Nu — нуклеофил.

Показано,⁴⁷ что в полярных растворителях анион-радикалы [R_FI]^{-•} не генерируются, а образуются только фрагменты R_F[•] и I⁻. В связи с этим возникает вопрос о путях образования радикала R_F[•]. Возможно, в растворителях типа гексаметилфосфорамида (HMPA) и ДМФА в формировании комплексов донорно-акцепторного типа с перфторалкилиодидом участвуют лишь связи C—I, что создает условия для проявления электрофильных свойств R_FI. Вероятно, поэтому лимитирующей стадией является последняя реакция — переход анион-радикального центра на R_FI с последующей генерацией радикала R_F[•].

Возможность образования радикалов из перфторалкилгалогенидов и протекания процессов по механизму S_{RN}1 — одна из наиболее важных особенностей реакций с передачей электронов в органической химии.¹⁶¹ Для перфторалкилгалогенидов очень благоприятен механизм S_{RN}1, потому что они обладают низкой активностью в нуклеофильных реакциях типа S_N1 и S_N2. Процессы с участием перфторалкилгалогенидов, протекающие по механизму S_{RN}1, начали активно изучать в 1970-е годы.^{162–170}



В газовой фазе получены⁸⁹ следующие значения энергии (E) образования радикалов:

Радикал	E, эВ	Радикал	E, эВ
ĊF ₃	2.10	F [•]	3.39
CF ₃ ĊF ₂	2.10	Cl [•]	3.61
(CF ₃) ₂ ĊF	2.65	Br [•]	3.37
(CF ₃) ₃ C [•]	3.40	I [•]	3.06

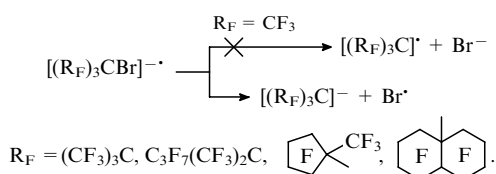
Поэтому путь a превращения анион-радикалов следует ожидать для соединений CF₃X, C₂F₅X, (CF₃)₂CFX (только не с X = I), а путь b — для (CF₃)₃CX (при всех X) и объемных R. В растворе на направление реакции влияет свободная энергия

(ΔG) сольватации анионов. Например, в воде она имеет следующие значения:

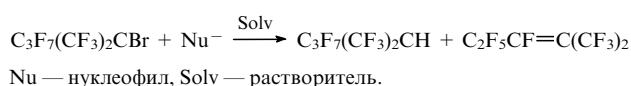
Анион	ΔG , кДж·моль ⁻¹	Анион	ΔG , кДж·моль ⁻¹
F ⁻	-472	I ⁻	-283
Cl ⁻	-347	R _F ⁻	-200
Br ⁻	-321		

В этом случае путь *a* предпочтителен для всех R_FX (исключая, возможно, (CF₃)₃CCl), а также, вероятно, для (CF₃)₂CFI.

Перенос электрона от заряженного нуклеофила на Bu¹Br приводит к формированию пары радикал–анион-радикал, дальнейшие превращения которой отличаются от наблюдаемых для аналогичной пары в случае R_FBr. Она разлагается по пути *b* с образованием анион-радикала [R_FX]^{-•}. Квантово-химические расчеты методом AM1 показали, что из-за более высокой электроотрицательности третичной группы перфторалкильного радикала образуется соответствующий анион-радикал, который далее дает третичный перфторалкилкарб-анион (CF₃)₃C⁻ и радикал Br[•] (см.^{146, 165}). Энтальпия образования такого аниона и радикала Br[•] (ΔH_1) составляет 17.6 ккал·моль⁻¹, тогда как энтальпия образования третичного перфторалкильного радикала и бромид-иона (ΔH_2) намного выше — 57.9 ккал·моль⁻¹ (см.¹⁶⁶).



Протекание реакции через анион было подтверждено экспериментально.¹⁶⁶ Взаимодействие (R_F)₃CBr с такими нуклеофилами, как Na₂S, NaSH, KSCN, KCN, R₄NX (X = Cl, Br, I), в органическом растворителе (MeCN, DMF, CH₂Cl₂, EtOAc) приводит к количественному образованию смесей (R_F)₃CH и перфторолефина, что можно объяснить реакцией перфторалкилгалогенида с протоном системы и стабилизацией перфторалкилкарбаниона за счет элиминирования аниона фтора из фрагмента CF₂, находящегося в α-положении.



Перенос электрона от восстановителя к перфторалкилгалогениду с образованием соответствующих анион-радикалов довольно эффективен, поскольку свободные σ*-орбитали связей C—Hal (Hal = Cl, Br, I) располагаются достаточно низко на энергетической шкале. Для активной генерации таких анион-радикалов необходимо использовать восстановитель, стандартный потенциал восстановления (E_{red}°) которого выше, чем у алкилгалогенида, участвующего в реакции. В зависимости от структуры алкильного фрагмента и природы галогена потенциалы восстановления ($E_{1/2}$, относительно нас. к. э.) перфторалкилгалогенидов (Pt-электрод, в MeCN) колеблются в интервале от -1.10 до +0.32 В.¹⁷¹

R _F Hal	$E_{1/2}$, В	R _F Hal	$E_{1/2}$, В
CF ₃ I	-1.10	(CF ₃) ₃ CBr	-0.14
C ₃ F ₇ I	-1.00	C ₃ F ₇ CBr(CF ₃) ₂	-0.09
I(CF ₂) ₄ I	-0.96	1-Бром-1-метилперфтор-циклопентан	0.12
(CF ₃) ₂ CFI	-0.66		
cyclo-C ₆ F ₁₁ I	-0.36	1-Бромперфторбицикло-[4.4.0]декан	0.71
I ₂	0.10		

R _F Hal	$E_{1/2}$, В	R _F Hal	$E_{1/2}$, В
(CF ₃) ₃ CI	0.14	1-Метилперфтор-1-хлор-циклопентан	-1.02
C ₃ F ₇ CI(CF ₃) ₂	0.32		
C ₃ F ₇ CCI(CF ₃) ₂	-0.97	Перфтор-1-хлорбицикло-[4.4.0]декан	-0.95
(CF ₃) ₂ CFBr	-1.05		

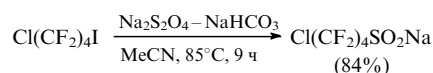
Следовательно, если в реакционной системе будет присутствовать соединение, характеризующееся более высоким значением E_{red}° , чем у используемого перфторалкилгалогенида, возникнет возможность генерации анион-радикала [R_FX]^{-•}, разложение которого приведет к перфторалкильному радикалу. Последний далее может быть вовлечен в реакцию с различными органическими соединениями. Ниже это будет продемонстрировано на примерах как классических восстановителей, так и окислительно-восстановительных систем.

2. Сульфенилирование перфторалкилиодидов

Присоединение перфторалкилгалогенидов к связи C=C олефиновой системы является наиболее эффективным способом формирования связей C—C при синтезе полифторированных соединений. Разработано множество синтетических подходов к перфторалкилированию алкенов, особенно под действием R_FI; один из них включает термическое или фотохимическое иницирование свободнорадикальных реакций.

Развитие этого подхода неразрывно связано с работами китайских исследователей по сульфинодегалогенированию галогенсодержащих углеводов. Так, впервые было показано,^{54, 172–177} что перфторалкилиодиды способны реагировать с дитионитом натрия (Na₂S₂O₄), результатом чего явился синтез производных сульфиновой кислоты. Обзор химии перфторалкансульфинатов, включая их получение, свойства, реакции и области применения, дан в работах^{158–160}.

Используя дешевый восстановитель Na₂S₂O₄, из перфторалкилгалогенидов (R_FX, где X = Br, I или R_FCCl₃) в относительно мягких условиях можно получать соли перфторалкансульфиновых кислот. Важно, что этот метод широко применяется для проведения реакций указанных солей с олефинами, диенами, алкинами и ароматическими соединениями. Вместе с тем данная система эффективна в основном для полифторированных алкилгалогенидов.¹⁷² Бром и иод, находящиеся в перфторированной углеродной цепи, легко замещаются, и целевой продукт образуется с высоким выходом. Выполненные в дальнейшем работы подтвердили эффективность этой методологии.^{178–192}



Позднее было показано, что и другие соединения серы, обладающие нуклеофильными свойствами, способны реагировать с перфторалкилиодидами с образованием солей перфторалкансульфиновой кислоты (табл. 4).^{22, 143, 144, 184}

По-видимому, указанные реакции протекают по механизму одноэлектронного переноса (SET), подтверждением чего является улавливание перфторалкильного радикала олефинами и нитрозосоединениями.⁵⁴

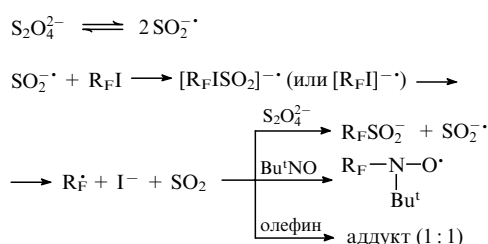


Таблица 4. Синтез натриевых солей перфторалкансульфиновой кислоты.

Нуклеофил	R _F X	Условия реакции		Продукт	Выход, %
		растворитель	T, °C		
Na ₂ S ₂ O ₄	F(CF ₂) ₈ I	MeCN – H ₂ O	80 – 85	F(CF ₂) ₈ SO ₂ Na	95
	F(CF ₂) ₈ Br	MeCN – H ₂ O	20	F(CF ₂) ₈ SO ₂ Na	91
	CF ₃ CCl ₃	MeCN – H ₂ O	25	CF ₃ CCl ₂ SO ₂ Na	73
	I(CF ₂) ₂ OCF ₂ CO ₂ Na	H ₂ O	85	NaSO ₂ (CF ₂) ₂ OCF ₂ CO ₂ Na	96
HOCH ₂ SO ₂ Na	Cl(CF ₂) ₆ I	MeCN – H ₂ O	85	Cl(CF ₂) ₆ SO ₂ Na	65
	Cl(CF ₂) ₈ I	MeCN – H ₂ O	85	Cl(CF ₂) ₈ SO ₂ Na	75
NaHSO ₃ – K ₃ Fe(CN) ₆	Cl(CF ₂) ₈ I	DMF – H ₂ O	70 – 80	Cl(CF ₂) ₈ SO ₂ Na	88
NaHSO ₃ – FeCl ₃	F(CF ₂) ₆ I	DMF – H ₂ O	70	F(CF ₂) ₆ SO ₂ Na	63
Na ₂ S ₂ O ₅	Cl(CF ₂) ₄ I	DMF – H ₂ O	80	Cl(CF ₂) ₄ SO ₂ Na	85
	Cl(CF ₂) ₆ Br	DMF – H ₂ O	80	Cl(CF ₂) ₆ SO ₂ Na	79
NaHSO ₃	I(CF ₂) ₂ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	DMF – H ₂ O	70 – 80	NaSO ₂ (CF ₂) ₂ O(CF ₂) ₂ SO ₂ Na	95
	F(CF ₂) ₆ Br	DMF – H ₂ O	70 – 80	F(CF ₂) ₆ SO ₂ Na	90
K ₂ SO ₃	I(CF ₂) ₂ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	Диоксан – H ₂ O	70	KSO ₂ (CF ₂) ₂ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	90

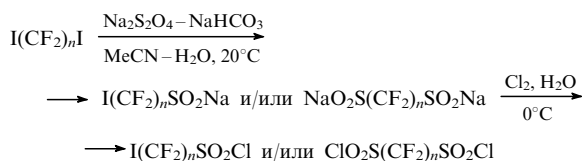
Процесс сульфонилования дитионитом натрия позволяет получать перфторалкансульфонокислоты — ценные продукты в синтезе поверхностно-активных соединений, — минуя стадию электрохимического фторирования и с использованием доступных перфторалкилиодидов.^{134, 173, 184, 185, 193} Например, I(CF₂)₂O(CF₂)₂SO₃Na может быть получен из I(CF₂)₂O(CF₂)₂I в условиях межфазного катализа в полиэтиленгликолях-200 и -600 или в ацетонитриле, этиловом спирте, диглиме.

В реакцию с дитионитом натрия могут быть вовлечены и перфторалкилбромиды, например CF₃Br (который дает натриевую соль трифторметансульфиновой кислоты с выходом 90%), и 1,1,1-трихлорперфторалканы (выходы продуктов сульфонилования составляют 90% и выше).^{172–176, 194, 195}



R = Cl, F, CF₃, Cl(CF₂)₂, Cl(CF₂)₄, Cl(CF₂)₆.

Реакции α,ω-диодперфторалканов¹⁸³ и α,ω-дибромперфторалканов¹⁸⁹ с 1 или 2 экв. Na₂S₂O₄ в водном MeCN в присутствии бикарбоната натрия приводят к сульфатам I(CF₂)_nSO₂Na и NaSO₂(CF₂)_nSO₂Na, которые под действием хлора при 0°C образуют соответствующие сульфохлориды I(CF₂)_nSO₂Cl и ClSO₂(CF₂)_nSO₂Cl (n = 3, 4, 6) (табл. 5).

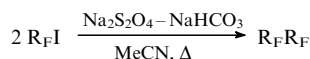
Таблица 5. Сульфонилование и последующее хлорирование α,ω-диодперфторалканов I(CF₂)_nI.^{183, 189}

n	I(CF ₂) _n I : : Na ₂ S ₂ O ₄ (см. а)	MeCN : : H ₂ O (см. а)	Продукт	Выход, % ^б
3	1 : 1	10 : 3	I(CF ₂) ₃ SO ₂ Cl	28 (80)
4	1 : 1	10 : 3	I(CF ₂) ₄ SO ₂ Cl	25 (90)
6	1 : 1	20 : 3	I(CF ₂) ₆ SO ₂ Cl	39 (84)
3	1 : 2	1 : 1	ClSO ₂ (CF ₂) ₃ SO ₂ Cl	73 (100)
4	1 : 2	1 : 1	ClSO ₂ (CF ₂) ₄ SO ₂ Cl	83 (100)
6	1 : 2	1 : 1	ClSO ₂ (CF ₂) ₆ SO ₂ Cl	75 (> 95)

^а Мольное соотношение.

^б В скобках приведены выходы по данным спектроскопии ЯМР ¹⁹F.

Следует иметь в виду, что возможна и димеризация перфторалкильного радикала. Так, в результате нагревания перфторалкилиодида в системе Na₂S₂O₄ – NaHCO₃ в течение 48 ч в MeCN был получен димерный продукт.⁹³



Реакция сульфинатодегалогенирования открыла новый путь к синтезу перфторалкансульфиновых и -сульфоновых кислот и их производных. Она интересна тем, что перфторалкилгалогенид преобразуется непосредственно в перфторалкилсульфинат. В этом случае необходимость в промежуточном звене — синтезе металлоорганического производного — отпадает. Этот процесс, безусловно, перспективен для широкого применения в технологии.^{172–175, 178–181, 189, 195}

III. Реакции перфторалкилгалогенидов с органическими субстратами, протекающие по механизму одноэлектронного переноса

Реакции присоединения перфторалкилиодидов к алкенам и алкинам являются одним из наиболее важных методов синтеза коммерческих фторуглеводородов, используемых как полупродукты для получения новых материалов и изделий.²⁰ В данном разделе рассмотрен новый подход к функционализации доступных перфторалкилиодидов, заключающийся в том, что в процесс вовлекается промежуточный перфторалкильный радикал, генерируемый под действием различных доступных инициаторов; при этом реакция описывается хорошо известным механизмом S_{RN}1. Наблюдаемые в зависимости от условий реакции и выбора подходящего инициатора изменения направления процесса дают возможность целенаправленно синтезировать фторированные соединения различного состава.

Можно выделить три основных способа иницирования реакций перфторалкилиодидов с органическими субстратами.

1. Действие на перфторалкилиодиды систем, обладающих восстановительными свойствами. Ключевыми стадиями в данном случае являются первоначальное образование промежуточного анион-радикала перфторалкилиодида и его диссоциация на перфторалкильный радикал и иодид-анион.

2. Действие систем, обладающих окислительными свойствами, что приводит к генерации катион-радикала компонента реакции, обладающего электрофильными свойствами. Последний при взаимодействии с перфторалкилиодидом генерирует анион-радикал [R_FI][–], который разлагается с образованием перфторалкильного радикала.

3. Действие систем, в которых независимо генерируются активные алкильные или иные радикалы. Последние реаги-

руют с перфторалкилиодидом и дают перфторалкильные радикалы, минуя стадию образования анион-радикала.

Для каждого из таких подходов накоплен значительный экспериментальный материал, который позволяет сделать заключение о новых путях применения перфторалкилиодидов. Поэтому целесообразно рассмотреть именно эти направления химических превращений перфторалкилгалогенидов и натриевых солей перфторалкансульфиновых кислот.

1. Реакции перфторалкилиодидов в присутствии систем, обладающих восстановительными свойствами

Одним из важных условий активации перфторалкилгалогенидов и промежуточного образования перфторалкильных радикалов является наличие подходящего восстановителя. Его функция состоит прежде всего в генерировании из перфторалкилгалогенида соответствующего анион-радикала.

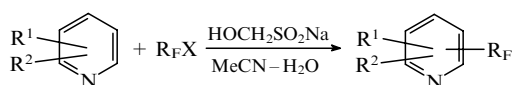
Для этих целей были использованы несколько систем: 1) формальдегид–сульфоксид натрия;¹⁹⁰ 2) дитионит натрия; 3) диоксид тиомочевин;^{170,185} 4) металлы и их соли; 5) комплексы переходных металлов. Каждая из этих систем имеет свои особенности, поэтому их действие необходимо рассмотреть более подробно.

а. Использование системы формальдегид–сульфоксид натрия

Система формальдегид–сульфоксид натрия, или ронгалит ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$), широко применяется в промышленности как восстановительный агент. При взаимодействии ронгалита с перфторалкилиодидами и -бромидами образуются соответствующие соли сульфиновой кислоты. Оказалось, что в определенных условиях этот реагент может генерировать и перфторалкильные радикалы. В качестве источников перфторалкильных радикалов могут выступать как перфторалкилиодиды, так и соли перфторалкансульфиновой кислоты.

Реакция перфторалкилиодидов и -бромидов с этиленом и его производными, а также с ацетиленом в полярных растворителях в присутствии соединений, содержащих анион SO_2^- ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$ и др.), при комнатной температуре за 3 ч приводит с практически количественными выходами к продуктам присоединения по кратной связи.¹⁰¹

С использованием ронгалита удалось осуществить перфторалкилирование производных пиридина под действием перфторалкилиодидов.^{191, 192, 196, 197}



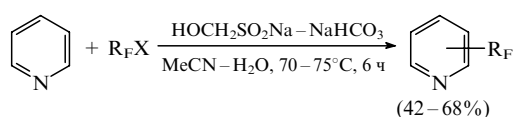
X = I, Br;

R¹ = H; R² = H, 3-Me, 4-Me, 4-NH₂; R¹ = 3-Me, R² = 5-Me;

R¹–R² = 2,3-CH=CHCH=CH (хинолин);

R¹–R² = 3,4-CH=CHCH=CH (изохинолин).

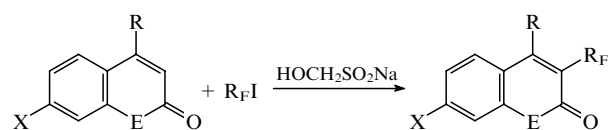
Отметим, что в реакции перфторалкилиодидов R_FI с пиридином в присутствии системы Na₂S₂O₄–NaHCO₃ продукты перфторалкилирования не образуются с приемлемыми выходами, тогда как добавление HOCH₂SO₂Na приводит к смеси α-, β- и γ-перфторалкилпиридинов с достаточно хорошим выходом.^{191, 192}



R_FX = C₆F₁₃I, C₇F₁₅I, C₈F₁₇I, ClC₈F₁₆I, C₇F₁₅Br, ClC₆F₁₂Br.

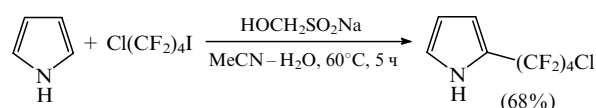
В случае кумарина этот реагент позволяет получить с хорошим выходом 3-перфторалкилкумарин, его S- и

N-аналоги.^{198, 199} Отметим, что в присутствии системы Na₂S₂O₄–цетилтриметиламмонийбромид (СТМАВ) выход целевого продукта низкий.⁶²

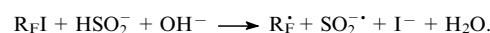
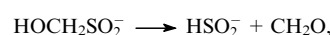


E = O (63%), S, NH; R_F = F(CF₂)₆; X = H, OH.

Аналогично в присутствии ронгалита осуществлено полифторалкилирование пиррола.¹⁹²

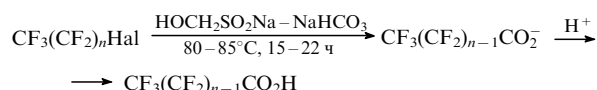


Можно предложить следующую схему реакций с участием ронгалита:



Перфторалкилгалогениды реагируют с дисульфидами в присутствии восстановительных агентов ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$, Na₂S₂O₄, формиат–SO₂), образуя перфторалкильные тиоэфиры.^{62, 200, 201} Например, взаимодействие дифенилдисульфида с бромтрифторметаном в присутствии Na₂S₂O₄ в ДМФА, содержащем Na₂HPO₄, при 20°C приводит к трифторметил(фенил)сульфиду с выходом 65%.

Оказалось, что использование системы ронгалит–NaHCO₃ в биполярных апротонных растворителях (MeCN, DMF) в реакции с полифторалкилиодидами и -бромидами, содержащими 3–12 атомов углерода ($\text{Cl(CF}_2)_n\text{I}$, где n = 4, 6, 8; $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{I}$, где n = 5–7; $\text{Cl(CF}_2)_n\text{NBr}$, где n = 4, 6), позволяет получить натриевые соли полифторкарбоновых кислот с высокими выходами.^{185, 201–205} Такой метод синтеза перфторкарбоновых кислот является более удобным по сравнению с известным способом их получения, основанным на электрохимическом фторировании карбоновых кислот и их производных.



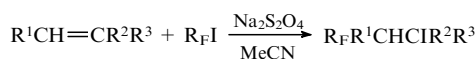
n	Hal	Выход, %	n	Hal	Выход, %
2	I	74	6	I	82
	Br	80		Br	70
3	I	82	7	I	70
	Br	—		Br	86
5	I	79	11	I	51
	Br	84		Br	—

Изложенные выше данные послужили основой для дальнейшего изучения перфторалкилирования различных органических субстратов системами перфторалкилиодид–восстановитель.^{206–210}

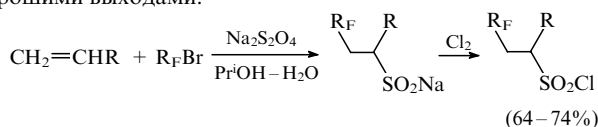
б. Использование дитионита натрия

Реакции перфторалкилиодидов с этиленом и ацетиленом в полярных растворителях, инициируемые дитионитом натрия (Na₂S₂O₄), также позволяют непосредственно вводить перфторалкильную группу в молекулы органических соединений. Так, взаимодействие $\text{Cl(CF}_2)_6\text{I}$ с этиленом в присутствии системы Na₂S₂O₄–NaHCO₃ при комнатной температуре за 3 ч приводит к продукту присоединения по кратной связи, $\text{Cl(CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, практически с количественным выходом.^{186, 187, 211, 212} В аналогичную реакцию были вовлечены следующие вторичные пер-

фторалкилиодиды: $\text{CF}_3\text{CFI}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CFI}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ ($n = 2, 4$), $\text{CF}_3\text{CFI}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCFICF}_3$.^{213–215}


$$\begin{aligned} R^1 = R^2 = H: R^3 = (CH_2)_4Me, (CH_2)_2CH=CH_2, CH_2OH, OAc, \\ (CF_2)_4Cl, CH_2OCH_2CH=CH_2; R^1 = H, R^2 = R^3 = F; \\ R^1 - R^2 = (CH_2)_4, R^3 = H. \end{aligned}$$

В присутствии дитионита натрия перфторалкилбромиды энергично реагируют с алкенами в водном изопропиловом спирте при 60–70°C, образуя продукты присоединения с хорошими выходами.²¹⁵

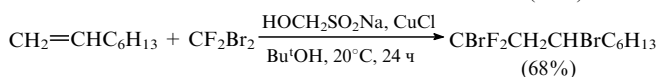
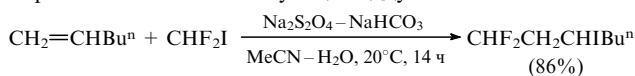


R = H, (CH₂)₃Me, (CH₂)₅Me, (CH₂)₇Me;
R_F = H(CF₂)₆, F(CF₂)₈, Cl(CF₂)₄, Cl(CF₂)₆.

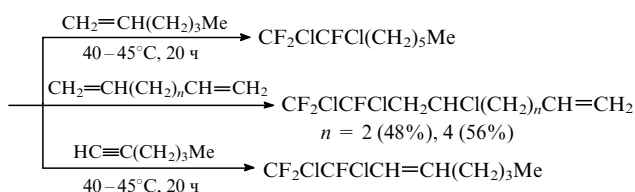
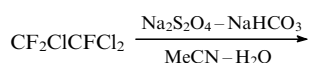
Взаимодействие перфторалкилиодидов ($\text{R}_f\text{I} = \text{CF}_3\text{I}$, $\text{Cl}(\text{CF}_2)_2\text{I}$, $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$) с *N*-арилизоцианатами ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{NC}$) в присутствии системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$ приводит к полифторалкилимидоилидидам $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N} = \text{CIR}_f$.²¹⁶

Для получения соединений с бромдифторметильной группой в качестве исходного субстрата можно использовать дибромдифторметан.

