

# Химия производных ксенона. Синтез, химические свойства

В.К.Брель, Н.Ш.Пиркулиев, Н.С.Зефиров

*Институт физиологически активных веществ Российской академии наук*

*142432 Черноголовка Московской области, факс (095)913–2113*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет*

*119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8846*

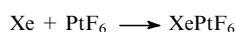
Обобщены и проанализированы данные по синтезу и химическим превращениям производных ксенона.  
Библиография — 489 ссылок.

## Оглавление

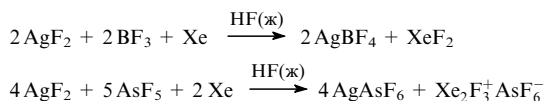
I. Введение	262
II. Синтез и свойства реагентов на основе дифторида ксенона	263
III. Реакции дифторида ксенона и его производных с непредельными соединениями	264
IV. Реакции производных ксенона с ароматическими и полифторароматическими соединениями	268
V. Взаимодействие дифторида ксенона с органическими кислотами и их производными	271
VI. Органические соединения ксенона(II) со связью C—Xe	275
VII. Взаимодействие дифторида ксенона с азотсодержащими соединениями	277
VIII. Окислительное фторирование элементоорганических соединений дифторидом ксенона и его производными	280
IX. Другие реакции	292

## I. Введение

Впервые производные ксенона были получены в 1962 г. Бартлеттом.<sup>1</sup> Используя элементарный ксенон и PtF<sub>6</sub> в качестве окислителя, он синтезировал соль, в состав которой входил ксенон.



В дальнейшем было показано, что для получения различных соединений ксенона из элементарного ксенона могут быть использованы и другие окислители. Например, окисление элементарного ксенона с помощью AgF<sub>2</sub> в безводном HF в присутствии BF<sub>3</sub> (см.<sup>2</sup>) приводит к образованию XeF<sub>2</sub>, а в присутствии AsF<sub>5</sub> получен катион Xe<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup> (см.<sup>2–5</sup>).



**В.К.Брель.** Доктор химических наук, заведующий лабораторией химии соединений фтора ИФАН РАН. Телефон: (095)913–2113, e-mail: brel@ipac.ac.ru

**Н.Ш.Пиркулиев.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939–5155.

**Н.С.Зефиров.** Академик, директор ИФАН РАН, заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ. Телефоны: (095)939–1620, (095)524–5062.

Область научных интересов авторов: органический синтез, математическое моделирование химических реакций, синтез и свойства соединений гипервалентного иода и ксенона.

Дата поступления 5 сентября 2000 г.

При изучении реакции ксенона с SiF<sub>4</sub> в газовой фазе методом масс-спектрометрии был зафиксирован катион F<sub>3</sub>SiXe<sup>+</sup> (см.<sup>6</sup>), а при генерировании катионов Xe<sub>2</sub>F<sup>+</sup> или XeF<sub>2</sub><sup>+</sup> в присутствии этилена было доказано образование катионов C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Xe<sup>+</sup> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>XeF<sup>+</sup> (см.<sup>7</sup>). Эти реакции представляют несомненный теоретический интерес и демонстрируют синтетический потенциал ксенона.

В настоящее время химия ксенона базируется, как правило, на использовании его фторированных производных — тетрафторида и в особенности дифторида ксенона, который выпускают различные фирмы. Способы получения XeF<sub>2</sub> и XeF<sub>4</sub> непосредственно из фтора и ксенона при высоких температурах были опубликованы в начале 1960-х годов практически одновременно несколькими группами ученых.<sup>8,9</sup> В дальнейшем<sup>10</sup> исследования были направлены в основном на разработку более удобных и простых методов получения производных ксенона. В течение короткого периода были синтезированы разнообразные неорганические производные ксенона, как малостабильные, так и достаточно устойчивые в широком интервале температур. Получены также и первые соединения ксенона со связями Xe—N (см.<sup>11</sup>), Xe—B (см.<sup>12</sup>), Xe—C (см.<sup>13</sup>).

Интерес к химии ксенона стимулировал появление ряда обзорных работ. Например, в нескольких статьях обзорного характера<sup>14–35</sup> обсуждены история открытия благородных газов, химия неорганических производных ксенона, а также их применение в качестве реагентов для фторирования непредельных и ароматических соединений. Физические и химические свойства соединений благородных газов приведены в обзорах<sup>22–24</sup>. В некоторых публикациях (см., например,<sup>26, 27, 32</sup>) химия ксенона рассматривается крайне фрагментарно и, как правило, вместе с другими областями химии, такими как синтез фторорганических соединений и т.п. Во всех перечисленных обзорах обобщены сведения, появившиеся в литературе к началу 1990-х годов.

Целью предлагаемого вниманию читателей обзора является систематизация, анализ и обобщение литературных данных по синтезу и химическим свойствам производных ксенона. Особое внимание уделено химии дифторида ксенона и его производных.

## II. Синтез и свойства реагентов на основе дифторида ксенона

Дифторид ксенона в настоящее время является единственным коммерчески доступным производным ксенона. Его уникальность как реагента заключается в том, что в газовой фазе или при облучении он ведет себя как радикальный фторирующий агент, а в других условиях — как электрофильный реагент. Следует отметить, что реакционная способность  $\text{XeF}_2$  резко возрастает в присутствии кислот Льюиса, очевидно, вследствие ионизации молекулы  $\text{XeF}_2$  с образованием солей типа  $\text{XeF}^+\text{MF}_n^-$  или  $\text{Xe}_2\text{F}_3^+\text{MF}_n^-$ , которые являются сильными окислителями.<sup>35, 36</sup>

Некоторые свойства (температура плавления, энтальпия образования, критические параметры, растворимость, предельно допустимые концентрации и пр.) дифторида ксенона опубликованы ранее.<sup>3, 20–24, 29, 30, 36–39</sup>

Методы получения неорганических производных ксенона могут быть условно разделены на два типа: взаимодействие элементарного ксенона с различными окислительными системами и получение фторированных производных ксенона непосредственно из ксенона и фтора. В результате варьирования соотношений ксенона и фтора, а также подбора условий проведения реакции (давление, температура) были получены дифторид, тетрафторид и гексафторид ксенона с хорошими выходами.<sup>40–43</sup> Кроме термического способа разработан и фотохимический. Так, УФ-облучение смеси ксенона и фтора приводит к фторидам ксенона с удовлетворительными выходами.<sup>44–48</sup> Термический и фотохимический способы просты в исполнении, поэтому их используют наиболее часто. Эти методы позволяют получать дифторид ксенона с чистотой 99%. Для фторирования элементарного ксенона, кроме элементарного фтора, можно применять и другие фторирующие реагенты. Так, более доступный и безопасный  $\text{ClF}_3$  с успехом был применен для получения значительных количеств дифторида ксенона,<sup>49</sup> а  $\text{O}_2\text{F}_2$  использовали для получения тетрафторида и гексафторида ксенона.<sup>50</sup> Описаны и другие примеры получения фторидов ксенона путем окисления элементарного ксенона,<sup>13–23</sup> например, облучение кристаллического ксенона потоком атомов фтора, получение термokatалитическим способом,<sup>51, 52</sup>  $\gamma$ -облучение смеси фтор–ксенон,<sup>53</sup> электрохимическое фторирование.<sup>54</sup>

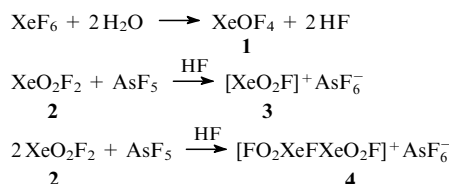
В литературе имеются данные и о других галогенидах ксенона. Так, описаны хлориды<sup>55, 56</sup> и бромиды<sup>57</sup> ксенона, но из-за их низкой стабильности они малодоступны и практически не изучены.