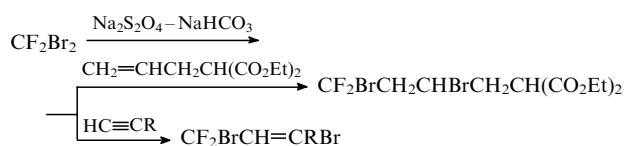
В присутствии дитионита натрия, ронгалита или диоксида тиомочевины CF_2Br_2 и CHF_2I реагируют с терминальными алкенами в водном ацетонитриле или *трет*-бутиловом спирте при комнатной температуре или при охлаждении с образованием соответствующих аддуктов.^{196, 217, 218}



Соединения, содержащие атомы различных галогенов, также могут служить фторалкилирующими агентами в присутствии системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$. Например, фреон-113 реагирует с алкенами, диенами и гекс-1-ином при умеренных температурах, давая продукты фторалкилирования, правда, с не очень высокими выходами.²¹⁹



В присутствии дитионита натрия CF_2Br_2 реагирует с диэтилаллилмалонатом, алкенами и алкинами, образуя в последнем случае смеси *E*- и *Z*-изомеров с умеренными выходами (табл. 6).^{196, 220}

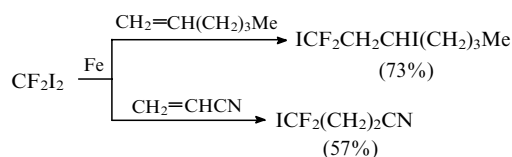


R = (CH₂)₃Me (55%), (CH₂)₄Me (53%), (CH₂)₅Me (50%).

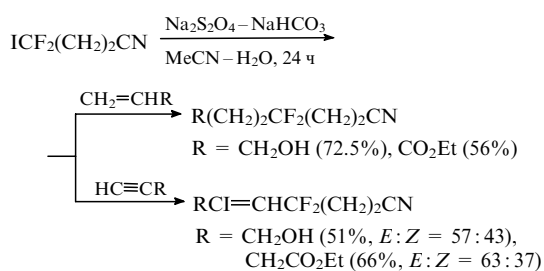
Взаимодействие диодидформетана с алкенами в присутствии железа при 40–50°C приводит к соединениям с группой ICF₂.^{221, 222}

Таблица 6. Реакции алкенов и алкинов с CF_2Br_2 , инициируемые восстановительными реагентами.

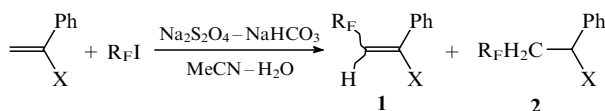
Субстрат	Восстановительный реагент	Выход продукта, %
Гекс-1-ен	$\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$	85
	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{SO}_2$	80
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	92
Окт-1-ен	$\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$	87
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	88
Циклогексен	$\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$	70
	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{SO}_2$	75
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	75
Циклооктен	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	80
Стирол	$\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$	50
Диаллиловый эфир	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	85
α -Пинен	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	68
β -Пинен	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	75
Диэтилаллилмалонат	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	80
Гекс-1-ин	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	55
Гепт-1-ин	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	53
Окт-1-ин	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	50
2,3-Дигидрофуран	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	78
3,4-Дигидро-2 <i>H</i> -пиран	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	72
3,4-Дигидро-2 <i>H</i> -пиран (избыток)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	76



Последние в присутствии системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{--NaHCO}_3$ в смеси $\text{MeCN--H}_2\text{O}$ при 30°C тоже реагируют с алкенами и алкинами с образованием продуктов присоединения по кратной связи.²²²

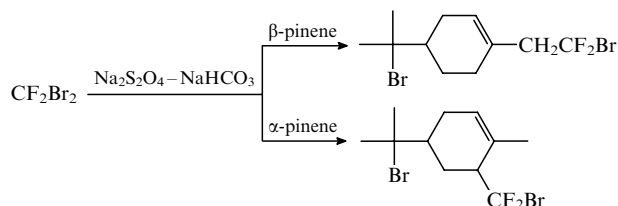


Взаимодействие $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ с α -фенилстиролом в водном MeCN, инициируемое системой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$, при 40°C в течение 4 ч приводит к продуктам **1** и **2**, не содержащим атома иода.²²³

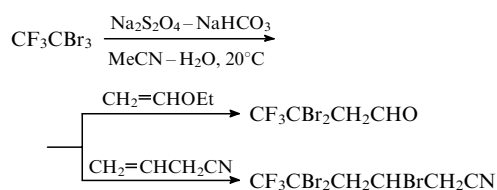


R _F	X	Выход, %	
		1	2
Cl(CF ₂) ₄	Ph	33	30
Cl(CF ₂) ₆	Ph	36	35
Cl(CF ₂) ₂	Ph	24	26
CF ₃ (CF ₂) ₅	Ph	31	32
Cl(CF ₂) ₄	4-MeOC ₆ H ₄	19	18
Cl(CF ₂) ₄	Bu ^t	36	38
Cl(CF ₂) ₄	H	68	

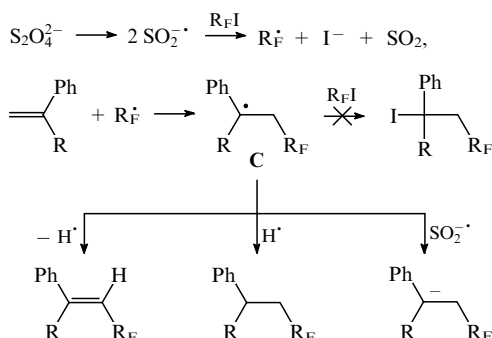
Однако если субстратом является стирол, то вместе с продуктом **1** образуются фторсодержащие олигомеры.¹⁹⁶ Аналогично ведут себя циклогексен и циклооктен.¹⁹⁶ В этих условиях CF_2Br_2 реагирует также с α - и β -пиненами.^{196, 220}



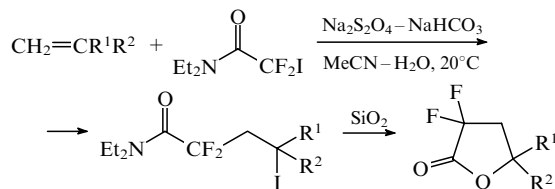
Авторами работ^{224–229} показано, что при использовании в таких реакциях соединений, содержащих атомы различных галогенов, например, при взаимодействии 1,1,1-трибромтрифторэтана с олефинами образуются продукты присоединения по кратной связи.



Механизм генерации перфторалкильного радикала под действием дитионита натрия и его последующей реакции с олефинами достаточно надежно установлен.¹⁵⁸ Существуют три возможных направления превращений промежуточного радикала **C**.



В реакции перфторалкилиодидов с рядом алкинов в условиях сульфинатодегалогенирования образуется смесь *E*- и *Z*-аддуктов с очень высоким выходом.²³⁰ Аналогичная реакция с олефинами была также использована для получения α, α -дифтор- γ -лактона.²³¹



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{H}$.

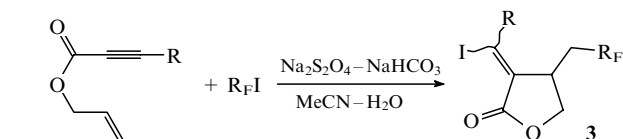
Взаимодействие $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{I}$ с аллиловым спиртом в присутствии системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$ в водном ацетонитриле приводит к аддукту состава 1:1, который обработкой цинком при 130–140°C в гликоле может быть превращен в 1,1,2,3,3-пентафтор-1,5-гексадиен.²³² Последний используется в синтезе полифторированных полимеров.

В присутствии дитионита натрия перфторалкилиодиды реагируют также с аллиловым спиртом и ненасыщенными карбоновыми кислотами, образуя с высокими выходами продукты присоединения по кратной связи.²³³

Таким образом, разработан удобный и эффективный метод прямого введения перфторалкильной группы в не-

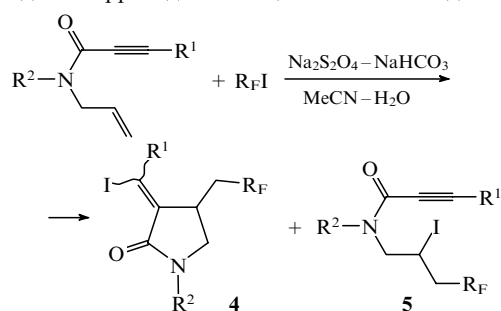
насыщенные соединения, основанный на реакции перфторалкилиодидов с производными алкенов и алкинов, которую инициируют системы, содержащие атомы серы. Преимуществами этого метода являются простота, широкие возможности варьирования различных функциональных групп без необходимости их введения или отщепления, легкое выделение продуктов реакции и региоселективность. Кроме того, что весьма важно с точки зрения экологии, реагенты не токсичны и не взрывоопасны.

При наличии в молекуле субстрата двух кратных связей происходит не только присоединение фрагментов R_F и I по олефиновой связи, но и образование пятичленного гетероцикла типа **3**. При этом отмечена региоселективность процесса.²⁰¹ В данном случае стратегия заключается в генерации радикального центра за счет разрыва связи $\text{F}_2\text{C}-\text{I}$, присоединения образовавшегося радикала по двойной связи и последующей циклизации с участием этого центра и кратной связи как донора. Полифторалкилированный 3-иодалкилдентетрагидрофуран-2-он получается в результате генерации перфторалкильного радикала, инициируемой реакцией $\text{R}_\text{F}\text{I}$ с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, и последующего формирования пятичленного гетероцикла. Реакция протекает с высокой региоселективностью.²⁰¹



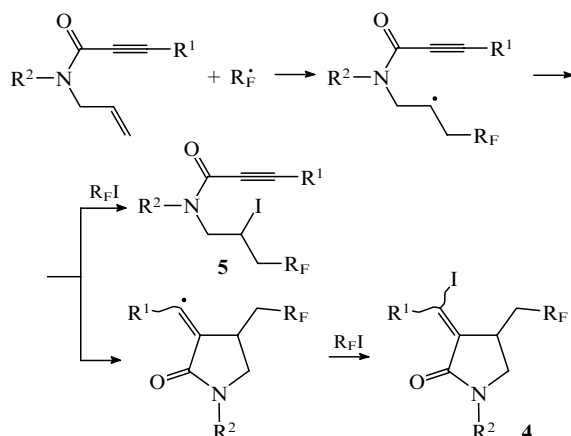
R	R _F	Выход, %	E : Z
H	CF ₃	44	32 : 68
H	Cl(CF ₂) ₂	47	60 : 40
H	Cl(CF ₂) ₄	50	52 : 48
Me	CF ₃	80	95 : 5
Me	Cl(CF ₂) ₂	83	> 97 : 3
Me	Cl(CF ₂) ₄	82	> 97 : 3
n-C ₈ H ₁₇	Cl(CF ₂) ₂	92	> 97 : 3

Аналогично при перфторалкилировании *N*-аллилпроп-2-ин-1-ил и *N*-аллилбут-2-инамидов перфторалкилиодидами (или полифторгалогеналкилиодидами) в присутствии системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$ образуются перфторалкильные производные 3-иодалкилден-2-пирролдона **4** и ациклического амида **5**.^{201, 211}



R ¹	R ²	R _F	Выход, %		E : Z
			4	5	
Me	Me	Cl(CF ₂) ₂	53	19	> 97 : 3
Me	Bn	Cl(CF ₂) ₂	50	35	> 97 : 3
Me	Bn	Cl(CF ₂) ₄	49	29	> 97 : 3
Pr ⁿ	Bn	Cl(CF ₂) ₂	41	23	> 97 : 3
Pr ⁿ	Bn	Cl(CF ₂) ₄	43	27	> 97 : 3
H	MeCO	Cl(CF ₂) ₂	46	0	52 : 48
Me	PhCO	Cl(CF ₂) ₂	70	0	> 97 : 3
Me	PhCO	Cl(CF ₂) ₄	60	0	> 97 : 3
Me	OTs	CF ₃	72	0	> 97 : 3
Me	OTs	Cl(CF ₂) ₄	83	0	> 97 : 3

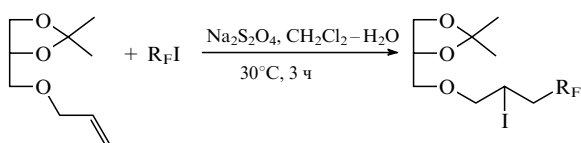
Реакция, вероятно, протекает в соответствии со следующей схемой:



Циклизация под действием промежуточного радикала успешно используется для формирования циклических систем.²³⁴

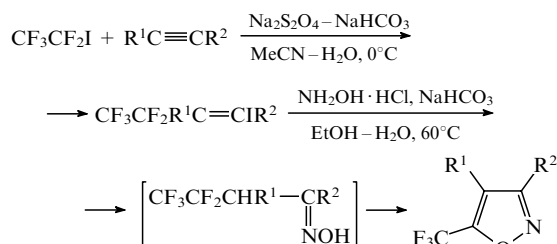
Следует отметить, что в присутствии дитионита натрия перфторалкилиодиды в реакции с алкинами образуют смеси *E*- и *Z*-аддуктов, тогда как перфторалкилбромиды и 1,1,1-трифтортрихлорэтан дают только сульфиды.²³⁰

В общем случае при наличии в исходном соединении двойной связи действие перфторалкилиодидов в присутствии системы $Na_2S_2O_4 - NaHCO_3$ приводит к образованию продуктов присоединения, как, например, в реакции перфторалкилиодидов с *O*-аллил-*O*-изопропилиденглицирином и краун-эфиром, содержащими кратные связи, в среде $CH_2Cl_2 - H_2O$.^{235, 236}



$R_F = F(CF_2)_8$ (72%), $F(CF_2)_6$ (59%), $Cl(CF_2)_6$ (55%), $Cl(CF_2)_8$ (68%).

Продукты присоединения перфторалкилиодидов по тройной связи могут быть использованы для синтеза гетероциклических соединений, к примеру 5-перфторалкилзамещенных изоксазолов.^{237, 238}



$R^1 = H, R^2 = CH_2OH$.

В реакцию с алкинами был введен и диэтил(иоддифторметил)фосфонат.²²² В результате получена смесь изомеров, соотношение которых зависит от природы заместителя при тройной связи (табл. 7).

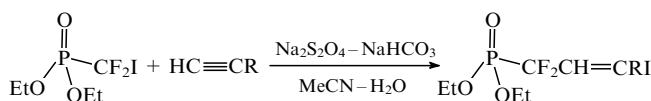


Таблица 7. Реакция диэтил(иоддифторметил)фосфоната с алкинами $HC\equiv CR$ в присутствии системы $Na_2S_2O_4 - NaHCO_3$ в среде $MeCN - H_2O$.²²²

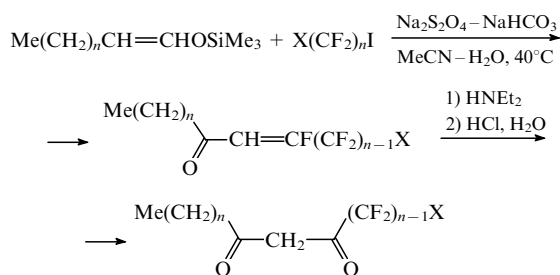
R	t, ч	Выход продукта, %	E:Z
$(CH_2)_3Me$	3	79	82:18
	0.17	41	52:48
CH_2OH	3	74	50:50
CO_2Me	4	65	100:0
CO_2Et	4	67	100:0
	0.17	26	100:0
CH_2OMe	3	75	57:43
Ph	3	62	72:28
CH_2OEt	3	72	59:41
$CONMe_2$	4	56	100:0

Примечание. Соотношение $ICF_2P(O)(OEt)_2 : HC\equiv CR : Na_2S_2O_4 : NaHCO_3 = 1:2:1:1$.

При проведении реакции алкинов с перфторалкилиодидами и последующем действии оснований образуются перфторалкильные производные ацетилена, что обусловлено элиминированием HI из аддуктов.^{235–240}

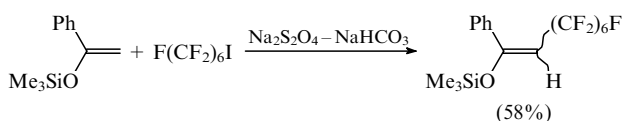
$HC\equiv CR + R_FI \xrightarrow[2) Bu^tOK - Et_2O, -20^\circ C]{1) Na_2S_2O_4 - NaHCO_3, MeCN - H_2O, 10-15^\circ C} R_F C\equiv CR$					
R_F	R	Выход, %	R_F	R	Выход, %
$Cl(CF_2)_2$	$n-C_6H_{13}$	47	$Cl(CF_2)_4$	$n-C_5H_{11}$	73
$Cl(CF_2)_2$	$n-C_8H_{17}$	74	$Cl(CF_2)_4$	$(CH_2)_6OH$	76
$Cl(CF_2)_2$	$(CH_2)_9OH$	82	$Cl(CF_2)_8$	Pr^n	78
$Cl(CF_2)_4$	Pr^n	52			

Взаимодействие силиловых эфиров енолов с перфторалкилиодидами в присутствии системы $Na_2S_2O_4 - NaHCO_3$ приводит к образованию перфторалкилированных α, β -ненасыщенных альдегидов и кетонов.^{241–245} Последние в результате нагревания с $HNEt_2$ (или пиперидином) и кислотного гидролиза дают соответствующие β -дикетоны.



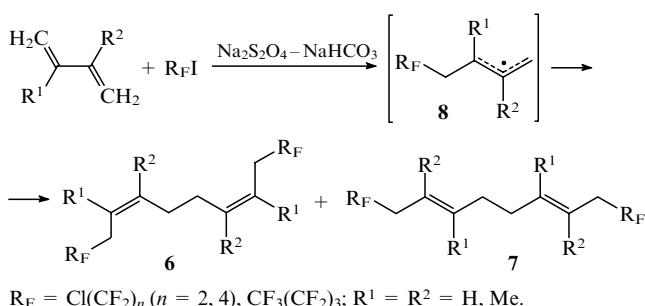
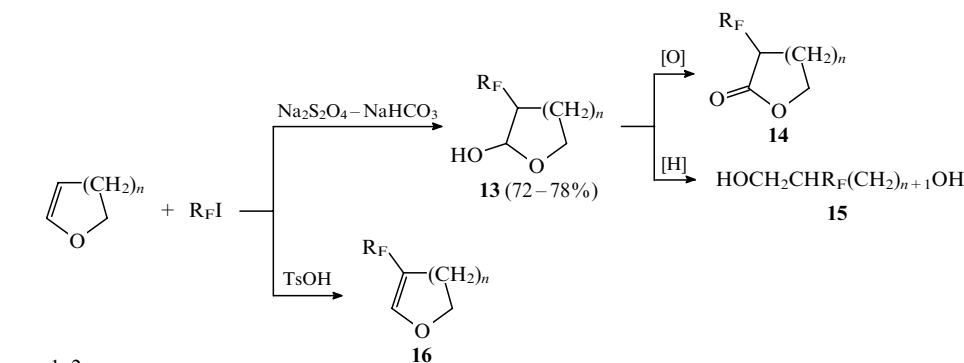
$X = Cl; n = 4, 6, 8; X = F; n = 6, 8$.

Триметилсилиловые эфиры енолов ацетофенона и винилметилкетона реагируют с перфторалкилиодидами в присутствии системы $Na_2S_2O_4 - NaHCO_3$ с образованием продуктов замещения водорода при двойной связи.²⁴²

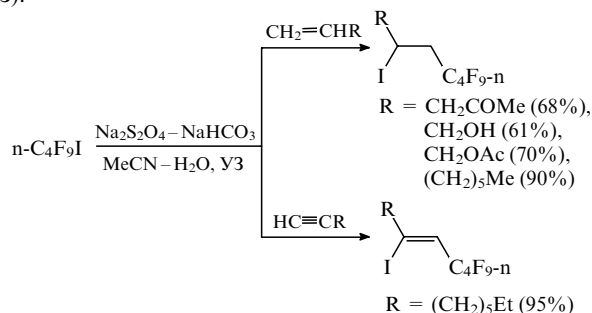


Следует отметить, что промежуточно образующийся радикал способен к димеризации; в частности, в случае производных бутадиена получают димерные продукты 6 и 7 за счет возможных реакций аллильных радикалов 8.²⁴⁶

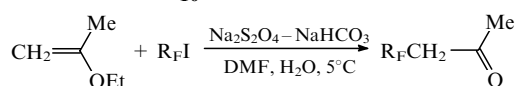
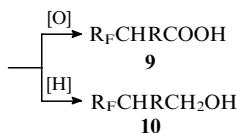
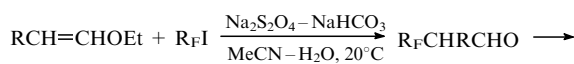
Схема 1



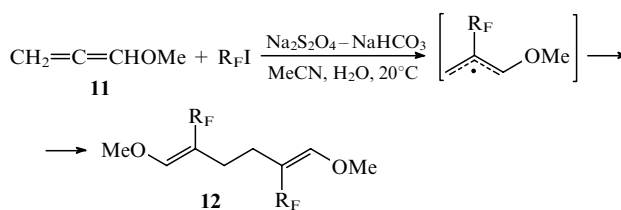
Для повышения скорости реакций перфторалкилгалогенидов с алкенами и алкинами используют ультразвук (УЗ).^{206, 235}



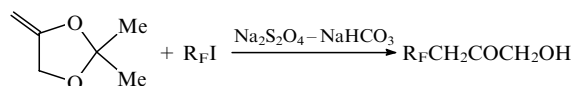
α -Перфторалкилпроизводные альдегидов являются одними из полупродуктов в синтезе важных фторсодержащих блоков²²⁶ и применяются для получения различных гетероциклических соединений.^{227, 240} Полифторированные альдегиды или кетоны образуются в реакциях непредельных эфиров с перфторалкилиодидами и далее трансформируются либо в соответствующие кислоты **9**, либо в спирты **10**.²⁴⁷



Соединение **11**, содержащее алленовую группировку, так же как и диен, образует с перфторалкилиодидами промежуточный радикал, димеризация которого приводит к диэфиру **12**.²³⁶

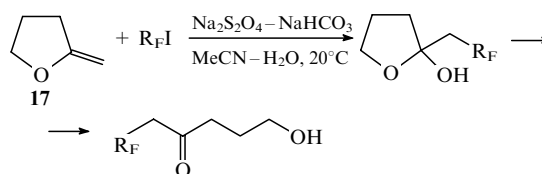


Перфторалкилиодиды $n-C_6F_{13}I$ и $Cl(CF_2)_nI$ ($n = 2, 4, 6, 8$) реагируют с 4-метилендиоксоланом в присутствии системы $Na_2S_2O_4-NaHCO_3$ с раскрытием цикла.²⁴⁸

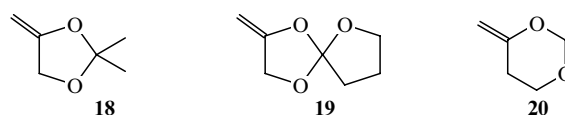


Циклические эфиры — 2,3-дигидрофуран и 3,4-дигидро-2H-пиран — реагируют с R_FI ($R_F = Cl(CF_2)_n$, где $n = 4, 6, 8$; $F(CF_2)_n$, где $n = 6, 8$)²²⁶ или с CF_2Br_2 ^{196, 225} в присутствии системы $Na_2S_2O_4-NaHCO_3$, давая 2-полифторалкилгемиацетали **13**, которые могут быть окислены в соответствующие лактоны **14** и восстановлены в диолы **15**.^{226, 249} В то же время в присутствии n -толуолсульфокислоты образуется продукт замещения водорода при кратной связи **16** (схема 1).

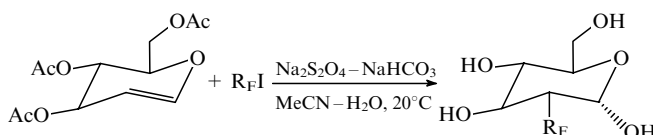
Перфторалкилиодиды реагируют с гетероциклическими соединениями **17–20**, содержащими α -метиленовый заместитель, в присутствии системы $Na_2S_2O_4-NaHCO_3$ с образованием продуктов раскрытия цикла.²⁵⁰



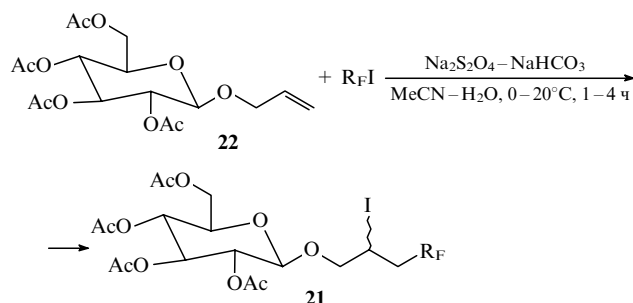
$R_F = n-C_6F_{13}, Cl(CF_2)_n (n = 2, 4, 6, 8).$



Углеводы, содержащие перфторалкильные заместители, например 2- R_F -2-дезоксид-Д-глюкоза, получают в результате перфторалкилирования гликалей перфторалкилиодидами, инициируемого системой $Na_2S_2O_4-NaHCO_3$.^{197, 207, 251–258}

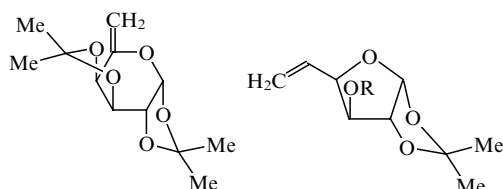


Перфторалкилзамещенные углеводы, например (2-иод-3-перфторалкилпропил)-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-глюкопиранозид (**21**), могут быть синтезированы также перфторалкилированием аллилглюкопиранозид **22**. Оказалось, что такие соединения являются полезными полупродуктами и могут использоваться для получения эмульсий.^{250, 259–266}

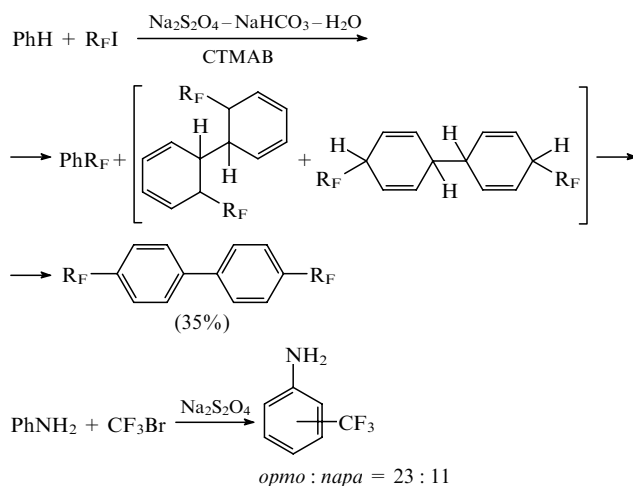


$R_F = C_4F_9$ (86%), C_6F_{13} (83%), C_8F_{17} (78%), $C_{10}F_{21}$ (71%).

Перфторалкилиодиды присоединяются по кратной связи гекс-5-енопиранозы и -фуранозы ($R = CH_2Ph$, Me) в присутствии $Na_2S_2O_4$.²⁶²



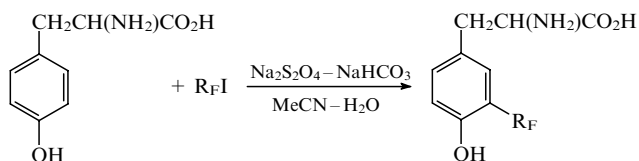
Бензол в обычных условиях не реагирует с перфторалкилиодидами, однако в присутствии $Na_2S_2O_4$ в условиях межфазного катализа СТМАВ образуются продукты перфторалкилирования бензола, а также продукты димеризации промежуточных катионных σ -комплексов.^{212, 267–269} Перфторалкилирование ароматических соединений, содержащих amino- или гидроксизаместители, бромтриформметаном или перфторалкилиодидами с длинной цепью протекает в *орто*- и *пара*-положениях.^{212, 267–269}



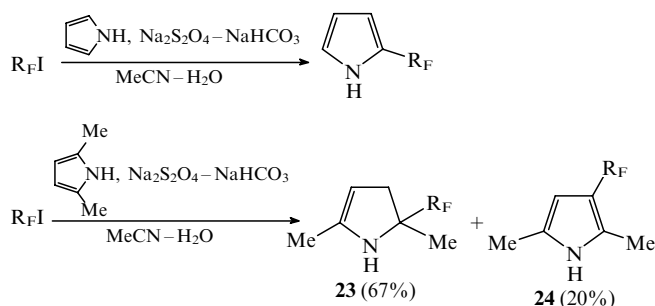
Из фенола²⁷⁰ и его *пара*-замещенных производных^{252, 271} в присутствии щелочей могут быть легко получены соответствующие *о*- и *п*-перфторалкилфенолы. Например, *п*-крезол в присутствии NaOH реагирует с $Cl(CF_2)_6I$ в ДМФА, содержащем $Na_2S_2O_4-NaHCO_3$, давая 2- ω -хлорперфторгексил-*п*-крезол с выходом 60%.²⁷⁰ Возможно образование и 2,6-диперфторалкильных производных.²⁷¹

Система $Na_2S_2O_4-NaHCO_3$ оказалась эффективной и для перфторалкилирования биологически активных соединений, содержащих фенольный фрагмент. Так, разработан способ

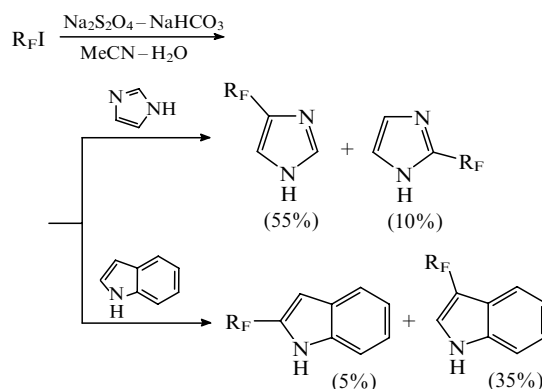
введения перфторалкильного заместителя в ароматический цикл тирозина.²⁷²



При действии перфторалкилиодидов на пиррол в присутствии системы $Na_2S_2O_4-NaHCO_3$ с высокими выходами образуются α -перфторалкилзамещенные производные.²⁷³ Однако следует иметь в виду высокую гидролитическую подвижность атомов фтора группы α -CF₂. Интересно, что 2,5-диметилпиррол дает продукты как присоединения (**23**), так и замещения атома водорода пиррольного цикла (**24**).^{274–277}

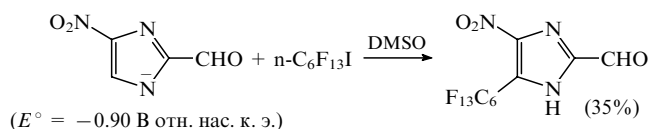


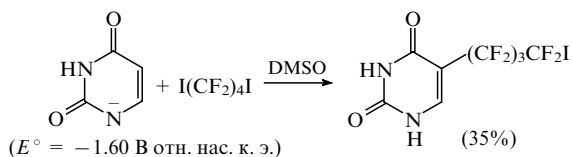
Возможно перфторалкилирование и других азотсодержащих гетероциклических соединений.²⁷³



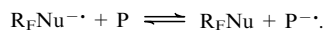
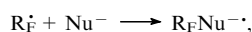
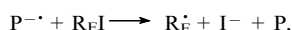
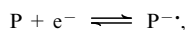
Перфторалкилсульфоны синтезируют взаимодействием алкенов $H_2C=CHR$ ($R = CN$, MeCO) с перфторалкансульфинатами натрия R_FSO_2Na ($R_F = C_4F_9$, ClC_4F_8), которые получают действием дитионита натрия на перфторалкилиодиды.¹⁸⁸

Можно полагать, что перфторалкильные радикалы могут образоваться из перфторалкилгалогенидов и при действии иных анион-радикалов, способных генерировать анион-радикалы перфторалкилгалогенидов. Действительно, авторы работы²³⁹ на примере восстановления CF_3Br , $n-C_4F_9I$, $n-C_6F_{13}I$, $I(CF_2)_4I$ с использованием «посредников» — терефталонитрила, нитробензола, 4-нитропиридин-*N*-оксида ($E^\circ = -1.60$, -1.10 и -0.79 В отн. нас. к. э. соответственно) — показали эффективность перфторалкилирования промежуточно генерируемыми перфторалкильными радикалами N-анионов гетероциклического ряда (имидазола, аденина, ксантина, урацила, цитозина, барбитуровой кислоты, люмазина, тиофиллина).





Реакция протекает по следующей схеме. Сначала электрохимически генерируется анион-радикал 4-нитропиридин-*N*-оксида (P), который восстанавливает перфторалкилгалогенид до соответствующего анион-радикала, превращающегося в перфторалкильный радикал. Последний реагирует с *N*-анионом, образуя новый анион-радикал, который и дает продукт реакции и анион-радикал «посредника»:



В случае перфторалкилгалогенидов механизм реакции представляет собой модифицированную версию классического механизма $\text{S}_{\text{RN}}1$, в соответствии с которым перенос электрона осуществляется без промежуточного образования анион-радикала субстрата. Генерируемый перфторалкильный радикал атакует атом углерода *N*-аниона гетероциклического соединения с образованием продуктов реакции.

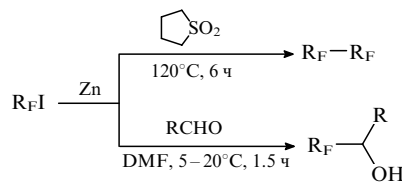
Данная методология описывает перфторалкилирование органических субстратов под действием перфторалкилгалогенидов как восстановление в присутствии катализаторов типа 4-нитропиридин-*N*-оксида.

в. Реакции перфторалкилиодидов и -бромидов, катализируемые переходными металлами и их соединениями

Каталитическое действие металлов и их солей. Известны различные инициаторы реакций присоединения перфторалкилиодидов и -бромидов к кратным связям $\text{C}=\text{C}$. При генерации перфторалкильных радикалов важную роль играют соединения переходных металлов (в основном нулевой валентности)^{278, 279} и их комплексы,^{180, 280–283} которые применяются и как реагенты, и как катализаторы разнообразных процессов.^{180, 278, 282, 283} Реакции перфторалкилиодидов с алкенами и алкинами весьма эффективно протекают в присутствии Ru, Ni, W, Mo,^{180, 282, 283} Sn,^{284, 285} Fe,^{286, 287} Mg,^{288, 289} Cu,^{290–294} Ni Ренея (RaNi),^{295–297} Pt,^{298, 299} Mn^{II}, Hg^I,³⁰⁰ Ru^{II},³⁰¹ Rh,³⁰² Me₃Al,²¹⁷ Et₃B,^{303–308} Zn,^{197, 309} и Pd⁰ (см.^{197, 278, 310}) и приводят к образованию продуктов присоединения по кратной связи.^{278, 279} При проведении реакций перфторалкилиодидов с бензолом в присутствии металлов (Rh, Pd, Pt, Ru, Cu, RaNi, Co) и водного бикарбоната калия получаются перфторалкилбензолы,^{311, 312} причем замещение идет с невысоким выходом.

Роль металла заключается в восстановительной генерации радикала $\text{R}_F\dot{\text{I}}$ из R_FI . Дальнейшие превращения зависят от характера субстрата: возможно либо последующее присоединение радикала $\text{R}_F\dot{\text{I}}$ по кратной связи $\text{C}=\text{C}$, либо замещение атома водорода или галогена у атома углерода кратной

связи. Так, в присутствии цинка перфторалкилиодиды в сульфолане или воде образуют перфторалканы,³¹³ тогда как в ДМФА они реагируют с альдегидами, давая соответствующие спирты.³¹⁴

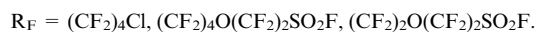
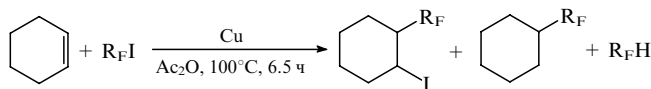


В результате взаимодействия бромтриформетана с альдегидами и цинком в *N*-метилпирролидоне получаются спирты,³¹⁵ а из ДМФА в условиях катодного синтеза образуется трифторацетальдегид.³¹⁶

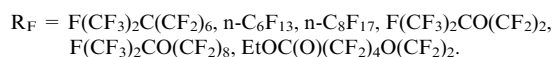
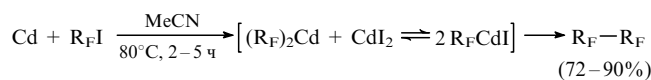
Следует отметить, что и другие металлы активируют реакции перфторалкилиодидов и -бромидов с электрофилами. При проведении реакции бромтриформетана с триметилхлорсиланом в присутствии порошка алюминия в *N*-метилпирролидоне образуется триметил(трифторметил)-силан (выход 62%).³¹⁷ При использовании кадмия получается перфторалкан (выход 72–90%).³¹⁸ Реакция $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ с $\text{Bu}^n\text{CH}=\text{CH}_2$ в присутствии Mg приводит к продукту присоединения, $\text{Bu}^n\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$, с высоким выходом, а с $\text{Bu}^n\text{C}\equiv\text{CH}$ — к смеси (*E*)- и (*Z*)- $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{ClBu}^n$ (см.²⁸⁸).

Описаны реакции перфторалкилиодидов с ароматическими соединениями (табл. 8) с олефинами с участием меди.^{319–322} В качестве растворителей используют диэтиленгликоль, ацетонитрил, уксусный ангидрид.

В результате взаимодействия перфторалкилиодидов с циклогексеном в присутствии каталитических количеств меди получают продукты присоединения по кратной связи и продукты восстановления.



Реакции, катализируемые металлами (например, Zn, Cd), вероятно, протекают через промежуточное образование металлоорганических соединений: цинкоорганического соединения типа $\text{CF}_3\text{ZnBr} \cdot \text{L}_n$ (см.³¹⁴) или кадмийорганического соединения,³¹⁸ из которых генерируется перфторалкильный радикал.



Таким образом, инициирование разрыва связи $\text{C}-\text{Hal}$ под действием металлов является наиболее удобным и простым методом активации реакций R_FI с алкенами и алкинами.²⁸⁸

Естественно было ожидать, что аналогичным каталитическим действием будут обладать и соли переходных метал-

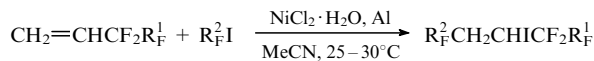
Таблица 8. Реакции бром- и иодароматических соединений с перфторалкилиодидами R_FI в присутствии меди.³²¹

ArHal	R_F	Условия реакции			Продукт	Выход, %
		растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$		
PhI	n-C ₇ F ₁₅	DMSO	125	23	n-C ₇ F ₁₅ Ph	78
	n-C ₈ F ₁₇	DMSO	130	15	n-C ₈ F ₁₇ Ph	83
C ₁₀ H ₇ Br	n-C ₇ F ₁₅	DMSO	125	34	n-C ₇ F ₁₅ C ₁₀ H ₇	45
C ₁₀ H ₇ I	n-C ₇ F ₁₅	DMSO	125	48	n-C ₇ F ₁₅ C ₁₀ H ₇	89
	n-C ₈ F ₁₇	C ₅ H ₅ N	120	16	n-C ₈ F ₁₇ C ₁₀ H ₇	96

Таблица 9. Реакции фторсодержащих алкенов $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{R}_F^1$ с перфторалкилиодидами R_F^2I (25–30°C, 12 ч, молярное соотношение алкен : R_F^2I : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 2.0 : 1.0 : 0.2 или 5.0 : 1.0 : 0.2).³²³

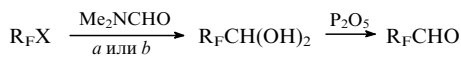
R_F^1	R_F^2	Продукт	Выход, %
$\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$	ClC_4F_8	$\text{ClC}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_3\text{F}_6\text{Cl}$	55
	$\text{ClC}_6\text{F}_{12}$	$\text{ClC}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_3\text{F}_6\text{Cl}$	56
	$\text{ClC}_8\text{F}_{16}$	$\text{ClC}_8\text{F}_{16}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_3\text{F}_6\text{Cl}$	55
$\text{C}_5\text{F}_{10}\text{Cl}$	ClC_4F_8	$\text{ClC}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_5\text{F}_{10}\text{Cl}$	58
	$\text{ClC}_6\text{F}_{12}$	$\text{ClC}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_5\text{F}_{10}\text{Cl}$	60
	$\text{ClC}_8\text{F}_{16}$	$\text{ClC}_8\text{F}_{16}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_5\text{F}_{10}\text{Cl}$	59
C_3F_7	$\text{ClC}_6\text{F}_{12}$	$\text{ClC}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_3\text{F}_7$	45
	$\text{ClC}_8\text{F}_{16}$	$\text{ClC}_8\text{F}_{16}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CFC}_3\text{F}_7$	50

лов в сочетании с металлом нулевой валентности. Действительно, показано, что система $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Al}$ эффективно инициирует реакции R_FI с $\text{R}_F\text{CH}=\text{CH}_2$, приводя к продуктам присоединения по кратной связи, правда, с умеренными выходами.³²³ Например, выход аддукта, образовавшегося в результате взаимодействия этилена с R_FI в MeCN в присутствии 20 мол.% $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 9) и 2 экв. Al при 25–30°C в течение 12 ч составил 45–60%.³²³ Вместо алюминия может быть использован цинк.³²⁴



$\text{R}_F^1 = \text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}, \text{C}_5\text{F}_{10}\text{Cl}, \text{C}_3\text{F}_7$; $\text{R}_F^2 = \text{ClC}_4\text{F}_8, \text{ClC}_6\text{F}_{12}, \text{ClC}_8\text{F}_{16}$.

Интересное превращение было обнаружено при нагревании перфторалкилиодидами, -бромидов и -хлоридов в ДМФА в присутствии соединений Sn^{II} ($\text{SnCl}_2 - \text{Al}$)³²⁵ или Pb^{II} ($\text{PbBr}_2 - \text{Al}$),^{326–329} промотированных алюминием: происходило формирование моногидратов перфторалкилальдегидов.^{325–329}



Реагенты и условия	R_FX	Выход, %	Реагенты и условия	R_FX	Выход, %
а) SnCl_2 , Al , 20°C, 10 ч	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	80	б) PbCl_2 , Al	$\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$	80
	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	97		$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{Cl}$	85
	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{I}$	88		$\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{Cl}$	88
	$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	90		$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$	82
	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Br}$	84		$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{Cl}$	86
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$	89		$\text{Bu}^n\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$	91
				$\text{Bu}^n\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_6\text{Cl}$	93

Выходы продуктов и условия реакций представлены в табл. 10 и 11.

Перфторалкилирование ДМФА перфторалкилиодидами и α, ω -дибромперфторалканами в присутствии $\text{Al} - \text{SnCl}_2$ или $\text{Al} - \text{PbBr}_2$ значительно ускоряется при использовании ультразвука,³³⁰ нашедшего в последнее время широкое применение для активации органических реакций.^{331–333} Так, для завершения реакции в обычных условиях требуется 4–24 ч, тогда как при активации ультразвуком — только 0.25–3 ч. Возможность осуществления перфторалкилирования перфторалкилиодидами в присутствии различных металлов, например цинка, магния и других, под действием ультразвука была показана в ряде работ.^{255, 334–337}

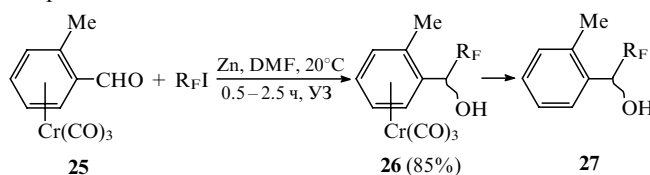
Реакция циклогексанона с $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ в гексане при катализе магнием и активации ультразвуком приводит к 1-перфторбутилциклогексанолу (выход ~81%).³³⁶

Перфторалкилирование может проходить в присутствии цинка в ТГФ, при этом катализатором служит трифенилфосфиновый комплекс палладия. В отсутствие катализаторов, используя цинк в ДМФА, можно проводить реакции перфторалкилиодидами с соединениями, содержащими карбо-

Таблица 10. Реакция перфторалкилиодидами с ДМФА в присутствии системы $\text{SnE}_2 - \text{Al}$.³²⁵

R_FX	SnE_2	Условия реакции		Продукт	Выход, %
		$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$		
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	SnCl_2	16	6	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{CHO}$	80
	SnCl_2	15	10	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{CHO}$	88
	SnBr_2	15	6	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{CHO}$	83
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	SnCl_2	15	8	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{CHO}$	97
	SnBr_2	15	9	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{CHO}$	75
	SnF_2	15	5	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{CHO}$	85
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{I}$	SnBr_2	15	10	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_8\text{CHO}$	79
$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	SnCl_2	15	8	$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CHO}$	90
$\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{Br}$	SnCl_2	15	12	$\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CHO}$	84
$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{Br}$	SnCl_2	15	12	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CHO}$	89
	SnBr_2	15	15	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CHO}$	74
	SnF_2	15	6	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CHO}$	90

нильную группу. Например, при взаимодействии перфторалкилиодидами с комплексом *o*-толуилового альдегида с карбонилем хрома **25** образуются соответствующие спирты **26**, которые далее отщепляют $\text{Cr}(\text{CO})_3$, превращаясь в спирты **27**.³³⁸

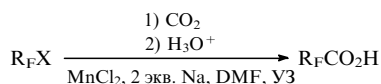


Позднее³³⁸ были продемонстрированы возможности применения ультразвука в реакциях перфторалкилиодидами и -бромидов с различными карбонильными соединениями и

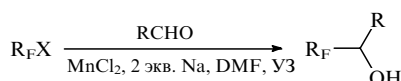
Таблица 11. Синтез полифторированных альдегидов и их моногидратов из перфторалкилгалогенидов и ДМФА в присутствии солей, промотированных алюминием, при активации ультразвуком и без нее.³³⁰

R_FX	Активация ультразвуком	Время, ч	Продукт	Выход, %
<i>Катализатор — SnCl_2</i>				
$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	+	0.25	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CHO}$	41
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	—	24	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}(\text{OH})_2$	80,
			$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CHO}$	65
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}_2$	+	0.25	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}(\text{OH})_2$	60,
			$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CHO}$	65
			$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}(\text{OH})_2$	78,
$\text{BrC}_8\text{F}_{16}\text{Br}$	+	3	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CHO}$	65
			$(\text{HO})_2\text{CHC}_8\text{F}_{16}\text{CH}(\text{OH})_2$	90,
			$\text{OCHC}_6\text{F}_{12}\text{CHO}$	69
<i>Катализатор — PbBr_2</i>				
$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	+	0.25	$\text{C}_4\text{F}_9\text{CHO}$	50
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	—	16	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}(\text{OH})_2$	74,
			$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CHO}$	65
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$	+	0.25	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}(\text{OH})_2$	70,
			$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CHO}$	62
			$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}(\text{OH})_2$	70,
$\text{BrC}_6\text{F}_{12}\text{Br}$	—	4	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CHO}$	60
			$(\text{HO})_2\text{CHC}_6\text{F}_{12}\text{CH}(\text{OH})_2$	80,
$\text{BrC}_8\text{F}_{16}\text{Br}$	+	1.5	$\text{OCHC}_6\text{F}_{12}\text{CHO}$	65
			$(\text{HO})_2\text{CHC}_6\text{F}_{12}\text{CH}(\text{OH})_2$	87,
			$\text{OCHC}_6\text{F}_{12}\text{CHO}$	60
$\text{BrC}_8\text{F}_{16}\text{Br}$	+	1.5	$(\text{HO})_2\text{CHC}_8\text{F}_{16}\text{CH}(\text{OH})_2$	83,
			$\text{OCHC}_8\text{F}_{16}\text{CHO}$	60

алкилгалогенидами в присутствии систем $\text{MnCl}_2\text{--Na}$ и AgBr--Li .³³⁹ Это позволило разработать простой метод получения перфторкарбоновых кислот и частично фторированных вторичных спиртов с использованием диоксида углерода и альдегидов соответственно. Натрий и литий выступают в данном случае в качестве восстановителей, приводящих к образованию активных металлов (марганца и серебра), которые дают с перфторалкилгалогенидами активные металлоорганические производные. Последние и реагируют с карбонильным соединением.



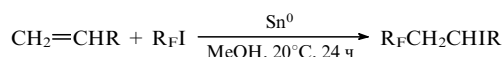
$\text{R}_\text{F}\text{X}$	i-C ₃ F ₇ I	n-C ₄ F ₉ I	n-C ₄ F ₉ Br	n-C ₆ F ₁₃ I	n-C ₈ F ₁₇ I	n-C ₈ F ₁₇ Br
Выход, %	41	52	39	62	61	46



$\text{R}_\text{F}\text{X}$	CF ₃ I	n-C ₄ F ₉ Br	n-C ₄ F ₉ I	n-C ₈ F ₁₇ Br
R	Ph	Ph	C ₅ H ₁₁	Et
Выход, %	52	51	32	38

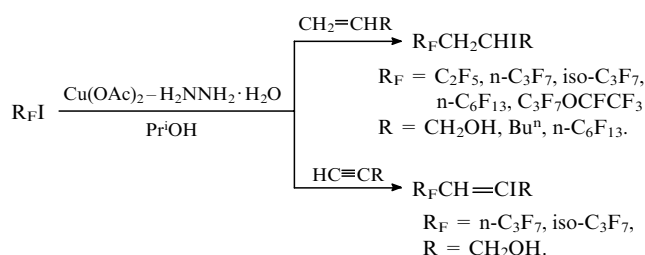
Активность перфторалкилгалогенидов уменьшается в ряду $\text{R}_\text{F}\text{I} > \text{R}_\text{F}\text{Br} \gg \text{R}_\text{F}\text{Cl}$.

Система Sn--AgOAc или $\text{Sn--Cu}_2\text{Cl}_2$ может эффективно катализировать реакцию перфторалкилиодидов с алкенами в относительно мягких условиях.²⁸⁴ Наиболее подходящим растворителем для этих реакций является метанол. Так же эффективно совместное использование металлических Sn^0 и Al^0 .



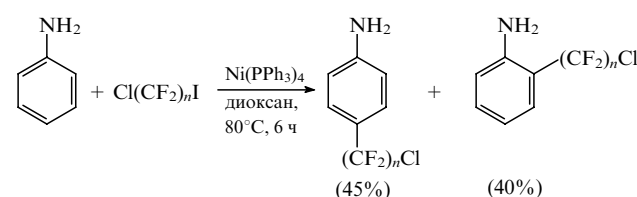
$\text{R} = \text{Me}(\text{CH}_2)_5, \text{MeO}(\text{CH}_2)_2, \text{HOCH}_2, \text{PhCH}_2, \text{HO}(\text{CH}_2)_4, (\text{EtO}_2\text{C})_2\text{CHCH}_2, \text{Me}_2\text{CHCH}_2$; $\text{R}_\text{F} = \text{n-C}_4\text{F}_9, \text{n-C}_6\text{F}_{13}$.

Найдено, что система ацетат меди–гидразингидрат также катализирует реакции перфторалкилиодидов с алкенами и алкинами,³⁴⁰ выходы продуктов составляют 65–90%.



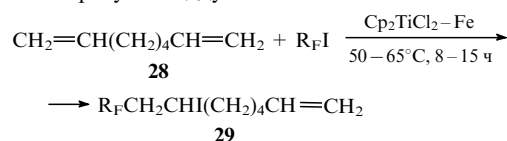
В этих реакциях активна и система KF--CuSO_4 .³⁴¹ В ее присутствии натриевые соли перфторалкансульфиновой кислоты реагируют с алкенами, образуя продукты присоединения по кратной связи $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHIR}$.