Некоторые соединения ксенона могут быть синтезированы путем замены фтора в его фторидах на соответствующие лиганды. Например, взаимодействие фторидов ксенона с кислородсодержащими субстратами приводит к образованию соединений с ковалентными связями  $\text{Xe}-\text{O}$  или  $\text{Xe}=\text{O}$ .<sup>58</sup> Формирование связи  $\text{Xe}=\text{O}$  происходит, как правило, при гидролизе фторидов ксенона. В настоящее время детально изучен гидролиз дифторида ксенона с образованием ксенона и пероксида водорода. Высказанное Аппельманом<sup>59</sup> предположение о том, что при первоначальном акте гидролиза образуется частица-окислитель  $\text{Xe}=\text{O}$ , было подтверждено и другими авторами.<sup>60–64</sup>

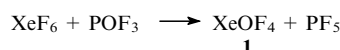
Водные растворы  $\text{XeF}_2$  способны окислять различные неорганические<sup>58–60</sup> и органические соединения.<sup>61–64</sup> При

взаимодействии дифторида ксенона со спиртами образуются реакционноспособные алкоксиксеноновые фториды  $\text{ROXeF}$ , проявляющие ярко выраженные электрофильные свойства (см. раздел III).

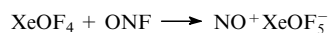
Гидролиз гексафторида ксенона с использованием двух эквивалентов воды приводит к окситетрафториду ксенона  $\text{XeOF}_4$  (1);<sup>65</sup> при увеличении количества воды возможно образование крайне взрывчатого триоксида ксенона  $\text{XeO}_3$ , вероятно, через диоксидифторид ксенона (2). Соединение 2 может реагировать с  $\text{AsF}_5$  с образованием катионов  $[\text{XeO}_2\text{F}^+]$  (соединение 3) или мостиковых катионоидных структур 4.<sup>66, 67</sup>



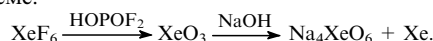
Образование окситетрафторида ксенона  $\text{XeOF}_4$  (1) возможно при окислении гексафторида ксенона с помощью  $\text{SeO}_2\text{F}_2$ ,<sup>68</sup>  $\text{NaNO}_3$ ,<sup>69–71</sup>  $\text{TcO}_3\text{F}$ .<sup>72</sup> Однако эти методы имеют некоторые ограничения, связанные с использованием токсичных реагентов и с возможностью побочного образования взрывчатого триоксида ксенона. Эти проблемы удается преодолеть при проведении реакции с оксифторидом фосфора. Реакция протекает практически с количественным выходом, при этом образование  $\text{XeO}_3$  не зафиксировано.<sup>73</sup>



Окситетрафторид ксенона (1) способен образовывать интересные с точки зрения их структурных параметров комплексы с фторидами щелочных металлов<sup>74, 75</sup> и соли типа  $[\text{XeOF}_5]\text{Y}$ , где Y, например,  $\text{NO}^+$  (см.<sup>76–80</sup>).



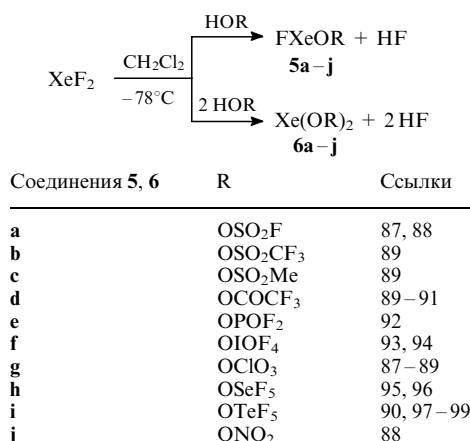
Перксенонаты, относящиеся к производным восьми-валентного ксенона, могут быть получены по следующей схеме:<sup>81</sup>



Перксенонаты являются исходными соединениями для получения перксенатов<sup>82, 83</sup> и гидроксенатов.<sup>84</sup> В настоящее время синтезированы перксенаты практически всех щелочных,<sup>85</sup> щелочноземельных и актинидных элементов.<sup>35</sup> Все они являются сильными окислителями.<sup>86</sup>

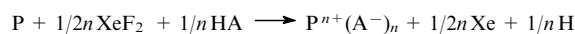
Фториды ксенона способны реагировать с различными кислородсодержащими кислотами (схема 1) с образованием

Схема 1





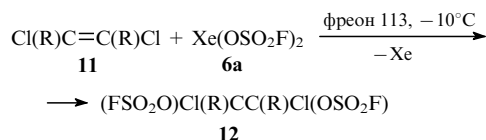
различные анионы ( $A^-$ ). Полимер обрабатывают дифторидом ксенона, выступающим в качестве окислителя, и соответствующей кислотой HA (соотношение  $XeF_2 : HA = 1 : 2$ ) в жидком  $HF$  или  $CH_2Cl_2$ .<sup>145</sup> При такой модификации полимеров не образуются побочные продукты деструкции и фторирования.



$P$  — элементарное звено полимера ( $CH$  или  $C_6H_4$ );  $n$  — степень допирования;  $A = BF_4, AsF_6, SbF_6, OSO_2F, OSO_2Me, OCOCF_3$ .

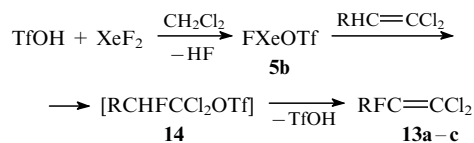
Степень допирования исследованных полимеров системой  $XeF_2-2HA$  растет с увеличением продолжительности реакции и мольного соотношения реагент: полимер. Способность анионов к допированию уменьшается в ряду  $SbF_6^- > AsF_6^- \geq BF_4^- \geq OSO_2F^- > OSO_2Me^- > OCOCF_3^-$ , который соответствует ряду относительной акцепторной способности соответствующих кислот в реакциях с  $XeF_2$ .<sup>22</sup> Максимальная степень допирования поли(*n*-фенилена) (0.97) достигается в случае иона  $SbF_6^-$ . Это связано, по-видимому, с генерированием активной частицы  $XeF^+$  (сродство к электрону 10.4 эВ (см.<sup>3</sup>)) в результате полной ионизации комплекса  $XeF_2-2HA$  и образования соединения  $XeF^+SbF_6^-$  (см.<sup>146</sup>). Следует отметить, что окислительная система  $XeF_2-2HA$  позволяет широко варьировать анион  $A^-$ , что выгодно отличает ее от окислителей типа  $AsF_5$  и  $I_2$ .<sup>145</sup>

Исследовано взаимодействие алкенов различного строения с другими производными ксенона, в частности, с трифлатом (**5b**), фторсульфатом (**5a**) и нитратом (**5j**) фторксенона.<sup>147-150</sup> Эти реагенты более активны чем  $XeF_2$ . Бис-(фторсульфат)ксенона (**6a**) с обычными непредельными углеводородами реагирует взрывообразно даже при низкой температуре. В то же время электронодефицитные олефины (**11**) образуют ковалентные бис(фторсульфонаты) **12**.<sup>149</sup>



$R = H, Cl, F$ .