Комплексные соединения никеля эффективно катализируют перфторалкилирование ароматических соединений под действием полифторалкилиодидов.³⁴²



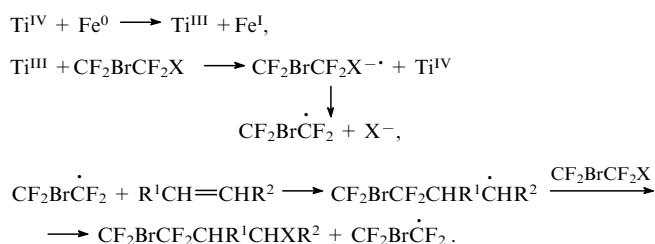
Авторы работы³⁴³ обнаружили, что система $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{--Fe}$ является катализатором реакций перфторалкилиодидов и -бромидов $\text{XCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с алкенами и алкинами. В результате обычно получают аддукты состава 1:1.^{343–345} Если в качестве алкена используется

окта-1,7-диен (**28**), то затрагивается только одна кратная связь и образуется аддукт **29**.

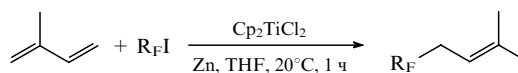


$\text{R}_\text{F} = \text{ClC}_4\text{F}_8$ (87%), C_4F_9 (88%), $(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ (92%), CF_2ClCF_2 (90%).

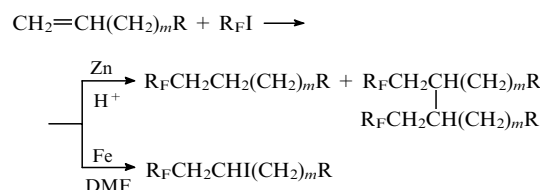
В присутствии 30 молей Fe и 2 молей Cr_2TiCl_2 1,2-дигалогентетрафторэтан $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) реагирует с алкенами в EtOH в атмосфере азота, давая продукты присоединения с превосходными выходами (табл. 12). Имеющиеся факты указывают на радикальный механизм процесса. При перфторалкилировании под действием $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{X}$ в присутствии Cr_2TiCl_2 в качестве катализатора может генерироваться 2-бромтетрафторэтильный радикал, вероятно, в соответствии со следующей схемой:^{346, 347}



Дихлоробис(циклопентадиенил)титан(IV) в присутствии цинка в ТГФ или ДМФА при комнатной температуре катализирует перфторалкилирование изопрена перфторалкилиодидом, приводящее к продукту восстановительного присоединения по одной кратной связи.³³⁴ Ультразвук активирует этот процесс.

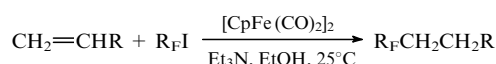


При использовании цинка в качестве катализатора реакции перфторалкилиодидов с алкенами происходят процессы присоединения и восстановления, а кроме того, димеризация промежуточно образующихся радикалов.³³⁵ При проведении этой реакции в CH_2Cl_2 соотношение продуктов меняется. При использовании железа в ДМФА образуется только продукт присоединения, как это происходит и при использовании AIBN.

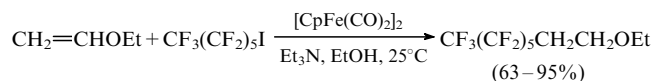


$\text{R}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}$; $\text{R} = \text{CO}_2\text{H}, \text{CH}_2\text{OH}$; $m = 0, 2, 8$.

Димер циклопентадиенилдикарбонилжелеза также действует как эффективный катализатор реакции перфторалкилиодидов с производными алкенов.^{348, 349}

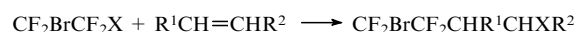


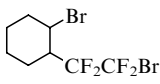
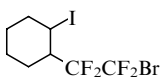
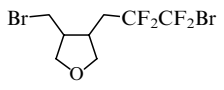
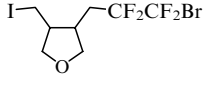
$\text{R}_\text{F} = \text{F}(\text{CF}_2)_n$ ($n = 4, 6, 8$), $\text{Cl}(\text{CF}_2)_6$; $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{CN}, \text{COMe}$.



$\text{R}_\text{F} = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{C}_3\text{F}_7, \text{CF}(\text{CF}_3)_2$.

Успешное перфторалкилирование алкенов, содержащих электроноакцепторные заместители (акрилаты, акрилонитрил, винилметилкетон и т.д.), было осуществлено при исполь-

Таблица 12. Реакция алкенов с 1,2-дигалогентетрафторэтаном, инициируемая системой $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 - \text{Fe}$.³⁴⁵

Алкен	$\text{R}_\text{F}\text{X}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	Продукт	Выход, %
Окт-1-ен	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$	55	10	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{CHIC}_6\text{H}_{13}$	96
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$	25	15	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{CHIC}_6\text{H}_{13}$	91
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	55	15	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_{13}$	95
Гекс-1-ен	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	60	15	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{CHBrC}_4\text{H}_9$	93
Гекса-1,5-диен	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	60	26	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{CHBr}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	78
Циклогексен	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	70	36		92
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$	65	24		92
Аллиловый спирт	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$	65	13	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{CHICH}_2\text{OH}$	96
Диаллиловый эфир	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	60	8		95
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$	55	7		94

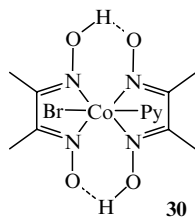
зовании в качестве катализатора системы Zn –бис(диметилглиоксимат)пиридинкобальт(II)бромид ($\text{BrCo}(\text{dmgH})_2\text{Py}$, **30**) в этаноле (табл. 13).^{205, 256, 259, 343, 350–354} В эту реакцию были вовлечены и озоноопасные бромперфторалканы (бромфреоны), употребление которых в настоящее время запре-

щено. Благодаря относительно мягким условиям проведения реакции этот метод удобен для синтеза эфиров карбоновых кислот, нитрилов, кетонов с перфторалкильным фрагментом. Порошок цинка был выбран как агент-восстановитель, действующий в паре с катализатором $\text{BrCo}(\text{dmgH})_2\text{Py}$ (**30**).^{205, 343}

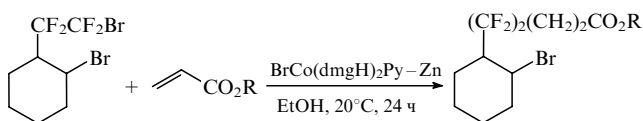
Таблица 13. Перфторалкилирование алкенов перфторалкилодидами в присутствии каталитической системы **30**– Zn .³⁵⁴

Алкен	$\text{R}_\text{F}\text{X}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	Продукт	Выход, % ($E:Z$)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	15	0.5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	56
	$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	20	0.5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	71
	$\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	20	0.5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	72
	$\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{I}$	20	0.5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	75
	$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{I}^a$	65	10	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	92
	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	75	11	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	93
	$\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$	50	10	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	90
	CF_2Br_2	70	24	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	90
	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	30	2	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	61
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{I}$	65	10	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	93
	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	30	2.5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	71
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$	30	3	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	69
	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Br}$	30	3.5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	75
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$	30	4	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	70
	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	30	5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$	45
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}$	$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	25	4	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$	49
	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	30	3.5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$	64
	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Br}$	45	5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$	72
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$	45	5	$\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$	53
	$\text{ClC}_4\text{F}_8\text{I}$	25	8	$\text{R}_\text{F}\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	85 (26:74)
	$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	20	7	$\text{R}_\text{F}\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	73 (9:91)
$\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Br}$	30	7	$\text{R}_\text{F}\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	76 (30:70)
	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Br}$	30	10	$\text{R}_\text{F}\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	65 (28:72)

^a Реакцию проводили в присутствии каталитической системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 - \text{Fe}$.



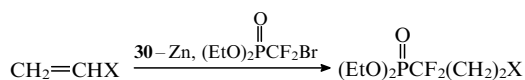
Система **30**–Zn оказалась эффективной в реакциях $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{AcO}$) с производными алкинов $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_5\text{H}_{11}$). Выход продукта циклизации — 3-этил-4,4,5,5-тетрафторциклопентена — составил 40–50%.³⁴³ В присутствии этой системы циклические полифторалкилбромиды активно реагируют с алкенами.



Сам цинк также оказывает существенное влияние на реакцию алкенов с перфторалкилиодидами. Например, взаимодействием $\text{Me}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ с $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{I}$ был получен $\text{Me}(\text{CH}_2)_4\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ с выходом 90%.³⁵¹

Сообщалось о применении системы **30**–Zn для перфторалкилирования ненасыщенных углеводородов под действием перфторалкилиодидов и -бромидов.^{256, 259, 344} Например, описано перфторалкилирование фреоном-2402 (1,2-дибром-1,1,2,2-тетрафторэтаном) разнообразных алкенов — циклических или линейных, симметричных или несимметричных — с образованием производных, содержащих фрагмент CF_2CF_2 .^{354, 355} Отметим, что активация связи C–Br, например в молекуле $\text{RCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$, кобальтом в низкой степени окисления в условиях *in situ* достаточно эффективна, что позволило вовлечь эти соединения в реакцию с ненасыщенными субстратами.²⁵⁹

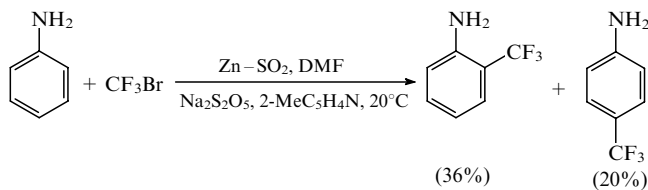
(Диэтоксифосфорил)диформетильная группа была успешно введена в молекулы алкенов, содержащих электроноакцепторные заместители, реакцией с $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}$ в присутствии системы **30**–Zn.^{344, 346–348}



$\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{CO}_2\text{H}, \text{CN}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CONH}_2, \text{COMe}, \text{OAc}, \text{OEt}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{Bu}^n$.

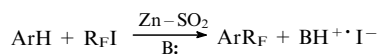
Выход продуктов указанной реакции повышается при добавлении 1 экв. HCOONH_4 . Возможно, поверхность цинка активируют ионы аммония. Можно использовать для этих целей и другие аммониевые соли, такие как NH_4Cl , NH_4Br и NH_4OAc , однако выходы продуктов при этом снижаются.

Восстановление коммерческого фреона-1301 (бромтрифторметана) до трифторметильного радикала, обладающего электрофильным характером, при действии системы Zn– SO_2 в ДМФА в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и оснований (Na_2HPO_4 , 2-метилпиридина) открыло путь к трифторметилированию ароматических и гетероциклических соединений.^{138, 171, 267, 353, 355–357} Так, реакция CF_3Br с анилином в присутствии этой системы приводит к смеси *орто*- и *пара*-трифторметилзамещенных производных с преобладанием *орто*-изомера.

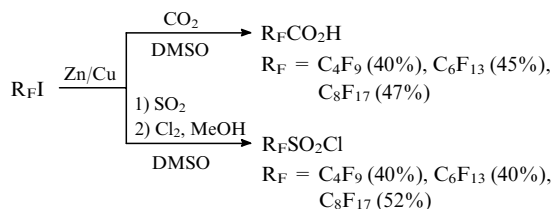


Трифторметилирование пиррола и *N*-метилпиррола идет в положение 2.

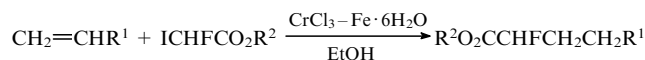
В присутствии этой системы перфторалкилиодиды $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{I}$ ($n = 1, 2, 4, 6, 8$) также эффективно реагируют с производными бензола, содержащими электронодонорные заместители (фенолами, анизолом, анилинами, аминифенолами, толуолом и пирролом).



Представляет интерес реакция перфторалкилиодидов с CO_2 в присутствии Zn/Cu-пары в ДМСО, в результате которой образуется перфторированная карбоновая кислота.^{358–360} Продуктами аналогичной реакции с SO_2 являются соответствующие перфторалкансульфохлориды.³⁶⁰



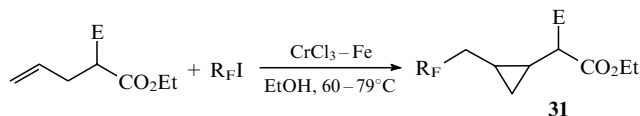
Некоторые галогениды металлов также оказались эффективными катализаторами перфторалкилирования. Так, окислительно-восстановительная система CrCl_3 –Fe в этаноле при 60–70°C позволяет осуществить перфторалкилирование олефинов, содержащих электроноакцепторные заместители,^{256, 347, 361, 362} под действием CF_2Br_2 (табл. 14)²⁰⁵, CF_3Cl или ICHFCO_2R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).²⁸⁷



$\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{Me}$ (71%), CO_2Et (78%), CN (74%), COMe (75%);

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}$.

Система CrCl_3 –Fe эффективна в реакции перфторалкилиодидов $\text{Cl}(\text{CF}_2)_n\text{I}$ ($n = 2, 4, 6, 8$), $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ и $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ с метил- α -ацетиламиноакрилатом; при этом с выходами 65–80% образуются производные β -перфторалкил- α -аминокислоты $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHAc})\text{CO}_2\text{Me}$. В результате взаимодействия перфторалкилиодидов с диэтилаллилмалонатом и его аналогами в присутствии системы CrCl_3 –Fe получают перфторалкилметилзамещенные производные циклопропана **31** с высокими выходами.^{355, 356} Наилучшим растворителем в данном случае является этанол.



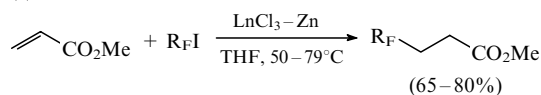
R_f	E	Выход, %	R_f	E	Выход, %
C_2F_5	CO_2Et	89	C_6F_{13}	COMe	92
C_6F_{13}	CO_2Et	92	C_4F_9	CN	76
C_8F_{17}	CO_2Et	85	C_8F_{17}	CN	70
C_4F_9	COMe	87	C_6F_{13}	CN	69
C_8F_{17}	COMe	85			

Таблица 14. Реакции алкенов, содержащих электроноакцепторные заместители, с CF_2Br_2 в присутствии системы $\text{Fe}-\text{CrCl}_3$ в EtOH .²⁰⁵

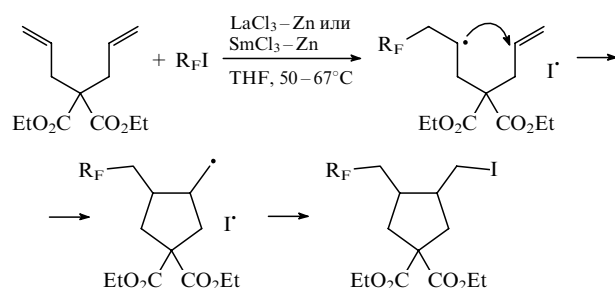
Алкен	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	Продукт	Выход, %
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Et}$	60	20	$\text{CF}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Et}$	72
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	60	20	$\text{CF}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$	62
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et}$	60	24	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et}$	80
$\text{MeCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	75	24	$\text{CF}_2\text{BrCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	43
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	65	20	$\text{CF}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	64
$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	70	20	$\text{CF}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$	72
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	60	18	$\text{CF}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	62
$\text{CH}_2=\text{CHCOMe}$	60	20	$\text{CF}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{COMe}$	60
$\text{CH}_2=\text{CHBu}^n$	60	10	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CHBrBu}^n$	96
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_{13}\text{-n}$	60	10	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_{13}\text{-n}$	84
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	60	6	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CHBr}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	72
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Ac}$	60	13	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CHBr}(\text{CH}_2)_2\text{Ac}$	64
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{Me}$	60	8	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CHBr}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{Me}$	64
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OAc}$	60	12	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{OAc}$	30
	12	8	$\text{CF}_2\text{BrCH}_2\text{CHBr}(\text{CH}_2)_3\text{Me}$	74

Аналогично действуют системы YbCl_3-Zn и LnCl_3-Zn .^{138, 251, 254, 256} Так, реакция перфторгексилотиоидида с $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OAc}$ в ТГФ в присутствии системы YbCl_3-Zn приводит к $\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_3\text{OAc}$ с выходом 95%. Это можно объяснить тем, что первоначальный продукт присоединения по кратной связи подвергается восстановлению по связи $\text{C}-\text{I}$.

Изучены²⁵⁰⁻²⁵⁶ возможности системы YbCl_3-Zn как эффективного катализатора реакций перфторалкилиодидов с алкенами (табл. 15). В тетрагидрофуране эта реакция завершается за несколько минут, а в EtOH или в бензоле она не идет.



Взаимодействие замещенного гепта-1,6-диена с перфторалкилиодидом в присутствии системы LaCl_3-Zn или SmCl_3-Zn сопровождается циклизацией по второй кратной связи с образованием смеси соответствующих *цис*- и *транс*-3-иодметил-4-перфторалкилметил-1,1-ди(этоксикарбонил)циклопентанов (соотношение 4:1).¹³⁸

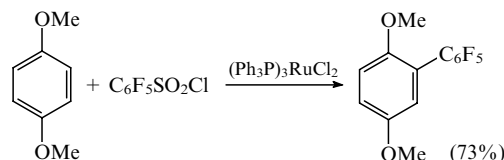


$\text{R}_f = \text{ClC}_4\text{F}_8, \text{ClC}_6\text{F}_{12}, \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}$.

Система $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}$ в ТГФ оказалась эффективной в реакции иодфторацетатов с алкенами, приводящей к δ -иодэфирам с хорошими выходами.²⁵¹⁻²⁵³ В то же время при использовании перфторалкилиодидов происходит замещение атома хлора на атом водорода.²⁵²

Активация перфторалкилиодидов комплексами переходных металлов. Комплексы переходных металлов также эффективно активируют перфторалкилиодиды.

Для проведения перфторалкилирования и -арилирования ароматических и гетероциклических соединений и алкенов вместо перфторалкилиодидов можно использовать перфторалкансульфохлориды $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Cl}$ ($n = 1-20$) и пентафторбензолсульфохлорид, а в качестве катализатора — $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$.^{355, 363-367}



$$\text{ArH} + \text{R}_f\text{SO}_2\text{Cl} \xrightarrow[120^\circ\text{C, 19 ч}]{(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2} \text{ArR}_f + \text{SO}_2$$

R_f	Ar	Выход, %	R_f	Ar	Выход, %
CF_3	Ph	41	C_6F_{13}	Ph	44
CF_3	MeC_6H_4	36	C_6F_{13}	MeC_6H_4	54
CF_3	MeOC_6H_4	58	C_6F_{13}	MeOC_6H_4	59
CF_3	$1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$	63	C_6F_{13}	$1,4\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$	41
C_6F_{13}	$1,4\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$	71			

В реакции с алкенами образуется продукт присоединения по кратной связи.^{301, 368, 369}

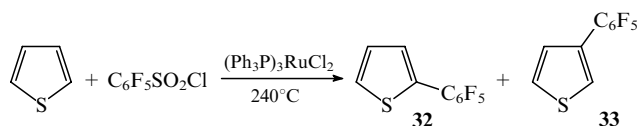
Таблица 15. Перфторалкилирование алкенов перфторалкилиодидами в присутствии системы YbCl_3-Zn .²⁵¹

Алкен	R_f	Время, мин	Продукт	Выход, %
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OAc}$	$\text{F}(\text{CF}_2)_6$	6	$\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_3\text{OAc}$	95
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{F}(\text{CF}_2)_6$	7	$\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	56
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	$\text{F}(\text{CF}_2)_6$	10	$\text{F}(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	60
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_{13}\text{-n}$	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_8$	10	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	58

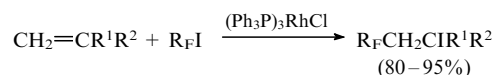
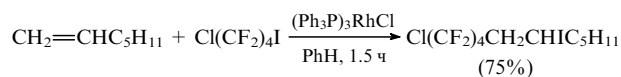
Примечание. Мольное соотношение алкен : R_fI : YbCl_3 : $\text{Zn} = 1.00 : 1.00 : 0.05 : 0.50$.

Эта каталитическая система оказалась эффективной в реакциях перфторалкилирования аренов^{363, 364, 370, 371} и силиловых эфиров енолов перфторалкансульфохлоридами (табл. 16).³⁶⁶

Полифторфенилирование различных производных тиафена под действием $C_6F_5SO_2Cl$ было также исследовано в присутствии комплекса $(Ph_3P)_3RuCl_2$ в подобных условиях. Результаты полифторфенилирования производных тиафена представлены в табл. 17.^{366, 367}



В присутствии катализатора Уилкинсона — трис(трифенилфосфин)родийхлорида — перфторалкилиодиды присоединяются к алкенам при 80°C.^{298, 372} Этот катализатор обеспечивает высокую химическую селективность при мягких условиях проведения процесса.



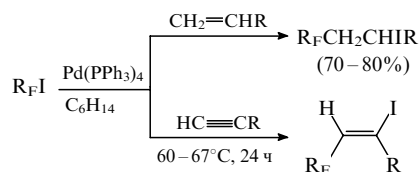
$R_F = Cl(CF_2)_4, F(CF_2)_4, Cl(CF_2)_6, Cl(CF_2)_2$;

$R^1 = n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, Bu^n, Me_2CHCH_2, Et$; $R^2 = H, Me$.

Перфторалкилиодиды R_FI ($R_F = Cl(CF_2)_4, Cl(CF_2)_6, CF_3(CF_2)_3$) взаимодействуют с олефинами и алкинами в присутствии $Ir(H)(CO)(PPh_3)_3$. Продуктами присоединения по тройной связи являются преимущественно *E*-изомеры.³⁵⁸

Генерированный из перфторалкилиодидов под действием металлов или комплексов переходных металлов перфторалкильный радикал $R_F\cdot$ гладко реагирует с алкенами, содержащими как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. При этом, как и в реакциях сульфатодегалогенирования, указанные комплексы успешно катализируют присоединение перфторалкилгалогенидов к алкенам обоих типов.

Тетракис(трифенилфосфин)палладий также эффективен в реакциях перфторалкилиодидов с алкенами и алкинами в гексане.^{278, 302, 305, 310, 373-376}



$R_F = CF_3(CF_2)_3, CF_3(CF_2)_2, CF_3(CF_2)_5$; $R = (CH_2)_2OH, Ph, n-C_6H_{13}, SiMe_3, Bu^n, CH_2SiMe_3, (CH_2)_2CO_2Me, CH_2OH$.

Например, хлордодекафторгексилородид реагирует с гепт-2-еном в присутствии 0.5 мол.% Pd^0 при 20°C, образуя в течение 20 мин продукт присоединения с выходом 97%. Повышение температуры от 20 до 100°C мало сказывается на ходе реакции.

Перфторалкильная группа может быть введена вместо триалкилстаннильной, находящейся при атоме углерода у кратной связи, действием перфторалкилиодида в присутствии $Pd(PPh_3)_4$.³⁷⁷ Так, взаимодействие $(E)-PhCH=CHSnBu_3^n$ с перфторбутилоидом в присутствии $Pd(PPh_3)_4$ в гексане при кипячении в течение 4 ч приводит к $(E)-PhCH=CHC_4F_9$ с выходом 68%.^{297, 377}

Продуктами реакций R_FI ($R_F = CF_3, C_3F_7, C_6F_{13}$) с $CH_2=CHOR$ ($R = H, Bu^n$) в гексане в присутствии $Pd(PPh_3)_4$

Таблица 16. Реакции ароматических соединений с пентафторбензол-сульфохлоридом в присутствии комплекса $(Ph_3P)_3RuCl_2$ при 240°C.³⁶⁶

Субстрат	Время, ч	Продукт	Выход, %
PhH	24	C_6F_5Ph	73
PhOMe	4	$C_6F_5C_6H_4OMe^a$	14
PhCl	8	$C_6F_5C_6H_4Cl^b$	87
PhCN	4	$C_6F_5C_6H_4CN^c$	39
<i>p</i> -Me ₂ C ₆ H ₄	4	$C_6F_5C_6H_3Me_2$	59
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ CHMe ₂	4	$MeC_6H_3(C_6F_5)CHMe_2$	14
<i>p</i> -(MeO) ₂ C ₆ H ₄	2	$C_6F_5C_6H_3(OMe)_2$	5

^a Соотношение изомеров: *орто* : *мета* : *пара* = 43 : 16 : 41.

^b Соотношение изомеров: *орто* : *мета* : *пара* = 42 : 31 : 27.

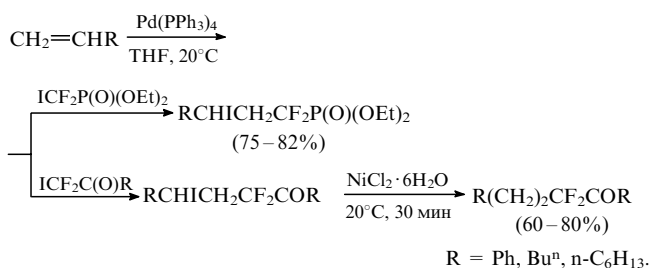
^c Соотношение изомеров: *орто* : *мета* : *пара* = 27 : 43 : 30.

Таблица 17. Реакции тиафена и его производных с пентафторбензол-сульфохлоридом в присутствии $(Ph_3P)_3RuCl_2$.³⁶⁶

Субстрат	Продукт	Выход, %
		22
		6
		14
		5
		7
		39
		17
		11

и Et_3N являются смеси *cis*- и *trans*- $R_FCH=CHOR$ (выходы 51–86%).³⁷⁸

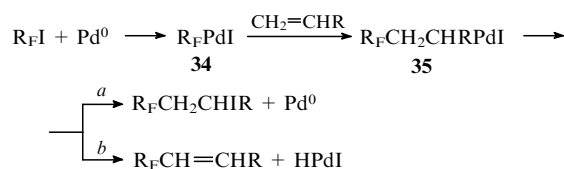
α, α -Дифторзамещенные эфиры карбоновых и фосфоновых кислот получают взаимодействием иодзамещенных производных этих кислот с олефинами в присутствии $Pd(PPh_3)_4$. При последующей обработке иодзамещенного производного $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ происходит его восстановление.^{158, 250-256}



$R = Ph, Bu^n, n-C_6H_{13}$.

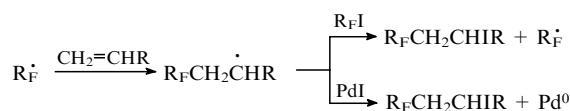
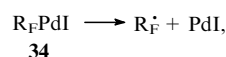
Отметим, что нульвалентный палладий также катализирует реакции арил- или алкилгалогенидов с алкенами, приводящие к образованию продуктов присоединения.³⁷⁹

Наиболее вероятно, первоначально формируется комплекс **34**, который дает с алкеном органическое производное палладия **35**.³⁸⁰ Его дальнейшие превращения могут включать либо восстановление палладия до Pd⁰ с образованием продукта присоединения по кратной связи (путь *a*), либо отщепление атома водорода из β-положения под действием палладия, в результате чего получается новый олефин (путь *b*).



Палладий(0) — единственный возможный реагент, участвующий в образовании анион-радикала перфторалкилиодида (процесс восстановления), который при разложении дает перфторалкильный радикал, инициирующий дальнейшие превращения. Важным аргументом в пользу предлагаемого радикального механизма реакции является образование циклической системы при взаимодействии перфторалкилиодида с диаллиловым эфиром в присутствии Pd⁰.

Вместе с тем реакция может протекать через генерацию перфторалкильного радикала за счет разложения комплекса **34**. Перфторалкильный радикал далее реагирует с алкеном с образованием целевого продукта.

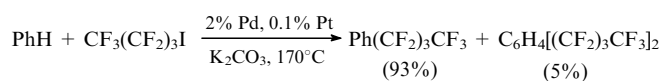


Из-за высокой активности и низкой концентрации возможных перфторалкильных радикалов, генерируемых в реакциях, не удалось зафиксировать их спектры ЭПР.²⁷⁸ Однако при использовании *N*-бензилиден-*трет*-бутиламин-*N*-оксида в качестве спиновой ловушки наблюдали хорошо разрешенный спектр ЭПР (захваченный радикал [Cl(CF₂)₄][•] проявлялся как [Cl(CF₂)₄CH(Ph)N(О)Bu[•]]).²⁷⁸ Эти результаты не только подтверждают наличие электронного переноса в ходе реакции, но и демонстрируют, что окисление Pd⁰ перфторалкилиодидом с формированием перфторалкилированного комплекса палладия типа **34** также протекает через стадию образования промежуточного радикала.

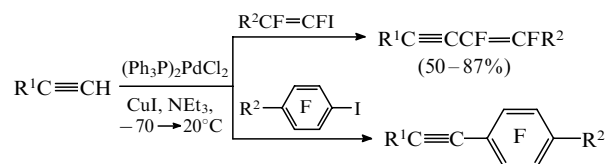
Фторсодержащие алифатические моно- и дикарбоновые кислоты были получены взаимодействием перфторалкилиодида или -бромидов с CO₂ в присутствии комплексов переходных металлов VIII группы с последующим гидролизом продуктов реакции.^{381, 382} Так, CF₃(CF₂)₇CO₂H выделена с выходом 40% после гидролиза продукта взаимодействия CF₃(CF₂)₇I с CO₂ в ДМФА в присутствии Pd(PPh₃)₄ при 60°C в автоклаве. Это указывает на промежуточное образование перфторалкильного радикала, который далее реагирует с диоксидом углерода.

При проведении реакции в присутствии алкенов и источника CO₂ промежуточный радикал, возникающий за счет присоединения по кратной связи перфторалкильного радикала, далее реагирует с CO₂ с образованием карбоновой кислоты. При использовании спирта в качестве растворителя продуктом является соответствующий эфир кислоты. Так, взаимодействием гекс-1-ена с C₈F₁₇I при 80°C в течение 12 ч в присутствии K₂CO₃ и дихлоробис(трифенилфосфин)палладия в этаноле получен C₈F₁₇CH₂CHBuCO₂Et с выходом 67%.^{383, 384}

Перфторалкилирование ароматических соединений может осуществляться под действием перфторалкилиодидов в присутствии нульвалентных переходных металлов (Rh, Pd, Pt, Ru, Cu, Ni, Re) и водного раствора K₂CO₃.³⁸⁵ Продукты дизамещения, как правило, образуются с низкими выходами.

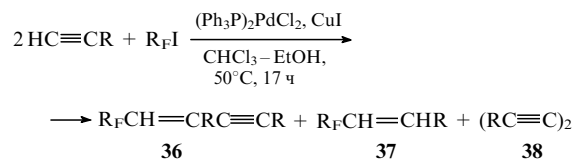


В то же время проведение реакции перфторвинил- и полифторарилиодидов с алкинами в присутствии комплекса (Ph₃P)₂PdCl₂ и CuI приводит к продуктам присоединения по тройной связи и отщепления HI.^{361, 373–376}



R¹ = OMe, NMe₂, F, Br; R² = (CH₂)_nMe (n = 3–6), Ph, (CH₂)₃CN, CH₂Oph, CH₂OH, CH(OH)Me.

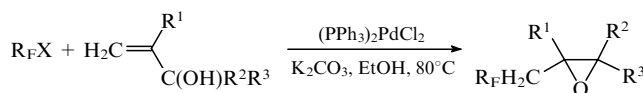
В результате взаимодействия перфторалкилиодидов с алкинами в присутствии палладиевого катализатора и оснований — K₂CO₃ или Et₃N — получаются смеси енинов и алкенов.³⁸⁶ Сокатализатор CuI способствует повышению выхода енинов. Лучшие результаты достигаются при использовании в качестве растворителя смеси CHCl₃–EtOH (5 : 1).



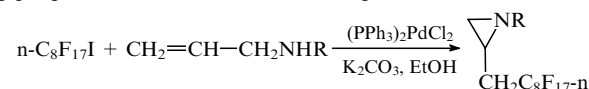
R _f	R	Выход, %		
		36	37	38
n-C ₈ F ₁₇	Bu ^a	74	3	7
n-C ₃ F ₇	SiMe ₃	70	—	—

Эти процессы просты, протекают без осложнений и позволяют широко варьировать функциональные группы, не используя ядовитые или опасные реагенты.

Соединения палладия оказались эффективными катализаторами реакций перфторалкилгалогенидов с аллиловыми спиртами, которые протекают в присутствии поташа и приводят к образованию полифторалкилзамещенных оксиранов (табл. 18).³⁸⁶



Аналогично в результате взаимодействия перфторалкилиодида с аллиламинами в этих же условиях получают перфторалкилметилзамещенные азиридины.

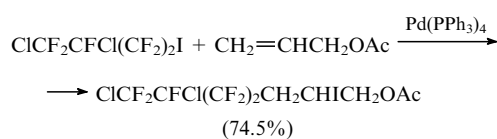


R = H (35%), Ph (41%).

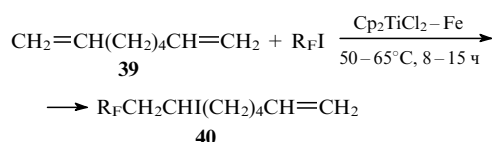
В то же время в реакции перфторалкилгалогенидов с аллилацетатом в присутствии Pd(PPh₃)₄ образуется продукт присоединения по кратной связи.³⁸²

Таблица 18. Реакции аллиловых спиртов $H_2C=CR^1C(OH)R^2R^3$ с перфторалкилиодидами R_FI в EtOH в присутствии $(Ph_3P)_2PdCl_2$.³⁸⁶

R^1	R^2	R^3	R_F	Выход окисрана, %
H	H	H	$n-C_8F_{17}$	70
H	H	Me	$n-C_8F_{17}$	71
H	Me	Me	$n-C_8F_{17}$	79
H	H	$n-C_6H_{13}$	CF_3	63
H	H	$n-C_6H_{13}$	C_2F_5	71
H	H	$n-C_6H_{13}$	$n-C_3F_7$	77
H	H	$n-C_6H_{13}$	$n-C_4F_9$	72
H	H	$n-C_6H_{13}$	$n-C_6F_{13}$	74
H	H	$n-C_6H_{13}$	$CF_2ClCFCl$	56



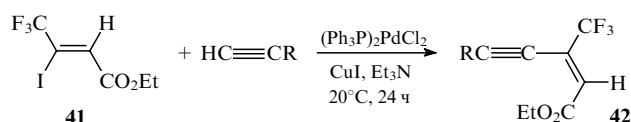
Авторы работы³²⁸ обнаружили, что эффективным катализатором реакции перфторалкилиодидов и -бромидов с окта-1,7-диеном (**39**) служит система дихлоробис(η-циклопентадиенил)титан(IV)–железо. В этом случае образуются продукты присоединения по одной кратной связи (**40**).



$R_F = ClC_4F_8$ (87%), C_4F_9 (88%), $(CF_2)_2CF$ (92%), CF_2ClCF_2 (90%), CF_2BrCF_2 (91%), $CF_2ClCFCl$ (81%).

Система Cp_2TiCl_2-Zn также эффективна в реакциях аллилбромидов с карбонильными соединениями.³²⁹

Этил-3-иод-4,4,4-трифтор-2(Z)-кетоноат (**41**) — ценный синтон в синтезе веществ, содержащих трифтометильную группу. Реакция ацетиленовых производных с эфиром **41** в присутствии $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ приводит к соединению **42**, в молекуле которого наряду с группой CF_3 имеется сопряженная система двойной и тройной связей.^{387, 388}



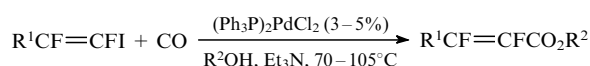
$R = SiMe_3$ (76%), Ph (87%), $(CH_2)_7Me$ (92%), $4-MeOC_6H_4$ (93%), $4-NO_2C_6H_4$ (88%), $(CH_2)_5Me$ (93%), $(CH_2)_3Me$ (91%).

При взаимодействии (E)- и (Z)-1-иод-1,2-дифторалкенов и (E)- и (Z)-β-иод-α,β-дифторстиролов с монооксидом углерода в присутствии катализатора $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, спирта и

Таблица 19. Реакции фенилацетилена с перфторалкилиодидами.¹⁸⁰

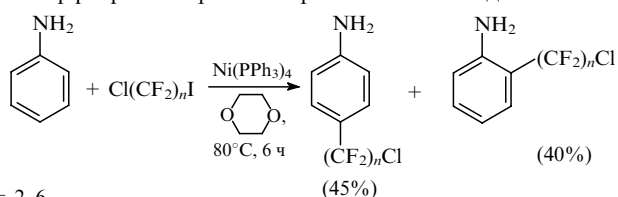
Катализатор	$T, ^\circ C$	$t, \text{ч}$	Конверсия, %	Выход, %
Ru/C	120	12	98.6	93
Pt/C	100	12	99.8	94
Ag/Al ₂ O ₃	125	11	99.7	94.5
Ni(CO) ₂ (PPh ₃) ₃	70	6	100	96
W(CO) ₅ [P(OEt) ₃]	90	5	95.7	89
Mo(CO) ₅ (PPh ₃)	80	5	97.9	92

триалкиламина при нагревании образуются эфиры карбоновых кислот.³⁸⁹



Кон-фигурация	R^1	Продукт	$T, ^\circ C$	Выход, %
Z	Bu ^t	(E)-Bu ^t CF=CFCO ₂ Bu	105	85
Z	Bu ^s	(E)-Bu ^s CF=CFCO ₂ Bu	105	92
Z	Ph	(E)-PhCF=CFCO ₂ Bu	105	89
E	Bu ⁿ	(Z)-Bu ⁿ CF=CFCO ₂ Et	95	82
Z	4-MeOC ₆ H ₄	(E)-4-MeOC ₆ H ₄ CF=CFCO ₂ Bu	80	86
Z	4-CNC ₆ H ₄	(E)-4-CNC ₆ H ₄ CF=CFCO ₂ Bu	80	96
Z	4-CF ₃ C ₆ H ₄	(E)-4-CF ₃ C ₆ H ₄ CF=CFCO ₂ Bu	80	89
E	4-MeOC ₆ H ₄	(Z)-4-MeOC ₆ H ₄ CF=CFCO ₂ Bu	70	86

Комплексы никеля также весьма эффективно катализируют перфторалкилирование ароматических соединений.³⁴²

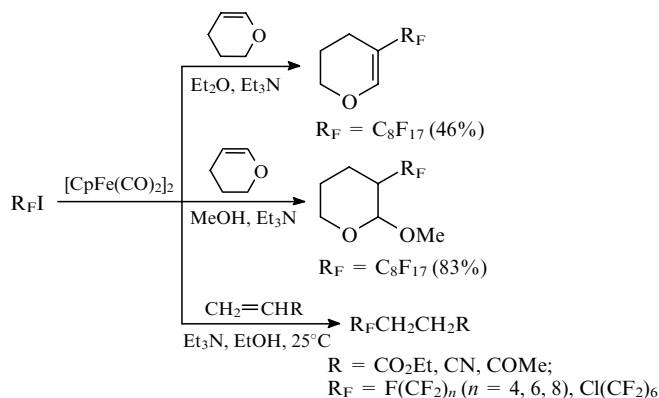


$n = 2, 6$.

Поиск новых методов синтеза фторорганических соединений основывался на использовании доступных карбонил нульвалентных металлов. Найдено, что достаточно эффективными катализаторами реакции R_FI с алкенами и алкинами могут служить карбонильные комплексы переходных металлов VIII группы.^{180, 382, 383} Так, перфторалкилиодиды реагируют с фенилацетиленом в присутствии карбонил переходных металлов, например $Ni(CO)_2(PPh_3)_3$, с образованием β-перфтороктилстирола (выход 89–96%) (табл. 19).

В зависимости от условий реакции пентакарбонил железа превращает первичный перфторалкилиодид в 1-иодперфторалк-1-ен или в перфторалкильный радикал, которые способны к перфторалкилированию ароматических соединений и алкенов.^{233, 390, 391} Присоединение $I(CF_2)_4I$ к $CH_2=CH_2$ в присутствии $Fe(CO)_5$ и $HOCH_2CH_2NH_2$ при 100°C в автоклаве приводит к $ICH_2CH_2(CF_2)_4CH_2CH_2I$ (выход 78%).

В присутствии $[CpFe(CO)_2]_2$ перфторалкилиодиды вступают в реакции присоединения или замещения с олефинами^{346, 348} и дигидропираном.³⁴⁸



При действии перфторалкилиодидов на триалкилсилильные производные алкенов в присутствии карбонила железа $Fe_3(CO)_{12}$ происходит замещение триалкилсилильной группы на перфторалкильную.^{392, 393}

Таблица 20. Эффект растворителя в реакции бут-1-ена и гекс-1-ена с $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ и $\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$ в присутствии $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.³⁹⁸

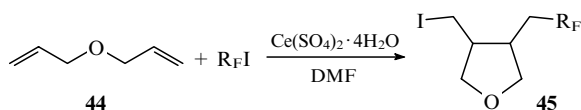
Растворитель	Конверсия, %		Выход продукта, %	
	A	B	C	D
DMF	100	100	81	82
MeOH	95	100	78	80
DMF – MeOH	50	60	31	38
DMSO	45	40	34	30
AcOH	0	0	0	0
$[\text{MeO}(\text{CH}_2)_2]_2\text{O}$	0	0	0	0

Примечание. Использованы следующие обозначения: A — $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$, B — $\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$, C — $\text{RCHICH}_2(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$, D — $\text{RCHICH}_2(\text{CF}_2)_6\text{Cl}$.

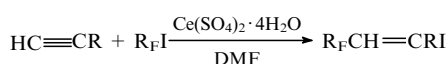
Таблица 21. Реакция алкенов $\text{RCH}=\text{CH}_2$ с перфторалкилгалогенидами R_FX в присутствии $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА.³⁹⁸

R	Выход при разных R_FX , %			
	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$	CF_2Br_2
Bu ⁿ	81	73	84	83
CH_2OH	73	74	56	—
n-C ₆ H ₁₃	82	85	82	86
n-C ₈ H ₁₇	84	78	84	—
n-C ₉ H ₁₉	84	81	—	86
n-C ₁₀ H ₂₁	80	83	—	79
Me ₃ Si	68	—	—	—
$\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$	65	81	—	83
n-C ₁₄ H ₂₉	78	—	—	—

Примечание. Реакцию проводили при 80°C в течение 8 ч, конверсия — 100 %.



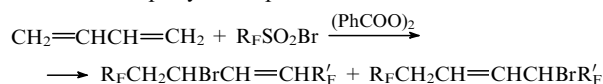
Реакция перфторалкилиодидов с алкинами в присутствии солей Ce^{IV} протекает при более высокой температуре (120°C) и в течение более длительного времени (18–20 ч), чем реакция с алкенами (табл. 22).^{398, 399}



$\text{R}_F = \text{Cl}(\text{CF}_2)_4, \text{Cl}(\text{CF}_2)_6, \text{CF}_3(\text{CF}_2)_5;$

$\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Ph}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{MeOCH}_2.$

Бутадиен подвергается перфторалкилированию под действием перфторалкансульфонилбромидов $\text{R}_F\text{SO}_2\text{Br}$ в присутствии бензоилпероксида с образованием смеси изомерных ненасыщенных продуктов присоединения.⁴⁰²



$\text{R}_F, \text{R}'_F = \text{Cl}(\text{CF}_2)_4, \text{Cl}(\text{CF}_2)_5, \text{F}(\text{CF}_2)_5.$

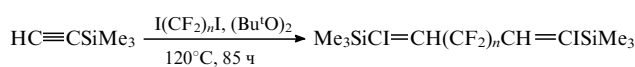
Бензоилпероксид может применяться и для перфторалкилирования ароматических соединений.²⁶⁸

Хорошие результаты получены при использовании пероксида водорода, ди-*трет*-бутилпероксида и бензоилпероксида в качестве инициаторов. Так, реакция (триметилсилил)ацетилена с 1,6-диодперфторгексаном в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида приводит к 1,10-диод-1,10-бис(триметилсилил)додекафтордека-1,9-диену с выходом 92%.⁷⁰

Таблица 22. Реакция производных ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CR}$ с $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ и $\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$ в присутствии солей Ce^{IV} в ДМФА.³⁹⁸

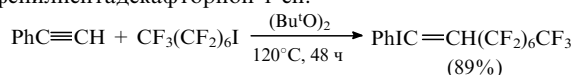
R	Инициатор	Выход $\text{R}_F\text{CH}=\text{CRI}$, % (E:Z)	
		$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4$	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6$
Bu ⁿ	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	73 (3:1)	71 (1:1)
Ph	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	55 (3:1)	74 (11:1)
	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	53 (6:1)	78 (5:1)
n-C ₆ H ₁₃	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	68 (3:1)	—
	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	52 (4:1)	—
	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59 (4:1)	76 (3:1)
n-C ₇ H ₁₅	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	61 (6:1)	71 (5:1)
CH_2OH	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	48 (10:1)	65 (65:0)
	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	—	67 (9:1)
CH_2OMe	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	48 (2:5)	—

Примечание. Реакцию проводили при 120°C в течение 18–20 ч.



$n = 6, 8, 10, 12.$

При действии на фенилацетилен перфторгептилиодида в присутствии ди-*трет*-бутилпероксида образуется (*E*)-1-иод-1-фенилпентадекафторнон-1-ен.⁷⁰

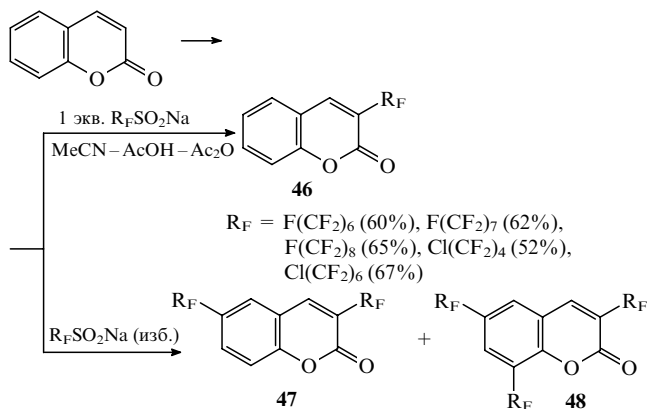


В результате взаимодействия алкенов с перфторалкилиодидами в присутствии пероксида водорода в ацетоне, ацетонитриле или этаноле получены продукты присоединения по кратной связи с хорошими выходами.⁴⁰³

Пероксид калия (KO_2) реагирует с 1,4-диодперфторбутаном в бензоле, содержащем дициклогексано-18-краун-6 (его роль в реакции неясна), образуя $\text{I}(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$.^{404, 405}

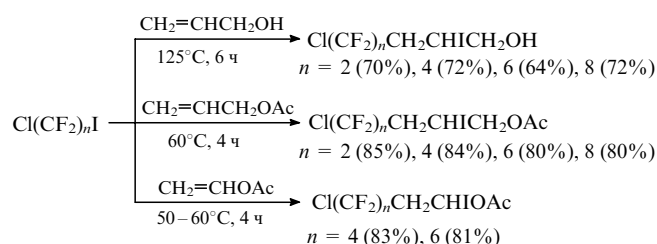
Перфторалкансульфинаты натрия типа $\text{Cl}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{Na}$ ($n = 4, 6, 8$), потенциалы восстановления которых составляют 0.95–1.00 В, под действием различных окислителей ($\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, HgSO_4 и Co_2O_3) способны генерировать перфторалкильные радикалы.^{250–256} Последние реагируют с ароматическими соединениями с образованием моноперфторалкилированных продуктов. Например, в результате взаимодействия 1,4-диметоксибензола с $\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{Na}$ в присутствии $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ в H_2O , MeCN и AcOH при 80°C с выходом 50% получен аддукт 1,4-(MeO)₂C₆H₃(CF_2)₄Cl-2.⁴⁰⁶

В реакции перфторалкансульфинатов натрия с кумарином образуются 3-перфторалкильные производные 46.²⁵⁷ При избытке перфторалкилирующего реагента получают 3,6-бис(перфторалкил)- (47) и 3,6,8-трис(перфторалкил)производные (48). Эти соединения используют в качестве флуоресцентных и систем для лазеров.



Реакция перфторалкилиодидов $R_F I$ ($R_F = CF_3(CF_2)_5$, $H(CF_2)_4$, $Cl(CF_2)_n$ ($n = 4, 6, 8$), $I(CF_2)_m$ ($m = 4, 6$), $NaO_3S(CF_2)_2O(CF_2)_m$ ($m = 2, 4$)) с $NaHSO_3$ в присутствии $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в водном ацетонитриле при $70^\circ C$ приводит к солям R_FSO_2Na с выходом 70–88%.¹⁵⁶

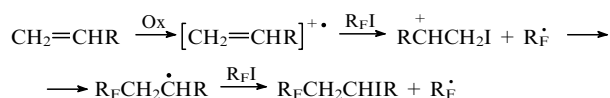
Системы $Ce^{IV} - NaHCO_3$ и $Fe^{III} - NaHSO_3$ также эффективно катализируют реакции перфторалкилиодидов с алкенами, при этом с высокими выходами образуются продукты присоединения по двойной связи.^{353, 407} Кроме того, прекрасным инициатором процессов присоединения перфторалкилиодидов к алкенам и их производным является $K_2[Fe(CN)_6]$.²⁴⁴



Обсудим предполагаемые пути протекания реакций перфторалкилгалогенидов и натриевых солей перфторалкансульфиновой кислоты с ненасыщенными соединениями в присутствии окислительно-восстановительных систем. Обзор этих реакций представлен в работе³⁰.

Возможны две схемы процесса. Согласно первой из них, сначала происходит генерация катион-радикала из перфторалкилиодида под действием окислителя с последующим образованием перфторалкильного радикала. Вторая схема предполагает первоначальное окисление ненасыщенного субстрата до катион-радикала, который реагирует с перфторалкилиодидом, давая перфторалкильный радикал.

Авторы работы⁴⁰⁰ на примере реакции со стиролом в присутствии тетраацетата свинца предложили второй путь:



Ox — окислитель.

Однако стандартные потенциалы окисления (E_{ox}°) используемых алкенов представляются слишком высокими для того, чтобы они могли окисляться до соответствующего катион-радикала (например, E_{ox}° окт-1-ена равен 2.70 В относительно $Ag^+/AgNO_3$),⁴⁰⁸ хотя полярные эффекты могут, конечно, в некоторой степени компенсировать это.

Вместе с тем под действием сильного окислителя возможно образование альтернативного промежуточного соединения — катион-радикала перфторалкилиодида $[R_F I]^+ \cdot$. Действительно, тот же самый катион-радикал возникает при электрохимическом⁴⁰⁹ окислении перфторалкилиодида в присутствии перфторалкансульфиновой кислоты.

Для эффективного катализа реакции перфторалкилиодида с алкенами (например, E_{ox}° $MeOC_6H_4(Me)C=CH_2$ составляет 1.49 В (см.⁴¹⁰), а E_{ox}° α -фенилстирола — 1.22 В отн. нас. к. э.⁴¹¹) необходимо использовать окислитель, потенциал восстановления которого $E_{red}^\circ > 1.6$ В (отн. нас. к. э.). В этом случае можно ожидать, что будет формироваться катион-радикал $[R_F I]^+ \cdot$. Катион-радикал $[R_F I]^+ \cdot$ быстро разлагается на радикал $R_F \cdot$ и катион иодония. Радикал $R_F \cdot$ был зафиксирован по его реакции с алкеном, приводящей к возникновению нового радикала, который отщепляет иод от $R_F I$, давая продукт реакции и другой радикал $R_F \cdot$.

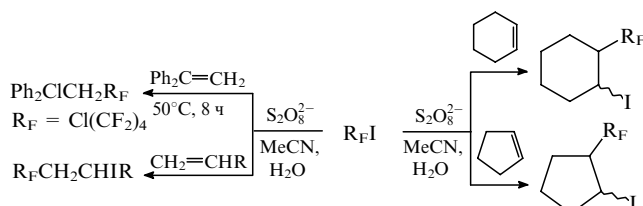
В табл. 23 приведены потенциалы восстановления некоторых окислителей.^{412, 413} Если потенциал восстановления окислителя равен 1.60 В (отн. нас. к. э.) или выше, то окислитель способен эффективно инициировать реакцию с алкенами.