Недавно был предложен одностадийный способ получения фторгалогенолефинов с использованием реагента **5b**.<sup>151</sup> Так, смешивание эквимольных количеств  $XeF_2$  и  $CF_3CO_2H$  в безводном  $CH_2Cl_2$  и последующее добавление 1,1-дихлоралкена приводит к фтордихлоралкенам **13a-c** — продуктам формального замещения винильного атома водорода на фтор.<sup>151</sup> Этот подход является альтернативой фторированию по методу Свартса.<sup>152</sup>

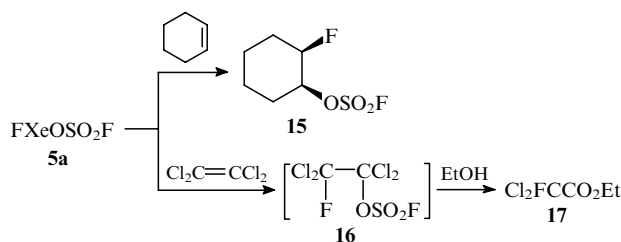


$Tf = CF_3SO_2$ ;  $R = H$  (**13a**, 65%),  $Me$  (**13b**, 66%),  $Et$  (**13c**, 63%).

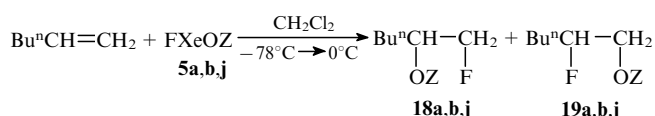
Присоединение реагента **5b** проходит по правилу Марковникова с образованием аддуктов **14**. Самопроизвольное отщепление трифтометансульфокислоты от аддуктов **14**, вероятно, можно объяснить тем, что в них у одного и того же атома углерода находятся легко уходящая трифлатная группа и два электроотрицательных атома хлора.

В реакции фторида фторсульфоната ксенона (**5a**) с циклогексеном в качестве основного продукта получен *цис*-β-фторциклогексилфторсульфат (**15**) с выходом 50%, а в реакции с тетрачлорэтиленом — нестабильный при комнатной

температуре аддукт **16**, который был идентифицирован в виде этилового эфира дихлорфторуксусной кислоты (**17**).<sup>150</sup>

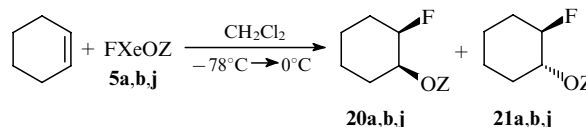


Реакции реагентов **5a,b,j** с гекс-1-еном приводят к β-фторалкилсульфонатам или нитратам **18, 19** с преобладанием региоизомеров **18a,b,j**, образующихся по правилу Марковникова.<sup>148, 149</sup>



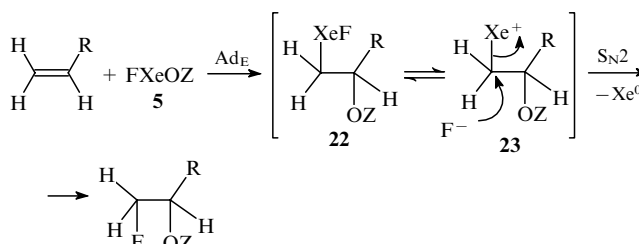
Реагент	Z	Выход, %	
		18	19
5a	SO <sub>2</sub> F	34	17
5b	Tf	48	15
5j	NO <sub>2</sub>	18	9

Аналогичные реакции с циклогексеном приводят в основном к *цис*-аддуктам. При использовании реагента **5b** образуется только *цис*-2-фторциклогексилтрифлат **20b** с выходом 75%. Реагент **5a** взаимодействует с циклогексеном с образованием смеси *цис*- и *транс*-изомеров **20a** и **21a** в соотношении 3:1 (общий выход 64%). При взаимодействии циклогексена с реагентом **5j** получается смесь изомеров **20j** и **21j** с общим выходом 25%.<sup>148, 150</sup>



$Z = OSO_2F$  (**a**),  $OTf$  (**b**),  $ONO_2$  (**j**).

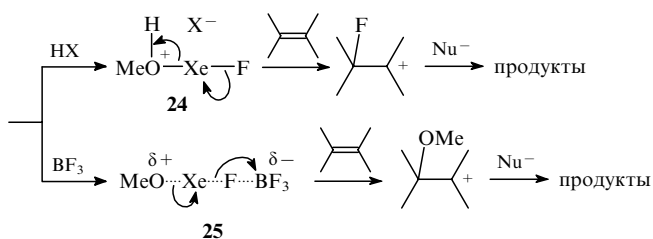
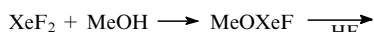
Ранее многие авторы предполагали,<sup>20, 30-34</sup> что присоединение реагентов **5a,b,j** к алкенам происходит по карбокатионному механизму при участии «электрофильного» фтора. Однако селективное образование *цис*-аддуктов при взаимодействии с циклогексеном невозможно объяснить с помощью этого механизма. Основываясь на том, что присоединение к алкенам трифлатов и перхлоратов трехвалентного иода также приводит к *цис*-аддуктам<sup>153-162</sup> и учитывая изоэлектронность соединений I(III) и Xe(II), предложен<sup>148</sup> механизм реакции, включающий электрофильное присоединение реагентов **5** по двойной связи с образованием интермедиата **22**.



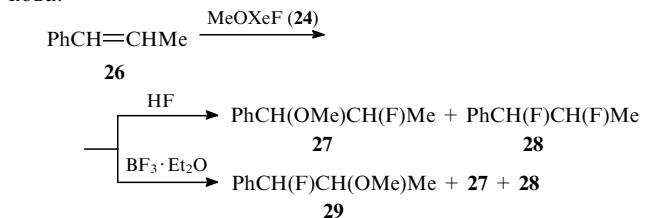
Реакция проходит *транс*-стереоселективно, так же как и с соединениями трехвалентного иода.<sup>153-162</sup> На второй стадии происходит стереоспецифическое нуклеофильное замещение ксенона анионом фтора по механизму  $S_N2$  с обращением

конфигурации и образованием *цис*-продукта.<sup>163</sup> В разделе VI будут приведены данные, которые также свидетельствуют в пользу возможности промежуточного образования в этих реакциях ксенонорганических соединений **22** и **23** со связью C—Xe.

Изучено взаимодействие XeF<sub>2</sub> с алкенами в присутствии алифатических спиртов.<sup>164–169</sup> Показано, что метанолиз XeF<sub>2</sub> приводит к образованию малостабильного электрофильного интермедиата вероятного состава MeOXeF, который в присутствии кислоты HX может дать потенциальный донор электрофильного фтора **24**. С трифторидом бора MeOXeF реагирует, образуя положительный кислородный электрофил **25**. Взаимодействие интермедиатов **24** или **25** с алкенами приводит к карбокатионам, содержащим в α-положении F или OR.<sup>164</sup>

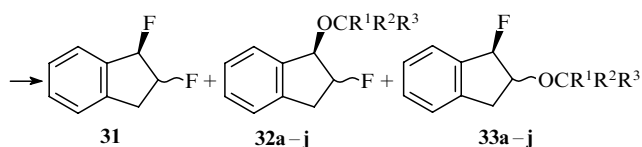
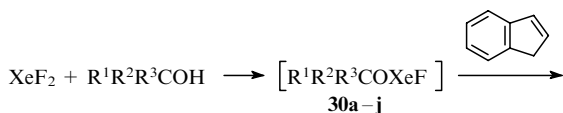


Установлено,<sup>164</sup> что в реакции XeF<sub>2</sub> с алкенами в метаноле участвует именно MeOXeF, а не MeOF,<sup>170</sup> для образования которого требуется применение более сильного окислителя, чем XeF<sub>2</sub> (например, F<sub>2</sub>). В отсутствие алкенов MeOXeF количественно диспропорционирует с образованием HF, Xe и CH<sub>2</sub>O. Наличие кислотного катализатора существенно влияет на региоселективность реакции. С *цис*- и *транс*-1-фенилпропенами **26** в присутствии фтористого водорода MeOXeF реагирует по правилу Марковникова с образованием продуктов **27** и **28**, тогда как в присутствии BF<sub>3</sub> (в Et<sub>2</sub>O или MeOH) в реакционной смеси преобладают продукты **29**, образовавшиеся против правила Марковникова.<sup>164, 165</sup>



Катализатор	Выход <b>27</b> , %		Выход <b>28</b> , %		Выход <b>29</b> , %	
	эритро	трео	эритро	трео	эритро	трео
<i>Субстрат — цис-26</i>						
HF	0	25	2	73	0	0
BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	0	1	3	26	27	43
<i>Субстрат — транс-26</i>						
HF	0	2	2	96	0	0
BF <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O	1	0	3	29	20	47

Методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и масс-спектрометрии изучены регио- и стереохимия реакций индена с нестабильными интермедиатами **30a–j**, образующимися при взаимодействии XeF<sub>2</sub> с соответствующими спиртами.<sup>164–166, 169</sup>



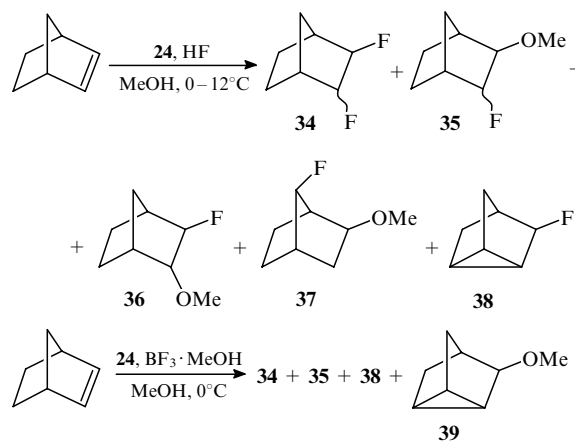
R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**a**); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = H (**b**); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me (**c**); R<sup>1</sup> = ClCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**d**); R<sup>1</sup> = FCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**e**); R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**f**); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CF<sub>3</sub> (**g**); R<sup>1</sup> = CF(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**h**); R<sup>1</sup> = C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**i**); R<sup>1</sup> = MeC(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H (**j**).

При взаимодействии с метоксифторидом ксенона (**30a**) в присутствии HF (MeOH, 0–12°C) получается главным образом смесь *цис*- и *транс*-изомеров метоксифторида **32a** (52 и 46% соответственно), выход еще одного продукта реакции — дифторида *цис*-**31** — равен 2%.

В присутствии BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (MeOH, 0°C) основными продуктами реакции являются антимарковниковские аддукты **33** (26% *цис*- и 52% *транс*-изомера).<sup>164, 165</sup>

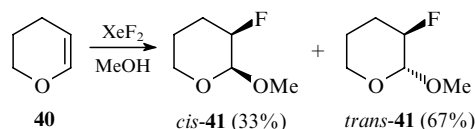
При проведении реакции в присутствии протонных катализаторов (HF, генерируемый *in situ*) в Pr<sup>i</sup>OH или Bu<sup>i</sup>OH преобладающими продуктами реакции являются *цис*- и *транс*-алкоксифториды **32b,c**. В присутствии BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> первоначально образуются *цис*- и *транс*-изомеры соответствующих алкоксифторидов **33b,c**. В качестве примесей в обоих случаях зафиксированы *цис*- и *транс*-дифторинданы **31**. Соединения **33b,c** перегруппировываются в условиях реакции в термодинамически более стабильные аддукты **32b,c**. В отсутствие BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O перегруппировка идет медленно (несколько дней). Реакции со спиртами, содержащими электроноакцепторные заместители, протекают быстрее, благодаря их более высокой кислотности. Выходы продуктов в CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H снижаются из-за полимеризации индена.<sup>166, 169</sup>

В реакциях с норборненом помимо изомерных дифторидов **34** и метоксифторидов **35**, **36**, **37** обнаружены также производные нортрициклана **38**, **39**.<sup>164, 165</sup>



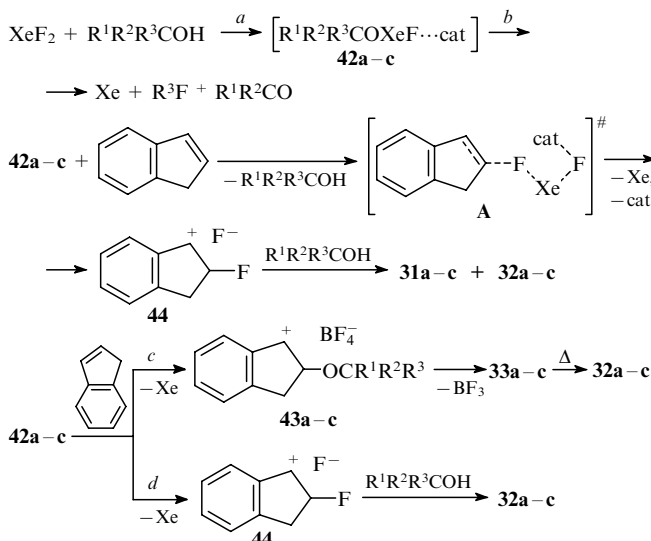
При взаимодействии 1,3-диметилбута-1,3-диена с XeF<sub>2</sub> в метаноле в присутствии катализатора (HF или комплекс BF<sub>3</sub>·MeOH) образуется смесь всех возможных 1,2- и 1,4-аддуктов: дифторидов и метоксифторидов. Присоединение происходит как по правилу Марковникова, так и против.<sup>165</sup>

Дигидропиран (**40**) в отсутствие катализатора реагирует с XeF<sub>2</sub> и MeOH с образованием *цис*- и *транс*-изомеров аддукта **41**.<sup>165</sup>



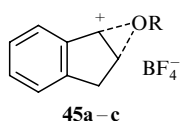
Следует отметить, что гекс-1-ен, бута-1,3-диен и метилкротонат не реагируют с  $\text{MeOXeF}_2$ ; в этих случаях он быстро диспропорционирует, давая формальдегид с количественным выходом.<sup>165</sup>

Авторы работы<sup>166</sup> на примере индена рассматривают механизм реакции алкенов с  $\text{XeF}_2$  в присутствии спиртов.