Таблица 23. Стандартные потенциалы восстановления (E_{red}°) различных окислителей.

Окислитель	Ион	E_{red}° , В	Ссылки
$Na_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$	$S_2O_8^{2-}$	2.01	412
$KMnO_4$	MnO_4^-	1.695	412
$Pb(OAc)_4$, PbO_2	Pb^{4+}	1.69	412
$Ce(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	Ce^{4+}	1.61	412
$Mn_2(OAc)_3$	Mn^{3+}	1.51	412
$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	1.33	412
$FeCl_3$	Fe^{3+}	0.771	412
Хлоранил		0.02	413
$[N(C_6H_3Br_2-2,4)_3]^+$		1.14	413
$[N(C_6H_4Br-3)_3]^+$		0.70	413
$[C_6H_4Br-4]_3N^+$		1.06	414

Таким образом, реакции перфторалкилгалогенидов с алкенами или алкинами в присутствии различных окислителей могут служить удобным методом фторалкилирования алкенов или алкинов.

Перфторалкилиодиды успешно реагируют с алкенами в водном MeCN при $60^\circ C$ в течение 6–8 ч в присутствии $Na_2S_2O_8$ или $(NH_4)_2S_2O_8$ (табл. 24).³⁹⁸ Циклогексен и циклопентен могут также взаимодействовать с $R_F I$, образуя аддукты состава 1:1 с хорошими выходами. Реакция α -хлор- ω -иодперфторалканов с олефинами в присутствии системы $(NH_4)_2S_2O_8 - HCO_2Na$ приводит к продуктам присоединения по связи C—I, а связь C—Cl не затрагивается.^{415, 416} При взаимодействии перфторалкилиодидов с α -фенилстиролом в этих условиях образуется соответствующий аддукт.²²³



$R_F = Cl(CF_2)_4, Cl(CF_2)_6, CF_3(CF_2)_5$;

$R = Bu^n, CH_2OH, n-C_6H_{13}, n-C_8H_{17}, n-C_9H_{19}, n-C_{10}H_{21}, Me_3Si, CH_2OCH_2CH=CH_2$.

В реакции натриевой соли перфторалкансульфиновой кислоты $R_FCF_2SO_2Na$ с аллилгалогенидом и пропаргилгалогенидом в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$ с хорошими выходами получаются 3-(перфторалкил)проп-1-ен и 3-(перфторалкил)аллен соответственно.³²⁶

Авторы работ^{132–144, 159, 193, 401, 417, 418} обнаружили интересное превращение перфторалкилиодидов и -бромидов, а также соединений, содержащих группу CCl_3 в конце перфторированной углеродной цепи, под действием окислительно-

Таблица 24. Реакция $R_F I$ с производными алкенов $RCH=CH_2$ в присутствии $Na_2S_2O_8$ в MeCN— H_2O .³⁹⁸

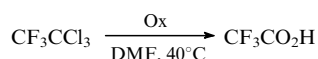
R	Выход $RCHICH_2R_F$ при разных $R_F I$, %		
	$Cl(CF_2)_4I$	$Cl(CF_2)_6I$	$CF_3(CF_2)_5I$
Bu^n	81	84	81
CH_2OH	73	83	61
C_6H_{13}	85	83	83
C_8H_{17}	83	85	85
C_9H_{19}	85	87	88
$C_{10}H_{21}$	83	84	—
$C_{14}H_{29}$	78	—	—

Примечание. Реакцию проводили при $60^\circ C$ в течение 6–8 ч.

Таблица 25. Превращение полифторалкилгалогенидов в соответствующие кислоты под действием системы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HCO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА.⁴²¹

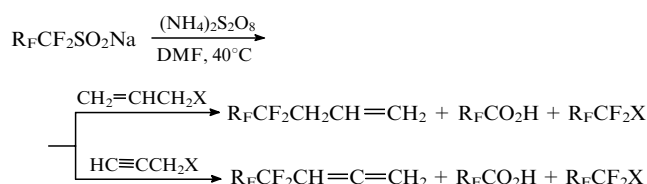
Субстрат	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$	Кислота	Конверсия, %	Выход, %
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	55	12	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{H}$	75	83.9
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	50	14	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	69	78.7
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	50	14	$\text{Cl}(\text{CF}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	70	81.2
$\text{I}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	50	12	$(\text{CF}_2)_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	50	92.0
$\text{I}(\text{CF}_2)_8\text{I}$	50	12	$(\text{CF}_2)_6(\text{CO}_2\text{H})_2$	62	89.0
CF_3CCl_3	25	10	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	100	72.5
$\text{CF}_3\text{CBr}_2\text{Cl}$	50	4	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	100	71.8
$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CFClBr}$	30	5	$\text{CF}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$	100	74.6
$\text{CF}_2(\text{CCl}_3)_2$	30	5	$\text{CF}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$	100	69.8
$\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$	20	10	$\text{ClCF}_2\text{CO}_2\text{H}$	100	55.6
$\text{CF}_2\text{BrCFClBr}$	15	20	$\text{BrCF}_2\text{CO}_2\text{H}$	100	63.4
$\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CFCl}_2$	30	5	$\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CO}_2\text{H}$	100	78.6

восстановительной системы в соответствующие перфторкарбоновые кислоты.



Ox = $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HCO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – оксалат, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{KBrO}_3 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $(\text{PhCO})_2\text{O}_2 - \text{PhNMe}_2$.

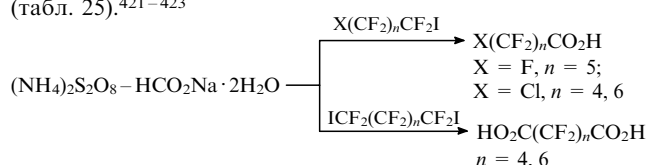
В присутствии Cr_2O_3 продуктом реакции CF_3CCl_3 с этиленом является $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$.⁴¹⁹ Для проведения перфторалкилирования под действием перфторалкилиодидов и перфторалкансульфинатов натрия использованы следующие окислительно-восстановительные реагенты и системы: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{FeSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Pb}(\text{OAc})_4 - \text{HOAc} - \text{Ac}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Процесс протекает через промежуточное генерирование перфторалкильного радикала, поскольку добавление к такой системе соединений, содержащих подвижные связи $\text{C}-\text{Hal}$, приводит к продуктам замещения атома галогена на группу $\text{R}_\text{F}\text{CF}_2$.⁴²⁰



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R}_\text{F} = \text{Cl}(\text{CF}_2)_n$ ($n = 2, 4, 6$), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ ($n = 3, 5, 7$).

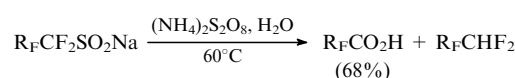
Оптимальные условия проведения реакции — температура $< 40^\circ\text{C}$ и ДМФА в качестве растворителя.

Окислительно-восстановительные системы позволяют селективно превращать перфторалкилиодиды, α, ω -диiodперфторалканы, соединения типа $\text{R}_\text{F}\text{CCl}_3$, $\text{R}_\text{F}\text{CFBrCl}$, $\text{R}_\text{F}\text{CBr}_2\text{Cl}$, $\text{R}_\text{F}\text{CFCl}_2$ и другие в соответствующие кислоты (табл. 25).^{421–423}

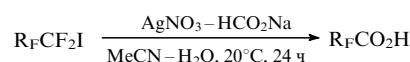


В работах^{424, 425} с привлечением физико-химических методов изучены окислительные системы на основе серосодержащих кислот.

Для получения перфторкарбоновых кислот можно использовать и натриевые соли перфторалкансульфиновых кислот в сочетании с окислительно-восстановительным реагентом.¹⁵⁹

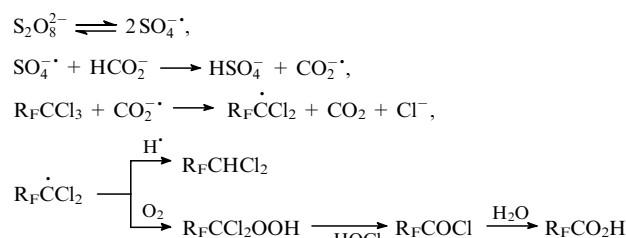


Аналогично катализирует реакцию и система $\text{AgNO}_3 - \text{HCO}_2\text{Na}$ в водном ацетонитриле.⁴²⁶

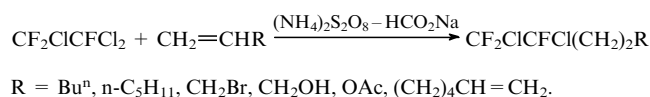


$\text{R}_\text{F} = \text{ClCF}_2$ (50%), $\text{Cl}(\text{CF}_2)_3$ (65%), $\text{Cl}(\text{CF}_2)_5$ (72%), $\text{F}(\text{CF}_2)_7$ (85%), $\text{F}(\text{CF}_2)_5$ (89%).

1,1,1-Трифтортрихлорэтан может быть превращен в трифторуксусную кислоту в присутствии различных окислительных агентов (табл. 26).⁴²¹ Реакция под действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HCO}_2\text{Na}$, вероятно, протекает в соответствии со следующей схемой:⁴²¹



В данном случае ключевой стадией является генерация полифторалкильного радикала под действием анион-радикала $\text{CO}_2^{\cdot-}$. В присутствии олефинов и алкинов кислоты не образуются, а имеет место присоединение по кратным связям.

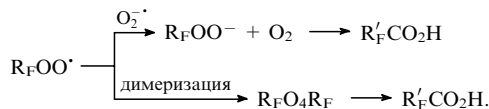
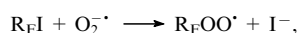
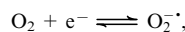
**Таблица 26.** Конверсия CF_3CCl_3 в трифторуксусную кислоту в присутствии различных окислительно-восстановительных систем.⁴²¹

Система	Условия реакции			Конверсия, %	Выход, %
	растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{ч}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HCO}_2\text{Na}$	DMF	25	10	100	95
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{FeSO}_4$	DMF – H_2O	40	0.5	100	100
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	DMF – H_2O	35	5	100	100
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	DMF – H_2O	40	1	100	100
$\text{KBrO}_3 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	DMF – H_2O	45	3	85	100
$(\text{PhCO})_2 - \text{PhNMe}_2$	DMF	30	16	25	100

Известно, что и другие анион-радикалы способны осуществлять такие превращения. Так, из перфторбутилодида, перфтороктилодида и α,ω -диодперфторбутана под действием электрохимически генерируемого анион-радикала молекулярного кислорода $O_2^{\cdot-}$ образуются соответствующие кислоты (выходы до 50%).⁴¹⁷



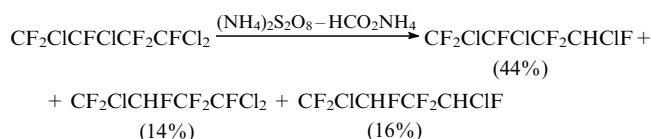
Реакция протекает по следующей схеме:



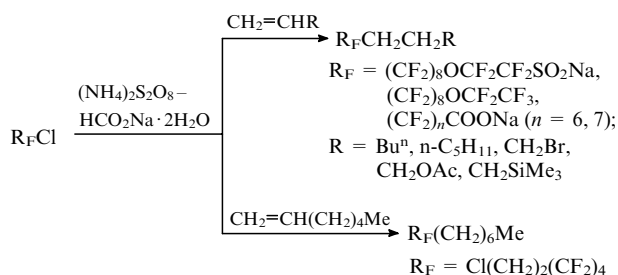
Эту систему можно использовать для активации инертного фреона-113.^{422, 423}

Окислительно-восстановительная система $(NH_4)_2S_2O_8 - HCO_2Na \cdot 2H_2O$ продемонстрировала довольно высокую селективность.^{421, 426}

Селективное восстановление перфторхлоралканов системой $(NH_4)_2S_2O_8 - HCO_2NH_4$ или $(NH_4)_2S_2O_8 - NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ представляет практический интерес, поскольку приводит к продуктам, используемым в качестве ингаляционных анестетиков, подобных широко применяемым простым эфирам CHF_2OCF_2CHClF (инфлюран) и $CHF_2OCHClCF_3$ (изофлюран).^{421–423}



В отличие от перфторалкилиодидов, окисляющихся по фрагменту CF_2I с образованием карбоновых кислот, перфторалкилхлориды в этих условиях гладко дают продукты присоединения по кратной связи.



Промежуточно генерируемый перфторалкильный радикал может не только реагировать с алкенами, но и претерпевать другие превращения, что определяется условиями проведения процесса и типом окислителя. Например, в реакциях натриевых солей полифторхлоралкансульфиновых кислот могут образоваться продукты димеризации, карбоновые кислоты и аддукты по кратной связи.³⁹⁶

В присутствии $M_2S_2O_8$ основными продуктами реакции натриевой соли перфторалкансульфиновой кислоты с сопряженными алкенами являются перфторалкилированные олефины.^{159, 427, 428}

Природа других функциональных групп в молекуле может оказывать влияние на подвижность связи $C-Cl$. Например, активность соединений типа $Cl(CF_2)_7X$ ($X = CO_2Na, CO_2Me, CO_2H$) в реакции с гепт-1-еном уменьшается в следующем ряду: $Cl(CF_2)_7CO_2Na > Cl(CF_2)_7CO_2Me > Cl(CF_2)_7CO_2H$.

В полигалогенполифторалканах, содержащих атомы I и Cl, последний значительно менее активен, чем иод. Атом

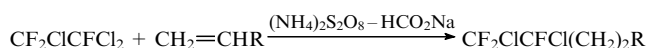
Таблица 27. Синтез 3-(перфторалкил)проп-1-енов и 3-(перфторалкил)алленов.³²⁶

Субстрат	$R_F CF_2 X$	Выход, %	
		A	B
$CH_2=CHCH_2X$	$Cl(CF_2)_8CF_2CF_2Br$	75	10
	$Cl(CF_2)_8OCF_2CF_2Cl$	34	16
	CF_3CCl_2Br	46	33
	$Cl(CF_2)_2Br$	53	14
	$Cl(CF_2)_4Br$	62	10
	$Cl(CF_2)_6Br$	65	18
	$Cl(CF_2)_4Cl$	28	15
	$Cl(CF_2)_6Cl$	40	16
	$CF_3(CF_2)_3Br$	72	10
	$CF_3(CF_2)_5Br$	67	12
	$CF_3(CF_2)_7Br$	74	15
	$CF_3(CF_2)_7Cl$	32	17
	$Cl(CF_2)_2Br$	32	12
	$Cl(CF_2)_4Br$	46	20
$HC \equiv CCH_2X$	$Cl(CF_2)_4Cl$	27	30
	$Cl(CF_2)_6Br$	47	15
	$CF_3(CF_2)_3Br$	42	10
	$CF_3(CF_2)_5Br$	54	17
	$CF_3(CF_2)_7Br$	50	25

Примечание. Использованы следующие обозначения продуктов реакции: A — $R_F CF_2 CH_2 CH = CH_2$, B — $R_F CF_2 CH = C = CH_2$.

хлора реагирует с гепт-1-еном только после того, как иод замещается на группу SO_3Na .

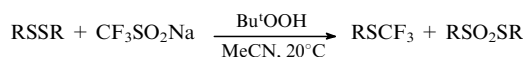
В реакциях перфторалкилирования могут быть использованы следующие окислительно-восстановительные реагенты и системы: $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $H_2O_2 - FeSO_4$, $Ce(SO_4)_2$, $Pb(OAc)_4 - HOAc - Ac_2O$, $Mn(OAc)_3 \cdot H_2O$. Процесс протекает через стадию генерирования перфторалкильного радикала и приводит к продуктам замещения атома галогена на группу $R_F CF_2$ (табл. 27).^{325, 326}



$R = Bu^n, n-C_5H_{11}, CH_2Br, CH_2OH, MeCO_2, (CH_2)_4CH=CH_2$.

В результате взаимодействия перфторалкилиодидов с олефинами в присутствии H_2O_2 в ацетоне, MeCN, EtOH с высоким выходом образуется продукт присоединения по кратной связи.⁴⁰³

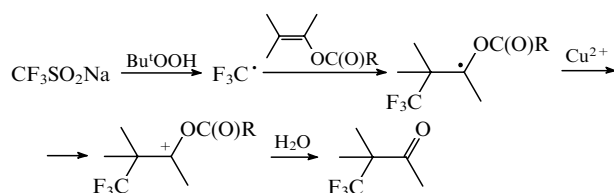
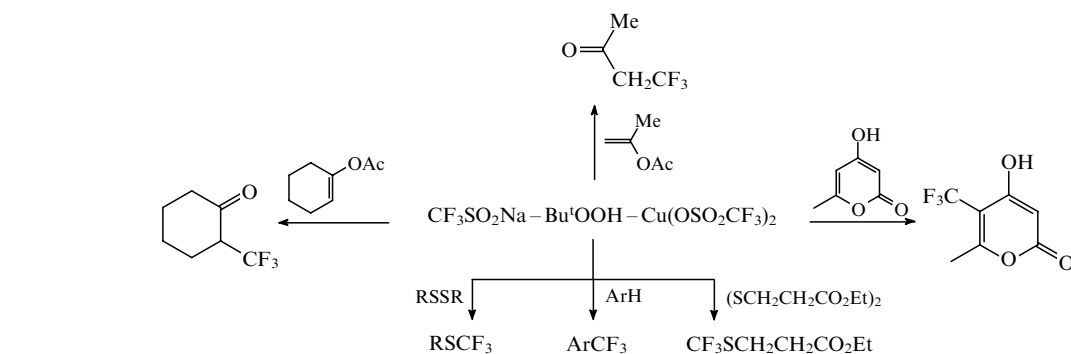
Реагент $R_F(CF_2)_nSO_2Na - MoO_2(асас)_2$ эффективен для перфторалкилирования, например, дисульфидов, которое протекает в присутствии солей $M_2S_2O_8$ ($M = K, Na, NH_4$) или Bu^tOOH в смеси воды и полярного апротонного растворителя, такого как MeCN, ДМФА, диметилацетамид, сульфолан, глимы, ГМФТА и т.д.^{429–431}



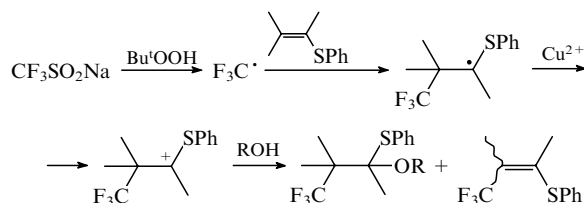
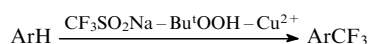
R	Выход $RSCF_3$, %
$Me(CH_2)_6CH_2$	95
$(CH_2)_2CO_2Et$	75
$(CH_2)_2CO_2Et$	100
CH_2CO_2Et	60
$CH_2CH(NH_3)CO_2Me$	47
$(CH_2)_2CH(NH_3)CO_2Me$	55

Трифторалкилирование виниловых эфиров в присутствии Bu^tOOH приводит к α -трифторметилкетонам.⁴³²

Схема 2



В реакциях $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ с винилсульфидами образуются трифторметилные производные. Атом серы эффективно стабилизирует карбокатион, который был зафиксирован реакцией с нуклеофилом, в частности со спиртом. Конечными продуктами в данном случае являются α -трифторметилтиокетали.

Таблица 28. Синтез трифторметиларенов.²⁵³

Субстрат	Продукт	Выход, %
PhOH		45 ^a
		21
		20
PhNH ₂		13
PhNHAc		52 ^b

^a Соотношение изомеров: *орто* : *мета* : *пара* = 4 : 1 : 6;

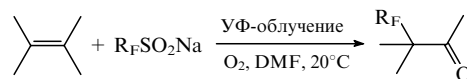
^b Соотношение изомеров: *орто* : *мета* : *пара* = 4 : 1 : 2.

Ароматические соединения также подвергаются перфторалкилированию в присутствии Bu^tOOH .⁴³³

Трифторметилный радикал может быть генерирован и при окислении натриевой соли трифторметансульфиновой кислоты водным *трет*-бутилгидроксипероксидом в присутствии Cu^{2+} ,^{326, 432} $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$).^{430, 432–435} Некоторые реакции приведены на схеме 2.

Система $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na} - \text{Bu}^t\text{OOH} - \text{Cu}^{2+}$ может использоваться как формальный «катионоидный» реагент для трифторметилирования аренов (табл. 28).^{250, 253, 430, 432}

Перфторалкансульфинаты реагируют с моно- и дизамещенными алкенами на воздухе или в токе кислорода при УФ-облучении с образованием α -перфторалкилкетонов.²⁵³

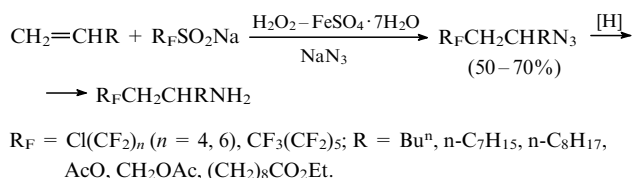


$\text{R}_F = \text{X}(\text{CF}_2)_n$, $n = 4, 6, 8$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$.

Реакции терминальных алкенов с натриевой солью перфторалкансульфиновой кислоты в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или реактива Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 - \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) протекают достаточно энергично. При добавлении других нуклеофилов возможны побочные реакции промежуточно образующегося карбокатиона, что было, например, использовано для синтеза вторичных аминов.⁴³⁶

Таблица 29. Реакция гомолитического перфторалкилирования пиррола перфторалкилидидами в присутствии пероксида водорода и FeSO_4 .⁴³⁷

Субстрат	R_FI	Продукт	Выход, %
	$\text{I}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$		78
	$\text{I}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$		55
	$\text{ICF}(\text{CF}_3)_2$		73
	$\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$		64
	$\text{I}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$		71
	$\text{I}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$		73
	$\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$		36
	$\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$		30



Пиррол и его производные подвергаются перфторалкилированию под действием перфторалкилиодидов в присутствии системы $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{FeSO}_4$ в ДМСО (табл. 29).⁴³⁷

3. Активация перфторалкилиодидов под действием радикалов

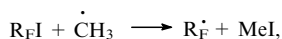
Из рассмотренных выше данных следует, что перфторалкилиодиды могут в различных условиях генерировать перфторалкильные радикалы, которые по свободнорадикальному механизму реагируют с алкенами и ароматическими соединениями. Авторы работы⁴³⁸ обратили внимание на то, что радикал $\text{Ph}^\bullet$ с высокой скоростью способен отщеплять атом иода от вторичных перфторалкилиодидов. Это обусловлено тем, что связь $\text{Ph}-\text{I}$ энергетически более выгодна по сравнению со связью $\text{R}_\text{F}-\text{I}$. Изучена кинетика реакции перфторалкилиодидов с фенильным радикалом:⁴³⁹



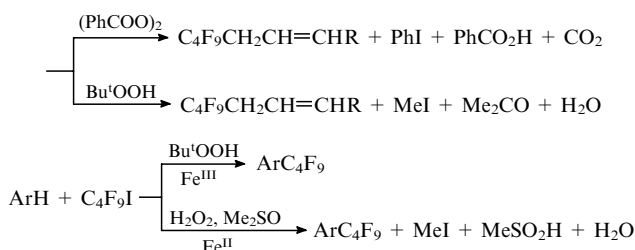
sec-R — вторичный алкил.

Иными словами, именно иод транспортирует электрон. Это позволило предположить, что активацию перфторалкилиодидов можно осуществить радикалами, генерируемыми независимым способом из других субстратов. Действительно, метильный радикал может активировать связь $\text{C}-\text{I}$.

В свою очередь, метильный радикал образуется в реакции ацетона или ДМСО с пероксидом водорода в трифторуксусной кислоте или в присутствии солей Fe^{2+} соответственно. При наличии в реакционной системе перфторалкилиодида он реагирует с метильным радикалом, генерируя перфторалкильный радикал. Последний далее перфторалкилирует ненасыщенные или ароматические соединения.



Для генерации перфторалкильного радикала были использованы следующие системы: $\text{Bu}^t\text{OOH} - \text{Fe}(\text{OAc})_2\text{OH}$, $\text{Me}_2\text{CO} - \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Me}_2\text{SO} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}$.⁴⁴⁰ В присутствии этих систем гладко осуществляется перфторалкилирование ароматических соединений и алкенов (окт-1-ена, циклогексена).



Соотношение изомеров, образующихся в реакциях перфторалкилирования ароматических соединений, и относительные скорости этих реакций указывают на радикальный механизм процесса.⁴³⁸

Таблица 30. Восстановительное перфторалкилирование алкенов перфторалкилиодидами $\text{R}_\text{F}\text{I}$ в присутствии Bu^tOOH .⁴⁴¹

Алкен	R_F	Выход, %
Гекс-1-ен	C_4F_9	77
	C_8F_{17}	72
Окт-1-ен	C_4F_9	73
	C_8F_{17}	71
3,3-Диметилбут-1-ен	C_4F_9	83
	C_8F_{17}	86
Циклогексен	C_4F_9	85
	C_8F_{17}	73

Восстановительное перфторалкилирование алкенов перфторалкилиодидами можно проводить в присутствии *трет*-бутилпероксида в уксусной кислоте (табл. 30).⁴⁴¹

Отметим, что впервые этот подход был реализован для реакций некоторых ароматических соединений с перфторалкилиодидами и эквимольным количеством пероксида.⁴⁴² Можно предположить, что будут найдены оптимальные условия проведения таких реакций и их значение в процессах перфторалкилирования возрастет.

IV. Заключение

Данные, представленные в настоящем обзоре, свидетельствуют о возрастающем интересе исследователей к разработке новых способов введения перфторированных фрагментов в молекулы органических соединений и трансформации простых заместителей в сложные функциональные группировки. Рассмотренные выше новые перфторалкилирующие агенты в ряде случаев могут служить альтернативой классическим и хорошо известным реагентам. В частности, перфторалкилиодиды широко используются для перфторалкилирования ненасыщенных и ароматических органических субстратов в присутствии инициаторов и катализаторов. Явные преимущества имеют такие процессы, как радикальное перфторалкилирование, получение перфторалкилсульфиновых и перфторкарбоновых кислот, полифторированных альдегидов, а также электрохимический синтез перфторалкильных производных, поскольку они достаточно просты и могут быть реализованы в промышленном масштабе. Можно надеяться, что впоследствии будут выявлены и другие реакции, приводящие к фторсодержащим соединениям.

Нами предпринята попытка продемонстрировать новые подходы и синтетические возможности новых реагентов, показать тенденции и основные направления исследований в области синтеза перфторорганических веществ, содержащих разнообразные молекулярные остовы и функциональные группы. Обсуждение материала позволило увидеть проблему с нетрадиционной для химиков точки зрения, выявить некоторые оригинальные решения, основанные на использовании новых подходов к генерации перфторалкильных радикалов и вовлечению их в реакции с различными соединениями.

Безусловно, реализация рассмотренных выше идей и процессов, протекающих по механизму одноэлектронного переноса, представляет интерес не только для химиков-фтороргаников, но и для специалистов в области органического синтеза, для исследователей, разрабатывающих принципиально новые методы воздействия на молекулы органических соединений с целью создания новых технологий. Следует отметить, что перфторорганические соединения в ряде случаев являются удобными, а иногда и уникальными моделями для постановки и решения фундаментальных вопросов теоретической органической химии. В силу этого роль перфторсодержащих органических материалов непрерывно возрастает, хотя пока известно лишь небольшое число перфторалкилирующих агентов, которые могли бы быть использованы в промышленном масштабе. Однако в бли-

жайшее время можно ожидать существенного прорыва и в этой области. Таким образом, эффективная разработка методологии превращений органических соединений в ценные фторсодержащие продукты будет способствовать прогрессу органического синтеза в целом.

Литература

1. *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II*. (Eds M.Hudlicky, A.E.Pavlath). (ACS Monograph). Vol. 187. American Chemical Society, Washington, DC, 1995
2. *Synthetic Fluorine Chemistry*. (Eds G.A.Olah, R.D.Chambers, G.K.S.Prakash). Wiley-Interscience, New York, 1992
3. А.И.Рахимов. *Химия и технология фторорганических соединений*. Химия, Москва, 1986. 272 с.
4. *Новое в технологии соединений фтора*. (Под ред. Н.Исикавы). Мир, Москва, 1984. 591 с.
5. *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Application*. (Eds R.E.Banks, B.E.Smart, J.C.Tatlow). Plenum, New York, 1994
6. C.Wakselman, A.Lantz. In *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*. (Eds R.E.Banks, B.E.Smart, J.C.Tatlow). Plenum, New York, 1994. P. 177
7. M.J.Tozer, T.F.Herpin. *Tetrahedron*, **52**, 8619 (1996)
8. C.Walch. *Tetrahedron*, **38**, 871 (1982)
9. J.T.Welch. *Tetrahedron*, **43**, 3123 (1987)
10. J.T.Welch, S.Eswarakrishnan. *Fluorine in Bioorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1990
11. D.W.Wiemers, D.J.Burton. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 832 (1986)
12. G.K.S.Prakash, R.Kirshnamurti, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 393 (1989)
13. Z.-Y.Long, J.-X.Duan, Y.-B.Lin, C.-Y.Guo, Q.-Y.Chen. *J. Fluorine Chem.*, **78**, 177 (1996)
14. S.T.Purrrington, T.S.Everitt, C.L.Bumgardner. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1329 (1984)
15. Y.Suzuki, O.Nanaka, Y.Koide, N.Okabe, T.Hagiwara, I.Kawamura, N.Yamamoto, Y.Yamada, T.Kitazume. *Ferroelectrics*, **147**, 109 (1993)
16. K.Itoh, M.Takeda, M.Namekawa, S.Nayuki, Y.Murayama, T.Yamazaki, T.Kitazume. *Ferroelectrics*, **148**, 85 (1993)
17. K.Itoh, M.Takeda, M.Namekawa, S.Nayuki, Y.Murayama, T.Yamazaki, T.Kitazume. *Chem. Lett.*, 641 (1995)
18. M.Koden, T.Kaneko, K.Tamai, H.Takeda, S.Miyoshi, T.Wada, M.Takeda, K.Itoh, T.Yamazaki, T.Kitazume. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1096 (1994)
19. K.Itoh, M.Takeda, M.Namekawa, S.Nayuki, Y.Murayama, T.Yamazaki, T.Kitazume. *Chem. Lett.*, 839 (1994)
20. Y.Takeuchi. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **46**, 145 (1988)
21. K.Tanka, K.Mitsuhashi. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **45**, 269 (1987)
22. W.-Y.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **58**, 1 (1992)
23. W.-Y.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **32**, 1 (1986)
24. H.F.Koch, J.G.Koch. *Fluorine-Containing Molecules*. (Eds J.F.Liebman, A.Greenberg, W.R.Dolbier). VCH, New York, 1988. P. 99
25. G.G.Furin. *Sov. Sci. Rev., Sec. B, Chem. Rev.*, **17**, 1 (1992)
26. Г.Г.Фурин. *Журн. орг. химии.*, **33**, 1287 (1997)
27. V.A.Petrov, V.V.Bardin. *Top. Curr. Chem.*, **192**, 40 (1997)
28. T.Umemoto, A.Ando. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 447 (1986)
29. W.-Y.Huang, F.-H.Wu. *Israel. J. Chem.*, **39**, 167 (1999)
30. C.-M.Hu, F.-L.Qing, Y.-L.Qiu. *Zhongguo Youjufu Huaxue Yanjiu*, 175 (1996); *Chem. Abstr.*, **127**, 148749 (1997)
31. K.Uneyama, K.Watanabe. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1459 (1991)
32. G.Shi, Y.Xu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 607 (1989)
33. B.Jiang, Y.Xu. *J. Org. Chem.*, **56**, 7336 (1991)
34. T.Konno, H.Umetani, T.Kitazume. *J. Org. Chem.*, **62**, 137 (1997)
35. M.Hudlicky. *Chemistry of Organofluorine Compounds*. Wiley, New York, 1976
36. A.El Soueni, J.M.Tedder, J.C.Walton. *J. Fluorine Chem.*, **17**, 51 (1981)
37. A.El Soueni, J.M.Tedder, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 89 (1981)
38. M.Tordeux, C.Wakselman. *Tetrahedron*, **37**, 315 (1981)
39. H.Kimoto, S.Fujii, L.A.Cohen. *J. Org. Chem.*, **47**, 2867 (1982)
40. H.Kimoto, S.Fujii, L.A.Cohen. *J. Org. Chem.*, **49**, 1060 (1984)
41. T.Akiyama, K.Kato, M.Kajitani, Y.Sakaguchi, J.Nakamura, H.Hayashi, A.Sugimori. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3531 (1988)
42. R.D.Chambers, J.Hutchinson, R.H.Mobbs, W.K.R.Musgrave. *Tetrahedron*, **20**, 497 (1964)
43. P.Calas, P.Moreau, A.Commeyras. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433 (1982)
44. P.Calas, P.Moreau, A.Commeyras. *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 373 (1978)
45. K.Uneyama. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **49**, 612 (1991)
46. M.Yoshida, N.Kamigata, H.Sawada, M.Nakayama. *J. Fluorine Chem.*, **49**, 1 (1990)
47. C.P.Andrieux, L.Gelis, M.Medebielle, J.Pinson, J.-M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3509 (1990)
48. J.E.Huhey. *J. Phys. Chem.*, **69**, 3284 (1965)
49. A.B.Cowell, C.Tamborski. *J. Fluorine Chem.*, **17**, 345 (1981)
50. *Соединения фтора*. (Под ред. Н.Исикавы). Мир, Москва, 1990
51. M.Yoshida, R.Imai, Y.Komatsu, Y.Morinaga, N.Kamigata, M.Iyoda. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 501 (1993)
52. M.Nishida, S.Fujii, H.Kimoto, Y.Hayakawa, H.Sawada, L.A.Cohen. *J. Fluorine Chem.*, **65**, 175 (1993)
53. H.Sawada, M.Nakayama, M.Yoshida, T.Yoshida, N.Kamigata. *J. Fluorine Chem.*, **50**, 423 (1990)
54. W.-Y.Huang, J.-L.Zhuang. *Chin. J. Chem.*, **9**, 270 (1991)
55. H.Sawada, M.Yoshida, H.Hagii, K.Aoshima, M.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 215 (1986)
56. M.Yoshida, T.Yoshida, M.Kobayashi, N.Kamigata. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 909 (1989)
57. M.Yoshida, T.Yoshida, N.Kamigata, M.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3549 (1988)
58. M.Yoshida, M.Amemiya, M.Kobayashi, H.Sawada, H.Hagii, K.Aoshima. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 234 (1985)
59. M.Yoshida, K.Moriya, H.Sawada, M.Kobayashi. *Chem. Lett.*, 755 (1985)
60. H.Sawada, M.Nakayama. *J. Fluorine Chem.*, **51**, 117 (1991)
61. M.Matsui, K.Shibata, H.Muramatsu, H.Sawada, M.Nakayama. *Chem. Ber.*, **125**, 467 (1992)
62. M.Matsui, K.Shibata, H.Muramatsu, H.Sawada, M.Nakayama. *Synlett*, 113 (1991)
63. M.Matsui. *J. Fluorine Chem.*, **96**, 65 (1999)
64. M.A.McClinton, D.A.McClinton. *Tetrahedron*, **48**, 6555 (1992)
65. K.Uneyama. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **55**, 1081 (1997)
66. N.O.Brace. *J. Fluorine Chem.*, **93**, 1 (1999)
67. W.R.Dolbier Jr. *Top. Curr. Chem.*, **192**, 97 (1977)
68. W.R.Dolbier Jr. *Chem. Rev.*, **96**, 1557 (1996)
69. L.Hein, D.Cech. *Z. Chem.*, **11**, 415 (1977)
70. K.Baum, C.D.Bedford, R.J.Hunadi. *J. Org. Chem.*, **47**, 2251 (1982)
71. R.N.Haszeldine, D.W.Keen, A.E.Tipping. *J. Chem. Soc., C*, 414 (1970)
72. F.Jeanneaux, M.Le Blanc, A.Cambon, J.Guion. *J. Fluorine Chem.*, **4**, 261 (1974)
73. R.Gregory, R.N.Haszeldine, A.E.Tipping. *J. Chem. Soc., C*, 1216 (1971)
74. N.O.Brace. *J. Org. Chem.*, **37**, 2429 (1972)
75. R.N.Haszeldine, B.R.Steele. *J. Chem. Soc.*, 1199 (1953)
76. G.van Dyke Tiers. *J. Org. Chem.*, **27**, 2261 (1962)
77. Q.-Y.Chen, M.F.Chen. *Chin. J. Chem.*, **9**, 186 (1991)
78. N.O.Brace. *J. Org. Chem.*, **27**, 3027 (1962)
79. N.O.Brace. *J. Org. Chem.*, **27**, 3033 (1962)
80. N.O.Brace. *J. Org. Chem.*, **31**, 2879 (1966)
81. Пат. 3145222 CIII A (1964)
82. N.O.Brace. *J. Org. Chem.*, **28**, 3093 (1963)
83. N.O.Brace. *J. Fluorine Chem.*, **20**, 313 (1982)
84. N.O.Brace. *J. Fluorine Chem.*, **96**, 101 (1999)
85. M.Napoli, C.Fraccaro, L.Conte, G.P.Gambaretto, E.Legnaro. *J. Fluorine Chem.*, **57**, 219 (1992)
86. Пат. 2354310 Франция; *Chem. Abstr.*, **89**, 146428 (1978)
87. D.Cantacuzene, C.Wakselman, R.Dorme. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1365 (1977)
88. Л.Е.Деев, Т.И.Назаренко, К.И.Пашкевич, В.Г.Пономарев. *Успехи химии*, **61**, 75 (1992)
89. C.Wakselman. *J. Fluorine Chem.*, **59**, 367 (1992)

90. C.-M.Hu, F.-L.Qing, Y.-L.Qiu. In *Organofluorine Chemistry in China*. (Ed. W.-Y.Huang). Science and Technology Press, Shanghai, 1996. P. 175
91. Q.-G.Chen. *Zhongguo Youjifu Huaxue Yanjiu*, 111 (1996); *Chem. Abstr.*, **127**, 148747 (1997)
92. F.-H.Wu, W.-Y.Huang. *Youji Huaxue*, **17**, 106 (1997)
93. G.G.Furin. *Sov. Sci. Rev., Sec. B, Chem. Rev.*, **22**, 1 (1998)
94. V.I.Popov, V.N.Boiko, L.M.Yagupolskii. *J. Fluorine Chem.*, **21**, 365 (1982)
95. В.Н.Бойко, Т.А.Дашевская, Г.М.Щупак, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **15**, 396 (1969)
96. Н.В.Игнатьев, В.Н.Бойко, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **21**, 653 (1985)
97. N.V.Ignatiev, V.N.Boiko, L.M.Yagupolskii. *J. Fluorine Chem.*, **29**, 210 (1985)
98. В.Н.Бойко, Г.М.Щупак, Н.В.Игнатьев, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **15**, 1245 (1979)
99. В.Н.Бойко, Г.М.Щупак, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **13**, 1057 (1977)
100. Н.В.Кондратенко, В.И.Попов, В.Н.Бойко, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **13**, 2235 (1977)
101. В.Г.Волошук, В.Н.Бойко, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **13**, 2008 (1977)
102. V.N.Boiko, G.M.Shchupak. *J. Fluorine Chem.*, **69**, 207 (1994)
103. B.Haley, R.N.Haszeldine, B.Hewitson, A.E.Tipping. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 525 (1976)
104. V.G.Koshechko, L.A.Kiprianova, L.I.Fileleva. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6677 (1992)
105. V. G. Koshechko, L. A. Kiprianova, L. I. Fileleva, K. D. Tsanov. *J. Fluorine Chem.*, **96**, 163 (1999)
106. C.P.Andrieux, L.Gelis, J.-M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 786 (1990)
107. V.G.Koshechko, L.A.Kiprianova, L.I.Fileleva, Z.Z.Roshkova. *J. Fluorine Chem.*, **70**, 277 (1995)
108. Q.-Y.Chen, M.-J.Chen. *J. Fluorine Chem.*, **51**, 21 (1991)
109. B.Joglekar, T.Miyake, R.Kawasw, K.Shibata, H.Muramatsu, M.Matsui. *J. Fluorine Chem.*, **74**, 123 (1995)
110. D.Dvorak, E.Neugebauerova, F.Liska, J.Ludvik. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **63**, 378 (1998)
111. Q.-Y.Chen, Z.-M.Qiu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1240 (1987)
112. Q.-Y.Chen, Z.-M.Qiu. *Youji Huaxue*, 44 (1987); *Chem. Abstr.*, **107**, 134149 (1987)
113. C.Wakselman, M.Tordeux. *J. Org. Chem.*, **50**, 4047 (1985)
114. WO 91 08198 PCT; *Chem. Abstr.*, **115**, 182829 (1991)
115. Q.-Y.Chen, Z.-M.Qiu. *J. Fluorine Chem.*, **31**, 301 (1986)
116. Л.М.Ягупольский, Г.И.Матюшечева, Н.В.Павленко, В.Н.Бойко. *Журн. орг. химии*, **18**, 14 (1982)
117. K.Uneyama, K.Kitagawa. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3385 (1991)
118. K.Uneyama, M.Kanai. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 7425 (1991)
119. K.Uneyama, K.Kitagawa. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 375 (1991)
120. Пат. 374061 Европа; *Chem. Abstr.*, **114**, 5483 (1991)
121. C.Wakselman, M.Tordeux, J.-L.Clavel, B.Langlois. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 993 (1991)
122. N.Wiberg. *Angew. Chem.*, **20**, 809 (1968)
123. J.R.Fox, B.M.Foxman, D.Guarrera, J.S.Miller, J.C.Calabrese, A.H.Reis Jr. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1627 (1996)
124. G.Pawelke. *J. Fluorine Chem.*, **52**, 229 (1991)
125. C.Burkholder, W.R.Dolbier Jr., M.Medebielle. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 821 (1997)
126. C.Burkholder, W.R.Dolbier Jr., M.Medebielle, A.Ndedi. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8853 (1998)
127. S.Zhu, C.Qing, C.Zhou, J.Zhang, B.Xu. *J. Fluorine Chem.*, **79**, 77 (1996)
128. Г.Н.Легов, П.В.Арбузов, Р.Г.Мирсков, В.И.Рахлин, Н.А.Недоля. *Изв. АН ССРС. Сер. хим.*, 2248 (1994)
129. С.И.Плетнев, И.К.Билдин, Р.В.Подсеванов, А.А.Саянов, А.Н.Алексеев, С.В.Бобринев. *J. Fluorine Chem.*, **58**, 172 (1992)
130. Пат. 396458 Европа; *Chem. Abstr.*, **114**, 121482 (1991)
131. D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **100**, 177 (1999)
132. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, C.-M.Hu. *J. Fluorine Chem.*, **23**, 193 (1983)
133. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, W.Wang. *Acta Chim. Sin.*, **41**, 252 (1983)
134. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, W.Wang. *Huaxue Xuebao*, **44**, 173 (1986); *Chem. Abstr.*, **105**, 171792 (1986)
135. W.-Y.Huang, Y.Xie. *Chin. Chem. Lett.*, **1**, 27 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 121421 (1991)
136. B.-N.Huang, B.-N.Wang, W.Wang, W.-Y.Huang. *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)*, **46**, 68 (1986)
137. W.-Y.Huang, H.-Z.Zhang. *J. Fluorine Chem.*, **50**, 133 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 61494 (1991)
138. W.-Y.Huang, G.Zhao, Y.Ding. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1729 (1995)
139. W.-Y.Huang, W.Wang, B.-N.Huang. *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)*, **44**, 178 (1986)
140. W.-Y.Huang, H.Zhang. *Chin. Chem. Lett.*, **1**, 153 (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 135457 (1991)
141. W.-Y.Huang, C.-M.Hu, Y.-B.He, H.-F.Zhou. *J. Fluorine Chem.*, **48**, 145 (1990)
142. Q.-Y.Chen, J.-P.Wu. *Youji Huaxue*, **10**, 274 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 152172 (1990)
143. F.-H.Wu, B.-N.Huang, W.-Y.Huang. *Chin. J. Chem.*, **13**, 449 (1993)
144. C.-M.Hu, Z.-Q.Xu, W.-Y.Huang. *Youji Huaxue*, **8**, 439 (1989); *Chem. Abstr.*, **111**, 38823 (1989)
145. C.-M.Hu, J.Chen, Y.-L.Qiu. *Chin. Chem. Lett.*, **4**, 853 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 8624 (1994)
146. P.Calas, A.Commeyras. *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 363 (1978)
147. A.Hasegawa, F.Williams. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 66 (1977)
148. A.Hasegawa, M.Shiotani, F.Williams. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 157 (1977)
149. J.F.Bunnett, X.Creary. *J. Org. Chem.*, **39**, 3173 (1974)
150. J.F.Bunnett, X.Creary. *J. Org. Chem.*, **39**, 3611 (1974)
151. J.F.Bunnett, X.Creary. *J. Org. Chem.*, **40**, 3740 (1975)
152. N.Kornblum. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14**, 734 (1975)
153. J.F.Bunnett. *Acc. Chem. Res.*, **11**, 413 (1978)
154. G.A.Russell. *Pure Appl. Chem.*, **4**, 67 (1971)
155. R.D.Guthrie. In *Comprehensive Carbanion Chemistry*. (Eds E.Buncel, T.Durst). Elsevier, New York, 1980
156. W.-Y.Huang, J.-L.Chen. *Huaxue Xuebao*, **44**, 484 (1986); *Chem. Abstr.*, **105**, 208425 (1986)
157. P.I.Dalko. *Tetrahedron*, **51**, 7579 (1995)
158. W.-Y.Huang. In *Organofluorine Chemistry in China*. (Ed. W.-Y.Huang). Science and Technology Press, Shanghai, 1996. P. 203
159. L.-Q.Hu, W.-Y.Huang. *Youji Huaxue*, **11**, 126 (1991); *Chem. Abstr.*, **114**, 246761 (1991)
160. W.-Y.Huang. *Youji Huaxue*, **12**, 12 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 191273 (1992)
161. R.A.Rossi, A.B.Piarni, A.B.Penenorg. In *The Chemistry of Functional Group*. (Eds S.Patai, Z.Roppoport). Wiley, Chichester, 1995. P. 1395
162. Q.-Y.Chen. In *Organofluorine Chemistry in China*. (Ed. W.-Y.Huang). Science and Technology Press, Shanghai, 1996. P. 111
163. Q.-Y.Chen, S.-K.Jiang, B.-C.Chen, M.-L.Lian. *Acta Chim. Sin.*, **32**, 18 (1966)
164. R.D.Chambers. *Fluorine in Organic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1973. P. 98
165. Г.Д.Ремпель, Ю.А.Борисов, Н.И.Раевский, С.М.Игумнов, И.Н.Рожков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1064 (1990)
166. И.Н.Рожков, С.М.Игумнов, С.И.Плетнев, И.В.Чаплина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 951 (1990)
167. С.М.Игумнов, И.Н.Рожков, С.И.Плетнев, Ю.А.Борисов, Г.Д.Ремпель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2308 (1989)
168. Г.Д.Ремпель, Ю.А.Борисов, Н.И.Раевский, С.М.Игумнов, И.Н.Рожков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1059 (1990)
169. С.И.Плетнев, С.М.Игумнов, И.Н.Рожков, Г.Д.Ремпель, В.И.Пономарев, Л.Е.Деев, В.С.Шайдулов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2057 (1989)
170. E.Blume, W.Gasafi-Martin, A.Probst, K.von Werner. *J. Fluorine Chem.*, **53**, 387 (1991)
171. И.Н.Рожков, С.М.Игумнов, Г.Я.Беккер, С.И.Плетнев, Г.Д.Ремпель, Л.Е.Деев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2222 (1989)
172. W.-Y.Huang, B.N.Huang, J.L.Chen. *Acta Chim. Sin.*, **42**, 189 (1984)