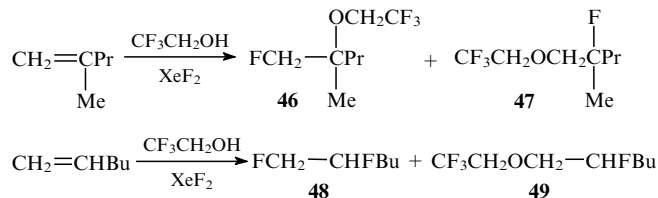
a) cat, медленная стадия; b) быстрая стадия; c)  $\text{BF}_3$ , быстрая стадия; d) HF, быстрая стадия.

В отсутствие алкенов или при их низкой реакционной способности происходит окисление спиртов до альдегидов или кетонов, образуются алкоксифториды и выделяется элементарный ксенон (пути a, b). Полагают, что интермедиатами в этой реакции являются комплексы **42a–c** алкоксифторидов ксенона **30a–c** с катализатором. Интермедиаты **42a–c** перехватываются достаточно реакционноспособными алкенами (например, инденом), давая комплексы **A**, дальнейшие превращения которых зависят от природы спирта и катализатора. Алкоксифториды ксенона **30a–c** в присутствии  $\text{BF}_3$  реагируют с инденом как положительные кислородные электрофилы, давая после отщепления ксенона тетрафторбораты 2-алкоксииндан-1-илия (**43a–c**), стабилизация которых происходит с выбросом  $\text{BF}_3$  и образованием соединений **33a–c** (путь c). Последние способны перегруппировываться в более стабильные изомеры **32a–c**. С протонными катализаторами (HF) интермедиаты **42a–c** выступают в роли доноров электрофильного фтора и через стадию образования фторида 2-фториндан-1-илия **44** дают соединения **32a–c** (путь d).<sup>166</sup> Влияние на направление реакции природы используемых спиртов (в частности, их кислотности) авторы объясняют следующим образом. При наличии в интермедиатах **42** алкоксильных заместителей, содержащих электроноакцепторные группы ( $\text{CF}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ), они реагируют по пути d в виде открытых ионов, в то время как при наличии электронодонорных групп в алкоксильных заместителях при взаимодействии с инденом они образуют мягкие мостиковые интермедиаты **45a–c**. Взаимодействие этих интермедиатов с тетрафторборат-анионом приводит преимущественно к *транс*-аддуктам **33a–c**, которые в условиях реакции перегруппировываются в соединения **32a–c**.<sup>166</sup>

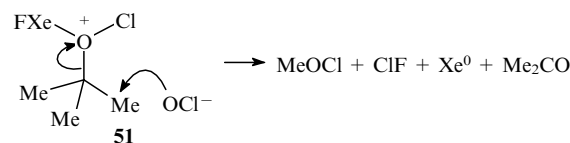
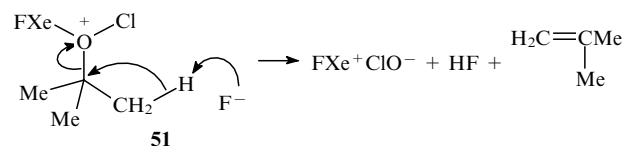
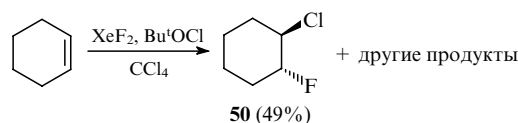


R = Me (a),  $\text{Pr}^i$  (b),  $\text{Bu}^t$  (c).

Реакцией 2-метилпент-1-ена с  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  при 0–25°C получены алкоксифториды **46** (путь c) и **47** (путь d) с общим выходом 76% в почти равных соотношениях (выделены препаративной ГЖХ). Из гекс-1-ена в аналогичных условиях получены только дифториды **48**, **49**, соответствующие прямому фторированию (путь d).



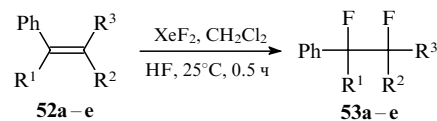
*трет*-Бутилгипохлорит и  $\text{XeF}_2$  реагируют с циклогексеном в  $\text{CCl}_4$  с образованием сложной смеси соединений, в которой основным продуктом является *транс*-1-хлор-2-фторциклогексан (**50**).<sup>171</sup>



Отсутствие селективности в этом случае авторы работы<sup>171</sup> объясняют возможностью образования промежуточного комплекса фторида ксенона с  $\text{Bu}^t\text{OCl}$  **51**, который при распаде генерирует разнообразные реакционноспособные частицы. Следует отметить, что *трет*-бутилгипохлорит и  $\text{XeF}_2$  по отдельности с циклогексеном не реагируют.<sup>171</sup>

В дальнейшем эта реакция была распространена и на другие гипогалогениты ( $\text{MeOX}$ ,  $\text{Bu}^t\text{OX}$ , где X = Cl, Br).<sup>171, 172</sup> Полагают, что в результате взаимодействия гипогалогенитов с  $\text{XeF}_2$  образуются соответствующие интергалогениды  $\text{HalX}$  (Hal = Br, Cl), которые являются более слабыми электрофильными реагентами, чем  $\text{Cl}_2$  или  $\text{BrCl}$ . Поэтому с электронообогащенными непредельными и ароматическими соединениями они реагируют более селективно, давая соответствующие дифториды с высокими выходами. В качестве субстратов были использованы циклогексен, метилениклогексан, гекс-1-ен, гепт-1-ен, гекс-3-ин, 3,4-дигидро-2H-пиран, анизол и др.<sup>171, 172</sup>

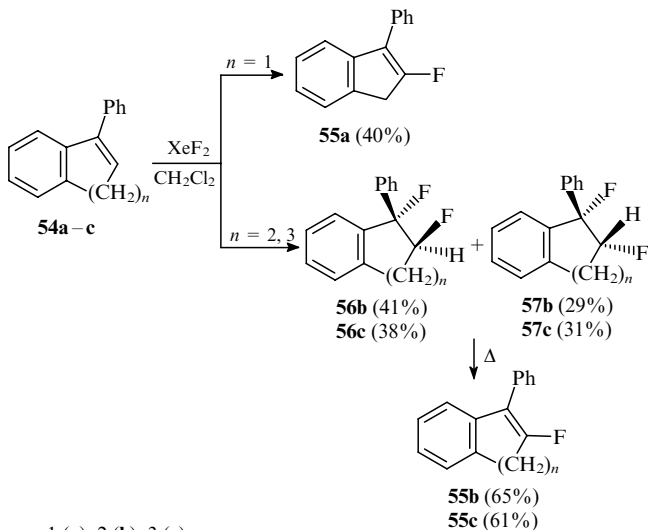
Фторирование фенилзамещенных алкенов **52a–e** с помощью  $\text{XeF}_2$  в присутствии 0.1–0.2 экв. безводного HF приводит к дифторидам **53a–e**.<sup>173</sup>



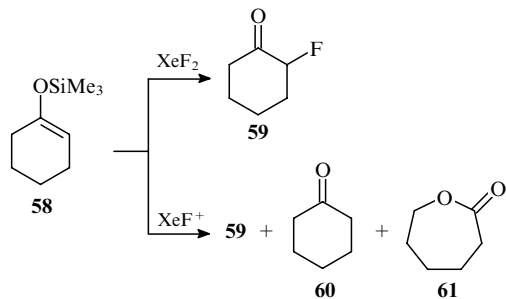
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (a);  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (b);  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$  (c);  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (d);  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$  (e).

При взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с 3-фенил-1H-инденом (**54a**) в результате процесса присоединения – отщепления образуется 3-фенил-2-фтор-1H-инден (**55a**). Фторирование 1,2-дигидро-

4-фенилнафталина (**54b**) и 6,7-дигидро-9-фенил-5*H*-бензоциклопентена (**54c**) с помощью  $\text{XeF}_2$  приводит к диастереомерным парам вицинальных дифторидов **56a,b** и **57a,b**. Они неустойчивы при нагревании и при 200°C элиминируют HF, превращаясь в 3-фтор-4-фенил-1,2-дигидронафталин (**55b**) и 6,7-дигидро-8-фтор-9-фенил-5*H*-бензоциклопентен (**55c**).<sup>173</sup>



Недавно была исследована<sup>174</sup> реакция триметилсилиловых эфиров енолов с  $\text{XeF}_2$ . Так, 1-триметилсилилциклогексен (**58**) реагирует с  $\text{XeF}_2$  с образованием  $\alpha$ -фторциклогексанона (**59**) с количественным выходом. В случае  $\text{XeF}^+$  реакция приводит к смеси трех продуктов **59–61**, образование которых авторы объясняют на основании механизма одноэлектронного переноса.<sup>174</sup>



#### IV. Реакции производных ксенона с ароматическими и полифторароматическими соединениями

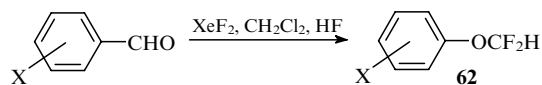
Дифторид ксенона является удобным фторирующим агентом для получения фторсодержащих моно- и полициклических ароматических соединений. Взаимодействие ароматических и полифторароматических углеводородов с  $\text{XeF}_2$  подробно обсуждено в обзорах<sup>20,30–33</sup>, поэтому в табл. 1 мы приводим только наиболее общие из этих реакций. Подробнее мы остановимся лишь на работах, которые не нашли отражения в литературе обзорного характера.

Опубликован ряд работ по взаимодействию с  $\text{XeF}_2$  функциональных производных ароматических углеводородов. Так, при взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с анизолом и 1,2-диметоксибензолом получены 4-фторанизол и 1,2-диметокси-4-фторбензол (выходы 72 и 37% соответственно).<sup>198</sup> Фенол при действии  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образует смесь изомерных фторфенолов (47%),<sup>198</sup> а в воде окисляется до *n*-бензохинона.<sup>63, 199, 200</sup> Гидрохинон и 1,2-дигидрокси-4-*т*-проп-бутил-

бензол окисляются  $\text{XeF}_2$  в производные бензохинона,<sup>201</sup> а пирокатехин дает 1,2-дигидрокси-4-фторбензол с выходом 38%.<sup>198</sup> Первоначально предложенная структура продукта взаимодействия пентафторфенола с  $\text{XeF}_2$  ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{OOC}_6\text{F}_5$ )<sup>202</sup> позднее была опровергнута;<sup>203</sup> доказано, что в этой реакции образуются перфтор-4-феноксициклогекса-2,5-диенон и перфторциклогекса-2,5-диенон. Реакция (перфторарил)триметилсиланов ( $\text{Ar}_\text{F} = \text{C}_6\text{F}_5$ , 4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$ , 4- $\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ ) с  $\text{XeF}_2$  протекает с десилилированием и образованием перфторбиарил.<sup>204, 205</sup>

Гладко происходит фторирование ароматического ядра L-3-метокси-4-гидроксифенилаланина,<sup>206, 207</sup> который был использован в синтезе L-6-[<sup>18</sup>F]-дигидроксифенилаланина.<sup>207</sup>

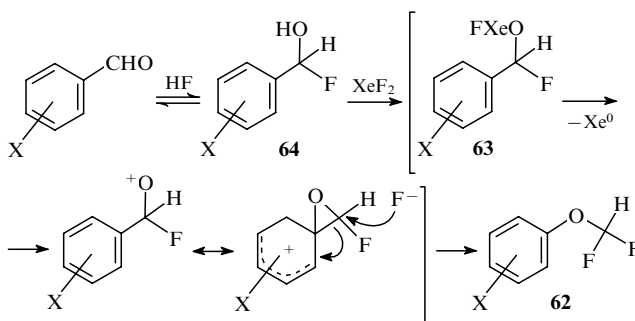
Ароматические альдегиды реагируют с  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии HF с образованием простых эфиров **62** с выходами 67–86%, причем максимальные выходы достигаются при использовании 4–5 экв. HF.<sup>208, 209</sup>



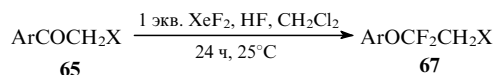
X = H, 4-Me, 4-Cl, 4-OMe, 4-OC<sub>3</sub>H<sub>11</sub>, 4-CO<sub>2</sub>H, 4-CO<sub>2</sub>Me, 2-NO<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>, Ts.

В случае ароматических альдегидов с электронодонорными заместителями, такими как ацетиамидо-, метокси- группы, наряду с диформетоксилированием происходит фторирование ароматического кольца.<sup>208</sup>

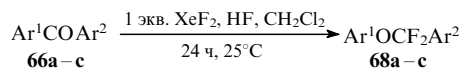
Диформетилвые эфиры **62** получают в результате перегруппировки, которая, вероятно, происходит через стадию образования интермедиатов **63** при взаимодействии с  $\text{XeF}_2$  фторгидринов **64**.<sup>208</sup>



Арилкетоны **65** и **66a–c** реагируют с  $\text{XeF}_2$  аналогичным образом, давая фторированные эфиры фенолов **67** и **68a–c** с низкими выходами. Значительные количества исходных веществ возвращаются неизменными.<sup>141, 210, 211</sup>



Ar = Ph, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X = H, F.



Ar<sup>1</sup> = Ar<sup>2</sup> = Ph (a); Ar<sup>1</sup> = Ph, Ar<sup>2</sup> = 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b);

Ar<sup>1</sup> = Ar<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (c).

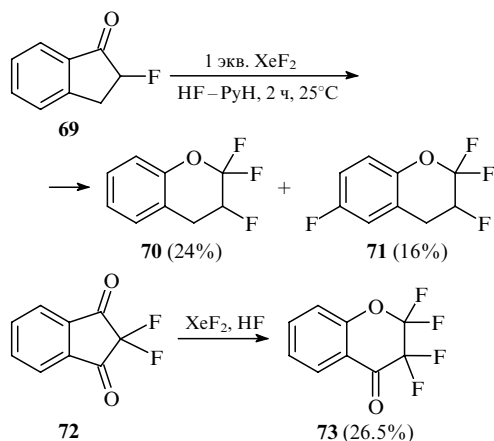
2-Фториндан-1-он (**69**) реагирует с 1 экв.  $\text{XeF}_2$  в смеси HF – Рун с образованием в качестве основных продуктов 3,4-дигидро-2,2,3-трифтор-2*H*-бензо[*b*]пирана (**70**) и 3,4-дигидро-2,2,3,6-тетрафтор-2*H*-бензо[*b*]пирана (**71**).<sup>210</sup> 2,2-Дифториндандион **72** дает с  $\text{XeF}_2$  в присутствии HF тетрафторбензопирон **73**.