173. W.-Y.Huang, B.N.Huang, J.L.Chen. *Huaxue Xuebao*, **44**, 45 (1986); *Chem. Abstr.*, **105**, 171793 (1986)
174. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, J.-L.Chen. *Acta Chim. Sin.*, **42**, 184 (1984)
175. W.-Y.Huang, J.T.Liu, Y.B.Xie, X.Q.He. *Chin. J. Chem.*, **12**, 528 (1994)
176. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, C.-M.Hu. *J. Fluorine Chem.*, **23**, 229 (1983)
177. W.-Y.Huang, L.Lu. *Zhongguo Youjifu Huaxue Yanjiu*, 203 (1996); *Chem. Abstr.*, **127**, 148750 (1997)
178. Z.Y.Yang, D.J.Burton. *Heteroatom. Chem.*, **3**, 261 (1992)
179. B.J.Grady, D.C.Dittmer. *J. Fluorine Chem.*, **50**, 151 (1990)
180. K.von Werner. *J. Fluorine Chem.*, **28**, 229 (1985)
181. T.Fuchikami, I.Ojima. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 307 (1984)
182. Q.-Y.Chen, Z.-T.Li. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2931 (1992)
183. W.Qiu, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **60**, 93 (1993)
184. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, C.-M.Hu. *Acta Chim. Sin.*, **39**, 481 (1981)
185. W.-Y.Huang, J.Zhuang. *Chin. Chem. Lett.*, **1**, 191 (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 135468 (1991)
186. W.-Y.Huang, W.Wang, B.-N.Huang. *Huaxue Xuebao*, **43**, 409 (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 50507 (1986)
187. W.-Y.Huang, W.Wang, B.N.Huang. *Huaxue Xuebao*, **44**, 488 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 83935 (1987)
188. S.Z.Zhu, C.Y.Qiu, B.Xu. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **113**, 259 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 221151 (1996)
189. B.H.Wang, W.Wang. *Huaxue Xuebao*, **43**, 1167 (1985); *Chem. Abstr.*, **105**, 208423 (1986)
190. B.-N.Huang, J.-T.Liu. *Chin. J. Chem.*, **8**, 355 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 152207 (1990)
191. B.-N.Huang, J.-T.Liu. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2711 (1990)
192. B.-N.Huang, J.-T.Liu. *J. Fluorine Chem.*, **64**, 37 (1993)
193. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, W.Wang. *Huaxue Xuebao*, **41**, 1193 (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 191319 (1984)
194. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, W.Wang. *Huaxue Xuebao*, **43**, 663 (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 206683 (1986)
195. W.-Y.Huang, B.-N.Huang, J.-L.Chen. *Huaxue Xuebao*, **42**, 1114 (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 78313 (1985)
196. F.-H.Wu, B.-N.Huang, L.Lu, W.-Y.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **80**, 91 (1996)
197. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang, Z.-M.Qiu. *Kexue Tongbao*, **33**, 1866 (1988); *Chem. Abstr.*, **111**, 214093 (1989)
198. B.-N.Huang, J.-T.Liu, W.-Y.Huang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1781 (1990)
199. B.-N.Huang, J.-T.Liu, W.-Y.Huang. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 101 (1994)
200. A.E.Feiring. *J. Org. Chem.*, **50**, 3269 (1985)
201. Z.Wang, X.Lu. *Tetrahedron*, **51**, 2639 (1995)
202. B.-N.Huang, A.Haas, M.Lieb. *J. Fluorine Chem.*, **36**, 49 (1987)
203. N.H.Nilsson, A.Senning. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **11**, 295 (1972)
204. M.Tordeux, B.Langlois, C.Wakselman. *J. Org. Chem.*, **54**, 2452 (1989)
205. C.Wakselman, M.Tordeux. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1701 (1987)
206. W.-Y.Huang, L.Lu, Y.Zhang. *Chin. J. Chem.*, 350 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 142603 (1991)
207. W.-Y.Huang, Y.Xie. *Chin. J. Chem.*, **9**, 351 (1991)
208. R.Miethchen, M.Hein, H.Reinke. *Eur. J. Org. Chem.*, 919 (1998)
209. B.Yu, J.Zhang, S.Lu, Y.Hui. *Synlett*, 29 (1998)
210. Пат. 5585517 США; *РЖХим.*, 8 H 98П (1998)
211. X.Lu, Z.Wang, J.Ji. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 613 (1994)
212. W.-Y.Huang, Y.Wu. *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu*, CN 1068321 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 160075 (1993)
213. W.-Y.Huang, W.Wang. *Huaxue Xuebao*, **44**, 940 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 137912 (1987)
214. W.-Y.Huang, W.Wang. *Huaxue Xuebao*, **47**, 141 (1989); *Chem. Abstr.*, **111**, 114708 (1989)
215. J.-T.Liu, G.-D.Sui, G.Chen, W.-Y.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **93**, 49 (1999)
216. H.-B.Yu, W.-Y.Huang. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7999 (1996)
217. K.Maruoka, H.Sano, Y.Fukutani, H.Yamamoto. *Chem. Lett.*, 1689 (1985)
218. P.Cao, J.-X.Duan, Q.-Y.Chen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 737 (1994)
219. F.Wu, W.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **92**, 85 (1998)
220. W.-Y.Huang, W.-Y.Zhang. *Chin. J. Chem.*, **10**, 274 (1992); *Chem. Abstr.*, **120**, 244074 (1994)
221. A.-R.Li, Q.-Y.Chen. *J. Fluorine Chem.*, **82**, 151 (1997)
222. A.-R.Li, Q.-Y.Chen. *Synthesis*, 333 (1997)
223. X.-C.Guo, Q.-Y.Chen. *J. Fluorine Chem.*, **93**, 81 (1999)
224. W.-Y.Huang, L.Lu. *Chin. Chem. Lett.*, **2**, 769 (1991)
225. W.-Y.Huang, L.-Q.Hu, W.-Z.Ge. *J. Fluorine Chem.*, **43**, 305 (1989)
226. W.-Y.Huang, Y.Xie, L.Lu. *Chin. J. Chem.*, **9**, 167 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 92012 (1991)
227. X.-Q.Tang, C.-M.Hu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2161 (1994)
228. W.-Y.Huang, L.Lu, Y.-F.Zhang. *Chin. J. Chem.*, 68 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 96694 (1990)
229. F.-H.Wu, B.-N.Huang. *Chin. Chem. Lett.*, **4**, 308 (1993)
230. W.-Y.Huang, L.Lu, Y.Zhang. *Chin. J. Chem.*, 350 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 142603 (1991)
231. В.А.Гринберг, В.Р.Полищук, Е.И.Мысов, Л.С.Герман, Л.С.Каневский, Ю.Б.Васильев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1056 (1979)
232. Пат. 2022955 РФ; *Бюл. изобрет.*, (21), 88 (1994)
233. Пат. 5585517 США; *Chem. Abstr.*, **126**, 103842 (1997)
234. C.P.Jasperse, D.P.Curran, T.L.Fevig. *Chem. Rev.*, **91**, 1237 (1991)
235. G.B.Rong. *Youji Huaxue*, **15**, 370 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 28984 (1996)
236. W.-Y.Huang, Y.-M.Wu, J.-T.Liu. *Chin. J. Chem.*, 251 (1995)
237. Z.Wang, X.Lu. *Tetrahedron*, **51**, 11765 (1995)
238. X.Q.Tang, C.-M.Hu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 631 (1994)
239. M.Medebielle, M.A.Oturan, J.Pinson, J.-M.Saveant. *J. Org. Chem.*, **61**, 1331 (1996)
240. Q.-F.Wang, B.Hu, B.-H.Luo, C.-M.Hu. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2377 (1998)
241. W.-Y.Huang, Y.-M.Wu. *Youji Huaxue*, **13**, 633 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 57057 (1994)
242. W.-Y.Huang, Y.M.Wu. *J. Fluorine Chem.*, **59**, 179 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 101494 (1993)
243. W.-Y.Huang, Y.-M.Wu. *Chin. J. Chem.*, **10**, 373 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 116747 (1993)
244. W.-Y.Huang, J.-L.Zhuang. *Chin. J. Chem.*, **9**, 373 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 82914 (1992)
245. W.-H.Ge, Y.-M.Wu, W.-Y.Huang. *Chin. J. Chem.*, **9**, 527 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 7291 (1992)
246. W.-Y.Huang, H.-Z.Zhang. *Chin. J. Chem.*, **9**, 76 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 48793 (1991)
247. W.-Y.Huang, L.-Lu, Y.-F.Zhang. *Chin. J. Chem.*, **8**, 281 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 23357 (1991)
248. W.-Y.Huang, H.-Z.Zhang, J.-L.Zhuang. *Chin. J. Chem.*, **8**, 555 (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 8053 (1991)
249. W.-Y.Huang, L.Lu. *Chin. J. Chem.*, **9**, 174 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 135482 (1991)
250. W.-Y.Huang, Y.Xie. *Chin. J. Chem.*, 362 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 142626 (1991)
251. Y.Ding, G.Zhao, W.Huang. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1321 (1993)
252. Q.-Y.Chen, J.P.Wu. *Chin. J. Chem.*, **9**, 181 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 135455 (1991)
253. C.-M.Hu, X.-Q.Tang, F.-L.Qing. *J. Fluorine Chem.*, **59**, 405 (1992)
254. Y.Ding, G.Zhao, W.Huang. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 8119 (1992)
255. T.Kitazume, N.Ishikawa. *Chem. Lett.*, 1453 (1982)
256. C.-M.Hu, Y.-L.Qiu. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4001 (1991)
257. J.-T.Liu, W.-Y.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **95**, 131 (1999)
258. J.G.Riess. *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, **84**, 33 (1994)
259. C.-M.Hu, Y.-L.Qiu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 331 (1993)
260. J.G.Riess, J.Greiner. In *Carbohydrates as Organic Raw Materials II*. VCH, Weinheim, 1993. P. 209
261. C.Zur, A.O.Miller, R.Miethchen. *Liq. Cryst.*, **24**, 695 (1998)
262. C.Zur, R.Miethchen. *Eur. J. Org. Chem.*, 531 (1998)
263. W.-Y.Huang, L.Lu. *Chin. J. Chem.*, **10**, 262 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 169456 (1993)

264. *Preparation Properties and Industrial Application of Organofluorine Compounds*. (Ed. R.E.Banks). Ellis Horwood, Chichester, 1982
265. W.-Y.Huang, W.-W.Ying. *Chin. Chem. Lett.*, **2**, 607 (1991)
266. M.Hein, R.Miethchen. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6679 (1998)
267. M.Tordeux, B.Langlois, C.Wakselman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2293 (1990)
268. W.-Y.Huang, W.Ying, H.Zhang, J.Liu. *Chin. J. Chem.*, **11**, 272 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 322835 (1994)
269. Заявка 2617159 Франции; *РЖХим.*, 1 Н 78П (1990)
270. W.-Y.Huang, W.Ma, W.Wang. *Chin. J. Chem.*, 175 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 42159 (1991)
271. W.-Y.Huang, H.-B.Yu. *Chin. Chem. Lett.*, **7**, 425 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 142183 (1996)
272. W.-Y.Huang, R.-Q.Lee. *Chin. Chem. Lett.*, **5**, 1021 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 188085 (1995)
273. W.-Y.Huang, W.Ma. *Chin. J. Chem.*, **10**, 180 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 251010 (1992)
274. W.-Y.Huang, W.Ma, J.-H.Chen, B.Zhan. *Youji Huaxue*, **10**, 244 (1990); *Chem. Abstr.*, **113**, 191083 (1990)
275. C.J.Brookes, P.L.Coe, D.M.Owen, A.E.Pedler, J.C.Tatlow. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 323 (1974)
276. W.-Y.Huang, W.Ma. *Chin. Chem. Lett.*, **2**, 755 (1991)
277. C.J.Brookes, P.L.Coe, A.E.Pedler, J.C.Tatlow. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 202 (1978)
278. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang, C.-X.Zhao, Z.-M.Qiu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 563 (1988)
279. C.-M.Hu, J.Chen. *Chin. Chem. Lett.*, **4**, 109 (1993)
280. T.Fuchikami, I.Ojima. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 303 (1984)
281. Л.Н.Киселева, В.И.Достовалова, Ф.К.Величко, В.Ф.Черстков, С.Р.Стерлин, Г.И.Савичева, М.А.Курыкин, Л.С.Герман. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2132 (1988)
282. D.J.Burton, T.Ishihara, M.Maruta. *Chem. Lett.*, 755 (1982)
283. R.Sauvetre, J.F.Normant. *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985)
284. M.Kuroboshi, T.Ishihara. *J. Fluorine Chem.*, **39**, 299 (1988)
285. T.Ishihara, M.Kuroboshi. *Synth. Commun.*, **19**, 1611 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 138567 (1990)
286. Q.-Y.Chen, Y.-B.He, Z.-Y.Yang. *J. Fluorine Chem.*, **34**, 255 (1986)
287. C.-X.Zhi, Q.-Y.Chen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1741 (1996)
288. Q.-Y.Chen, Z.-M.Qiu, Z.-Y.Yang. *J. Fluorine Chem.*, **36**, 149 (1987)
289. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang. *Huaxue Xuebao*, **43**, 1118 (1985); *Chem. Abstr.*, **105**, 152495 (1986)
290. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang. *J. Fluorine Chem.*, **28**, 399 (1985)
291. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang. *Huaxue Xuebao*, **44**, 265 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 84709 (1986)
292. O.Kitagawa, Y.Kobayashi, T.Taguchi. *Chem. Lett.*, 1011 (1990)
293. T.Okano, T.Uekawa, S.Eguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2575 (1989)
294. D.J.Burton, L.J.Kehoe. *J. Org. Chem.*, **35**, 1339 (1970)
295. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 498 (1986)
296. H.Urata, H.Yugari, T.Fuchikami. *Chem. Lett.*, 833 (1987); *Chem. Abstr.*, **108**, 37207 (1988)
297. S.Matsubara, M.Mitani, K.Utimoto. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5857 (1987)
298. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang. *Youji Huaxue*, 41 (1986); *Chem. Abstr.*, **105**, 171770 (1986)
299. WO 9316969 PTC; *Chem. Abstr.*, **120**, 244325 (1994)
300. Пат. 43757 Европа; *Chem. Abstr.*, **96**, 199075 (1982)
301. N.Kamigata, T.Fukushima, M.Yoshida. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1559 (1989)
302. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang. *J. Fluorine Chem.*, **39**, 217 (1988)
303. Y.Takeyama, Y.Ichinose, K.Oshima, K.Utimoto. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3159 (1989)
304. Пат. 02209816 Япония; *Chem. Abstr.*, **114**, 142292 (1991)
305. K.Iseki, T.Nagai, Y.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2169 (1993)
306. K.Miura, Y.Takeyama, K.Oshima, K.Utimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1542 (1991)
307. K.Iseki, D.Asada, M.Takahashi, T.Nagai, Y.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 7399 (1994)
308. F.-H.Wu, W.-Y.Huang. *Chin. J. Org. Chem.*, **17**, 106 (1997)
309. B.Abou-Ghazaleh, Ph.Laurent, H.Blancou, A.Commeyras. *J. Fluorine Chem.*, **68**, 21 (1994)
310. T.Ishihara, M.Kuroboshi, Y.Okada. *Chem. Lett.*, 1895 (1986)
311. WO 9316969 PCT; *Chem. Abstr.*, **120**, 244325 (1994)
312. Пат. 5276194 США; *РЖХим.*, 4 Н 119 П (1995)
313. Пат. 0748294 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 314158 (1995)
314. Y.-C.Shen, M.Qi. *J. Fluorine Chem.*, **66**, 175 (1994)
315. Пат. 291860 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 156515 (1989)
316. J.Chaussard, J.-C.Folest, J.-Y.Nedelec, J.Perichon, S.Sibille, M.Troupel. *Synthesis*, 369 (1990)
317. J.Grobe, J.Hegge. *Synlett*, 641 (1995)
318. G.-J.Chen, C.Tamborski. *J. Fluorine Chem.*, **36**, 123 (1987)
319. V.C.R.McLoughlin, J.Thrower. *Tetrahedron*, **25**, 5921 (1969)
320. P.L.Coe, N.E.Milner. *J. Fluorine Chem.*, **2**, 167 (1972/1973)
321. K.J.L.Paciorek, R.H.Kratzer, J.H.Nakahara, H.M.Atkins. *J. Fluorine Chem.*, **53**, 355 (1991)
322. P.L.Coe, N.E.Milner. *J. Organometal. Chem.*, **39**, 395 (1972)
323. Q.-S.Hu, C.-M.Hu. *J. Fluorine Chem.*, **76**, 117 (1996)
324. Y.Wang, Z.-Y.Yang, D.J.Burton. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2137 (1992)
325. C.-M.Hu, J.Chen. *J. Fluorine Chem.*, **67**, 189 (1994)
326. C.-M.Hu, F.-L.Qing, W.-Y.Huang. *J. Org. Chem.*, **56**, 2801 (1991)
327. C.-M.Hu, X.-Q.Tang. *J. Fluorine Chem.*, **61**, 217 (1993)
328. C.-M.Hu, Y.-L.Qiu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1569 (1992)
329. Y.Ding, G.Zhao. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 8117 (1992)
330. A.O.Miller, D.Peters, C.Zur, M.Frank, R.Miethchen. *J. Fluorine Chem.*, **82**, 33 (1997)
331. R.F.Abdulla. *Aldrichim. Acta*, **21**, 31 (1988)
332. J.Ichihara, K.Funabiki, T.Hanafusa. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3167 (1990)
333. J.Ichihara, T.Hanafusa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1848 (1989)
334. T.Kitazume, N.Ishikawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5186 (1985)
335. D.T.Anh, H.Blancou, A.Commeyras. *J. Fluorine Chem.*, **96**, 167 (1999)
336. T.Kitazume, N.Ishikawa. *Chem. Lett.*, 1679 (1981)
337. G.-B.Rong. *Huadong Ligong Daxue Xuebao*, **22**, 356 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 327673 (1996)
338. A.Solladie-Cavallo, D.Farkhani, S.Fritz, T.Lazrak, J.Suffert. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4117 (1984)
339. T.Kitazume, N.Ishikawa. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1725 (1984)
340. V.L.Don, P.V.Podsevalov, E.V.Igumnova, S.M.Igumnov. In *The 2nd International Conference "Chemistry, Technology and Applications of Fluorocompounds"*. (Abstracts of Reports). St. Petersburg, 1997. P2-35
341. W.-Y.Huang, Y.Xie. *Chin. J. Chem.*, **8**, 259 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 23379 (1991)
342. Q.-L.Zhou, Y.-Z.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **39**, 87 (1988)
343. Q.-S.Hu, C.-M.Hu. *Chin. Chem. Lett.*, **8**, 661 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 277957 (1997)
344. C.-M.Hu, J.Chen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 327 (1993)
345. C.-M.Hu, Y.-L.Qiu. *J. Fluorine Chem.*, **55**, 109 (1991)
346. Пат. 04120041 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 150553 (1992)
347. J.Chen, C.-M.Hu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1111 (1994)
348. S.Sasaoka, M.Uno, T.Joh, H.Imazaki, S.Takahashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 86 (1991)
349. Q.-Y.Chen, Z.-M.Qiu. *J. Fluorine Chem.*, **39**, 289 (1988)
350. H.-Y.He, C.-X.Zhao, Z.-Y.Weng, L.-J.Bai, R.-A.Liao. *Chem. J. Chin. Univ.*, **17**, 896 (1996); *РЖХим.*, 1 Ж 345 (1997)
351. Q.-Y.Chen, Z.-Y.Yang, Z.-M.Qiu. *Kexue Tongbao (For. Lang. Ed.)*, **33**, 1866 (1988); *Chem. Abstr.*, **111**, 214093 (1989)
352. C.-M.Hu, Y.-L.Qiu. *J. Org. Chem.*, **57**, 3339 (1992)
353. W.-Y.Huang, J.-L.Chen. *Huaxue Xuebao*, **46**, 669 (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 153712 (1989)
354. Л.М.Ягупольский. *Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями*. Наукова думка, Киев, 1988
355. Пат. 206951 Европа; *Chem. Abstr.*, **106**, 101853 (1987)
356. Пат. 298803 Европа; *Chem. Abstr.*, **111**, 173730 (1989)
357. L.Zhang, W.-Y.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **102**, 55 (2000)
358. Q.-Y.Chen, Y.He, Z.-Y.Yang. *Huaxue Xuebao*, **46**, 779 (1988)
359. Пат. 02169553 Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 190755 (1990)
360. H.Blancou, P.Moreau, A.Commeyras. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 885 (1976)
361. C.-M.Hu, J.Chen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 72 (1993)
362. J.Chen, C.-M.Hu. *Chin. J. Chem.*, 273 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 313376 (1995)

363. N.Kamigata, T.Fukushima, M.Yoshida. *Chem. Lett.*, 649 (1990)
364. N.Kamigata, T.Ohtsuka, T.Shimizu. *Sulfur Lett.*, 69 (1994)
365. WO 9009972 PCT; *Chem. Abstr.*, **114**, 81210 (1991)
366. N.Kamigata, M.Yoshikawa, T.Shimizu. *J. Fluorine Chem.*, **87**, 91 (1998)
367. Пат. 03240739 Япония; *Chem. Abstr.*, **116**, 151298 (1992)
368. N.Kamigata, T.Fukushima, M.Yoshida. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1433 (1989)
369. N.Kamigata, T.Fukushima, Y.Terakawa, M.Yoshida, H.Sawada. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 627 (1991)
370. N.Kimigata, T.Ohtsuka, M.Yoshida, T.Shimizu. *Synth. Commun.*, 2049 (1994)
371. N.Kamigata, T.Ohtsuka, T.Fukushima, M.Yoshida, T.Shimizu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1339 (1994)
372. Q.-Y.Chen, Y.He. *Chin. J. Chem.*, 451 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 206467 (1991)
373. Z.-Y.Yang, D.J.Burton. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1369 (1990)
374. Y.Zhang, J.Wen. *J. Fluorine Chem.*, **47**, 533 (1990)
375. B.-V.Nguyen, Z.-Y.Yang, D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **50**, 265 (1993)
376. B.-V.Nguyen, Z.-Y.Yang, D.J.Burton. *J. Org. Chem.*, **58**, 7368 (1993)
377. Пат. 0179126 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 96639 (1989)
378. С.В.Пазенок, Е.А.Чайка, И.И.Герус, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **25**, 1376 (1989)
379. R.F.Heck. *Pure Appl. Chem.*, **53**, 2323 (1981)
380. R.F.Heck. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6707 (1969)
381. Пат. 6310742 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 57128 (1989)
382. W.R.Dolbier Jr, X.X.Rong, M.D.Bartberger, H.Koroniak, B.E.Smart, Z.-Y.Yang. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 219 (1998)
383. Пат. 63152344 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 7683 (1989)
384. Пат. 63152343 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 7682 (1989)
385. WO 9316969 PCT; *Chem. Abstr.*, **120**, 244325 (1994)
386. T.Fuchikami, Y.Shibata, H.Urata. *Chem. Lett.*, 521 (1987)
387. K.Sonogashira. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 3*. (Eds D.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 521
388. F.-L.Qing, Y.-M.Zhang. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6729 (1997)
389. C.A.Wesolowski, D.J.Burton. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2243 (1999)
390. Пат. 01216946 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 118247 (1990)
391. H.Urata, Y.Kinoshita, T.Asanuma, O.Kosukegawa, T.Fuchikami. *J. Org. Chem.*, **56**, 4996 (1991)
392. C.G.Krespan, D.A.Dixon. *J. Org. Chem.*, **63**, 36 (1998)
393. C.G.Krespan. *J. Fluorine Chem.*, **40**, 129 (1988)
394. C.G.Krespan. *J. Fluorine Chem.*, **66**, 311 (1994)
395. A.-R.Li, Q.-Y.Chen. *Synthesis*, 1481 (1997)
396. W.-Y.Huang, L.Hu, Y.Xie. *Acta Chim. Sin.*, 190 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 157603 (1990)
397. Пат. 444752 Европа; *Chem. Abstr.*, **115**, 255609 (1991)
398. V.Calo, L.Lopez, L.Troisi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 25 (1989)
399. X.Guo, Q.Chen. *J. Fluorine Chem.*, **88**, 63 (1998)
400. W.-Y.Huang, Y.Xie. *Chin. J. Chem.*, 536 (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 8179 (1991)
401. W.-Y.Huang, J.Liu. *Chin. Chem. Lett.*, **2**, 347 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 136068 (1991)
402. W.-Y.Huang, H.Zhang. *Chin. J. Chem.*, **10**, 544 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 48895 (1993)
403. Q.-Y.Chen, M.-F.Chen. *Chin. J. Chem.*, **9**, 184 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 135456 (1991)
404. V.Cirkva, B.Ameduri, B.Boutevin, J.Kvicala, O.Paleta. *J. Fluorine Chem.*, **74**, 97 (1995)
405. C.-M.Hu, Z.-Q.Xu, W.-Y.Huang. *J. Fluorine Chem.*, **49**, 433 (1990)
406. J.A.Norman, C.B.Thomas, M.J.Burrow. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1087 (1985)
407. C.-Y.Guo, S.-D.Wang. *Youji Huaxue*, **14**, 171 (1994)
408. J.K.Kochi. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 7*. (Eds B.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 849
409. T.Fuchigami. *Top. Curr. Chem.*, **170**, 1 (1994)
410. N.P.Scheep, L.J.Johnston. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2872 (1996)
411. J.M.Garrison, D.Ostavić, T.C.Bruice. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4960 (1989)
412. *Handbook of Analytical Chemistry. Vol. 3*. Chemical Engineering Press, Beijing, 1983. P. 115
413. N.G.Connelly, W.E.Geiger. *Chem. Rev.*, **96**, 877 (1996)
414. W.Yueh, N.L.Bauld. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5671 (1995)
415. C.-M.Hu, F.-L.Qing. In *Sino-Japanese Seminar in Organofluorine Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Shanghai, 1990
416. C.-M.Hu, F.-L.Qing. *J. Org. Chem.*, **56**, 6348 (1991)
417. C.Dapremont-Avignon, P.Calas, C.Amatore, S.Benefice-Malouet, A.Commeyras. *J. Fluorine Chem.*, **77**, 21 (1996)
418. C.Dapremont-Avignon, P.Calas, A.Commeyras, C.Amatore. *J. Fluorine Chem.*, **51**, 357 (1991)
419. WO 9628404 PCT; *Chem. Abstr.*, **125**, 300456 (1996)
420. C.-M.Hu. In *The 14th International Symposium on Fluorine Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Yokohama, 1994. 2D13
421. C.-M.Hu, F.-L.Qing, H.-G.Zhang. *J. Fluorine Chem.*, **49**, 275 (1990)
422. C.-M.Hu, Z.-H.Yu, M.-H.Tu. *Youji Huaxue*, **14**, 44 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 34758 (1994)
423. C.-M.Hu, M.-H.Tu. *J. Fluorine Chem.*, **55**, 105 (1991)
424. A.Ledwith, P.J.Russell, L.H.Sutcliffe. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 964 (1971)
425. T.Ozawa, M.Setaka, T.Kwan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 3473 (1971)
426. B.-N.Huang, F.-H.Wu. *Youji Huaxue*, **13**, 403 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 249561 (1993)
427. W.-Y.Huang, L.-Q.Hu. *Acta Chim. Sin.*, 91 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 118230 (1990)
428. M.S.Bains. *J. Indian Chem. Soc.*, **53**, 83 (1976)
429. Пат. 458684 Европа; *Chem. Abstr.*, **116**, 127821 (1992)
430. M.Tordeux, C.Wakselman, J.L.Clavel, B.Langlois, R.Nantermet. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 107 (1991)
431. J.L.Clavel, B.Langlois, E.Laurent, N.Roidot. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 108 (1991)
432. B.Langlois, E.Laurent, N.Roidot. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1291 (1992)
433. Пат. 2660923 Франция; *РЖХим.*, 18 Н 114П (1992)
434. J.L.Clavel, B.Langlois, E.Laurent, N.Roidot. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **59**, 463 (1991)
435. Заявка 2662439 Франция; *РЖХим.*, 18 Н 116П (1992)
436. W.-Y.Huang, L.Lu. *Chin. J. Chem.*, **10**, 365 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 116733 (1993)
437. E.Bacocchi, E.Muraglia. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3793 (1992)
438. A.Bravo, H.-R.Bjorsvik, F.Fontana, L.Liguori, A.Mele, F.Minisci. *J. Org. Chem.*, **62**, 7128 (1997)
439. R.G.Kryger, J.P.Lorand, N.R.Stevens, N.R.Herron. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7589 (1977)
440. F.Fontana, F.Minisci, E.Vismara. *Free Radicals in Synthesis and Biology*. (Ed. F.Minisci). Kluwer Academic, Dordrecht, 1989. P. 53
441. F.Minisci, F.Fontana, F.Recupero, A.Bravo, E.Pagano, C.Rinaldi, M.Di Luca, F.Grossi, H.-R.Bjorsvik. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7760 (1999)
442. Пат. 3271441 США (1966)

NOVEL ASPECTS OF PERFLUOROALKYL HALIDE APPLICATION TO THE SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS**G.G.Furin***Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
9, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234-4752*

Approaches to activation of perfluoroalkyl halides used as intermediates in the synthesis of partially fluorinated compounds are considered. Conditions for reactions of organic compounds with perfluoroalkyl iodides in the presence of reducing agents ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$), metals or metal salts, redox systems ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Bu^tOOH , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, H_2O_2 – FeSO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) or transition metal complexes are described. The reaction pathways for the generation of perfluoroalkyl radicals in single-electron transfer processes are discussed. Examples of introduction of perfluoroalkyl groups into aromatic and unsaturated organic compounds and of functionalisation of perfluoroalkyl iodides, in particular, transformation into perfluoroalkanesulfinic and perfluoroalkanecarboxylic acids and aldehydes are considered.

Bibliography — 442 references.

Received 27 September 1999