Таблица 1. Продукты реакции芳香ических соединений с дифторидом ксенона.

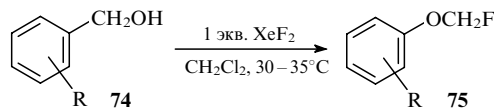
Исходное вещество	<i>T</i> , °C	Растворитель	Катализатор	Продукты реакции	Выход, Ссылки %
PhH	165			Смесь моно-, ди- и трифторбензолов	175
	145			То же	175
	25	CCl <sub>4</sub>	HF	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	68 176–178
PhMe	25	CCl <sub>4</sub>	HF	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FMe (смесь <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -изомеров)	32 177, 179, 180
PhCl	25	CCl <sub>4</sub>	HF	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FCI (смесь <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -изомеров)	65 177, 179, 180
PhF	25	CCl <sub>4</sub>	HF	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub> (смесь <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -изомеров)	47 177, 179, 180
PhCF <sub>3</sub>	25	CCl <sub>4</sub>	HF	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> FCF <sub>3</sub> (смесь <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -изомеров)	75 177, 179, 180
PhOMe	20	CCl <sub>4</sub>	HF	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OMe)F (смесь <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -изомеров)	65 177, 179, 180
PhNO <sub>2</sub>	120			Смесь <i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -нитрофторбензолов	175
	167			То же	81 177, 179, 180
1,4-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100			1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> : 1,2,4,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> = 8 : 1	175
1,2-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100			1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> : 1,2,4,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> = 42 : 1	175
1,2,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>3</sub>	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	1,4-F <sub>2</sub> -3,4,5-C <sub>6</sub> HMe <sub>3</sub> : 1-F-2,3,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Me <sub>3</sub> = 1 : 2	38 181
C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	C <sub>6</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> F	72 182
	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	C <sub>6</sub> Me <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub>	68 182
Индан	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	5-Фториндан	60 183
5-Фториндан	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	5,6-Дифториндан	62 183
Тетралин	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	5-Фтортетралин,	30 183
				6-фтортетралин	70
9,10-Дигидро-антрацен	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	1-Фтор-9,10-дигидроантрацен,	9 184
				3-фтор-9,10-дигидроантрацен	21
Аценафтен	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	3-Фтораценафтен,	50 184
				5-фтораценафтен	20
Триптицен	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	1-Фтортриптицен,	12 184
				2-фтортриптицен	23
Нафталин	–78–20 <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		1-Фторнафталин,	50 185
				2-фторнафталин	11
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Смесь 1-фтор-, 2-фтор- и 1,4-дифторнафталинов	75 186
Антрацен	–12–12 <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		9-Фторантрацен,	26 185
				1-фторантрацен,	45
				2-фторантрацен	9
Фенантрен	–78–20 <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		9-Фторфенантрен	33–40 185, 187
	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	Смесь моно-, ди-, три- и тетрафторфенантренов	79 188
Пирен	–125 ÷ –78 <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		Смесь монофторпиренов	52 189
Бензо[ <i>a</i> ]пирен	–78 ÷ –45	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		6-Фторбензо[ <i>a</i> ]пирен	26 190
Перилен	25	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub>		Дифторперилен,	10 191
				3-фторперилен	30
1-XC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (X = F, H, Cl, Br, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	1-X-Гептафторциклогекса-1,4-диены	> 80 192
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cl	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	1-Хлоргептафторциклогекса-1,4-диен	83 193
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Br	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	1-Бромгептафторциклогекса-1,4-диен	81 193
Декафторбифенил	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	1-(Пентафторфенил)гептафторциклогекса-1,4-диен	73 193
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	1,2,3,3,4,6,6-Гептафторциклогекса-1,4-диен	75 193
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	Октафторциклогекса-1,4-диен	74 193
	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	То же	40 194
Октафторнафталин	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HF	Перфтор-1,4-дигидронафталин,	42 194–196
				перфтор-1,2-дигидронафталин	4
2-Метоксигептафторнафталин	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	2-Метоксинонафтор-1,4-дигидронафталин	35 197
2-Этоксигептафторнафталин	25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	2-Этоксинонафтор-1,4-дигидронафталин	40 197

<sup>a</sup> При 10<sup>–6</sup> мм рт. ст.; <sup>b</sup> при 10<sup>–5</sup> мм рт. ст.



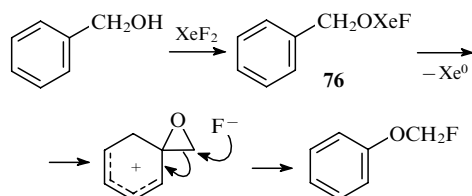


При взаимодействии бензиловых спиртов **74** с  $\text{XeF}_2$  с высокими выходами получены фторметиларилловые эфиры **75**.<sup>212</sup> При наличии в молекуле электроакцепторных заместителей выход основного продукта повышается: при  $\text{R} = 3\text{-NO}_2$  он достигает 85%. В случае бензиловых эфиров, содержащих в кольце гидроксигруппы, алкокси- или алкиламиногруппы, фторированные эфиры не образуются.<sup>212</sup>

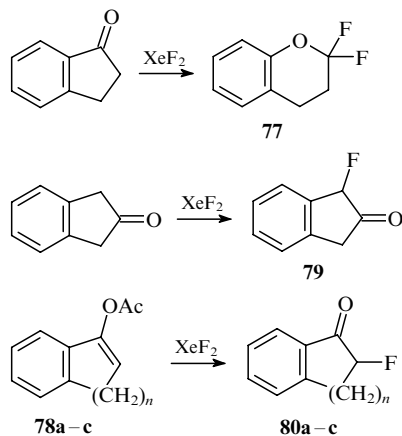


$\text{R} = \text{H}, 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 4\text{-Me}, 3\text{-F}$ .

Предполагают, что реакция идет через интермедиат **76** по тому же механизму, что и образование дифторметиларилловых эфиров **62** из альдегидов. Процесс, вероятно, катализируется  $\text{HF}$ , поэтому рассматриваемая реакция в целом является автокаталитической.<sup>212</sup>

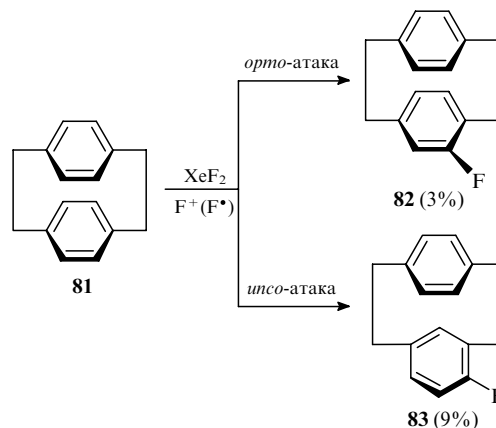


Реакция индан-1-она с  $\text{XeF}_2$  проходит с расширением цикла и приводит к дифторзамещенному дигидробензопирану **77**. При взаимодействии с  $\text{XeF}_2$  индан-2-она и енолацетатов **78a-c** образуются  $\alpha$ -фторкетоны **79** и **80a-c**. Ни в одном случае продукты фторирования ароматического кольца обнаружены не были.<sup>211</sup>

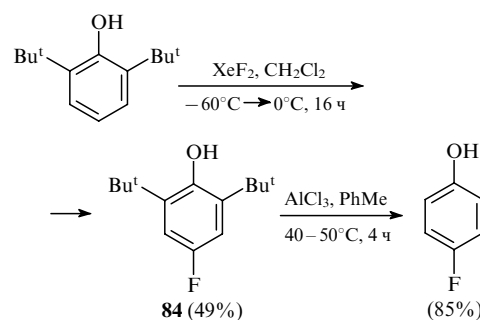


$n = 1 \text{ (a)}, 2 \text{ (b)}, 3 \text{ (c)}$ .

В системе [2.2]метапарациклофана имеются два вида ароматических колец (*n*- и *m*-замещенное). Реутовым и соавт.<sup>213</sup> предложен метод селективного введения в это соединение функциональных групп, основанный на использовании  $\text{XeF}_2$ . Ими было обнаружено, что из незамещенного [2.2]парациклофана (**81**) при добавлении эквимольного количества  $\text{XeF}_2$  образуются два циклофановых производных — **82** и **83**, содержащих атом фтора как в *para*-замещенном, так и в *meta*-замещенном бензольных кольцах. При смешивании реагентов в тefлоновом сосуде в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  никаких признаков взаимодействия между компонентами не наблюдается по меньшей мере в течение 1 ч. Реакцию удалось инициировать при добавлении эквимольного количества  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .



Как уже упоминалось выше, реакция фенола с  $\text{XeF}_2$  неселективна.<sup>198</sup> 4-Фторфенол был получен с высоким выходом двухстадийным синтезом, исходя из 2,6-ди-*tert*-бутилфенола. 2,6-Ди-*tert*-бутилфенол фторировали  $\text{XeF}_2$  при низких температурах. Последующая обработка монофторида **84**  $\text{AlCl}_3$  приводит к элиминированию изобутилена и образованию *n*-фторфенола.<sup>214</sup> Следует отметить, что фторирование фенолов может быть осуществлено и с помощью *N*-фторпиридинийтрифлата.<sup>215, 216</sup>



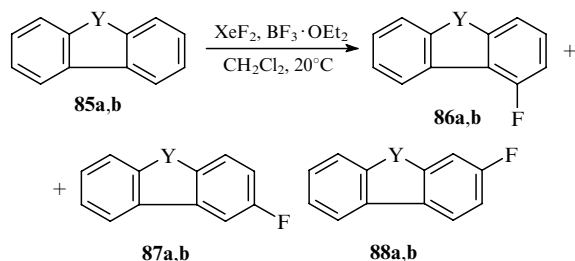
Известно,<sup>217</sup> что  $\text{XeO}_3$  и  $\text{XeF}_2$  в присутствии воды разлагаются с образованием целого ряда продуктов: радикалов  $\text{HO}^\bullet$ , пероксида водорода, молекулярного кислорода,  $\text{XeO}$ , супероксид-иона. Можно предположить, что эти продукты будут эффективно гидроксировать арены. Действительно, нагревание или облучение (ртутная лампа высокого давления) при  $20^\circ\text{C}$  раствора  $\text{XeO}_3$  в водном ацетонитриле в присутствии бензола приводит к гидроксированию последнего. Реакция имеет индукционный период, который может быть значительно уменьшен при добавлении каталитического количества  $\text{CrO}_3$ .<sup>218, 219</sup> Дифторид ксенона в водном ацетонитриле является более эффективным гидроксильрующим агентом. В этом случае индукционный период невелик, причем начальная скорость реакции и выход фенола

сильно зависят от концентрации воды в растворе. Вероятным интермедиатом является  $\text{NOXeF}$ .<sup>219</sup>

Этилбензол медленно окисляется  $\text{XeO}_3$  в присутствии тетрафенилпорфиринового комплекса марганца —  $(\text{TPP})\text{MnOAc}$  ( $\text{TPP}$  — тетрафенилпорфирин) — в смеси ацетон–вода до ацетофенона. В данном случае  $\text{XeO}_3$ , по-видимому, является донором кислорода, переносимого металлопорфириновым катализатором на субстрат со связями  $\text{C}—\text{H}$ .<sup>218</sup>

Недавно<sup>172, 220</sup> был описан метод иодирования ароматических соединений с помощью смеси  $\text{XeF}_2$  и иода или  $N$ -иодсукцинимиды. Следует отметить, что эта же смесь была использована для иодфторирования алкенов. Генерированный из дифторида ксенона  $\text{IF}$  менее реакционноспособен, чем синтезированный из  $\text{I}_2$  и  $\text{F}_2$ . Полагают, что в этом случае с алкенами и ароматическими соединениями взаимодействует комплекс  $\text{IF}$  с  $\text{XeF}_2$ .<sup>206</sup>

Реакция флуорена (**85a**) или дибензофурана (**85b**) с  $\text{XeF}_2$  в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  приводит к смеси монофторидов **86a,b**–**88a,b**.<sup>221</sup>

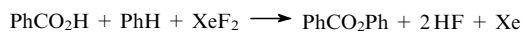


$\text{Y} = \text{CH}_2$  (a),  $\text{O}$  (b).

При взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с 1- $R$ -2,3,4,5-тетрафторбензолом ( $R = \text{H}, \text{F}, \text{Br}, \text{NO}_2$ ) или 1- $R$ -2,3,4,6-тетрафторбензолом ( $R = \text{H}, \text{CF}_3$ ) в  $\text{HF}$  или в системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  происходит замещение атома водорода в ароматическом кольце на  $\text{F}$ .<sup>222</sup> В тех же условиях в 1- $R$ -2,3,5,6- ( $R = \text{H}, \text{Br}, \text{CF}_3$ ) или 1-бром-2,3,4,6-тетрафторбензолах протекает только реакция присоединения. Обсуждена роль катион-радикалов в качестве промежуточных соединений.<sup>222</sup>

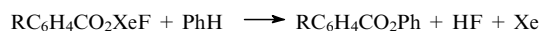
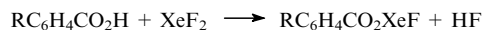
## V. Взаимодействие дифторида ксенона с органическими кислотами и их производными

Выше отмечалось (см. раздел II), что взаимодействие  $\text{XeF}_2$  с протонными кислородсодержащими кислотами приводит к образованию неустойчивых соединений типа  $\text{FXeOR}$  и  $\text{Xe(OR)}_2$  с ярко выраженными электрофильными свойствами по отношению к непредельным и ароматическим соединениям. В качестве примера можно привести взаимодействие бензойной кислоты с  $\text{XeF}_2$  в избытке бензола: фенилбензоат был получен с выходом до 70%.<sup>223, 224</sup>



Наряду с фенилбензоатом образуется бифенил (1–5%). С помощью кинетических исследований установлено, что реакция протекает через образование  $\text{PhCO}_2\text{XeF}$  или  $(\text{PhCO}_2)_2\text{Xe}$  с последующим их взаимодействием с бензольным кольцом.<sup>224</sup>

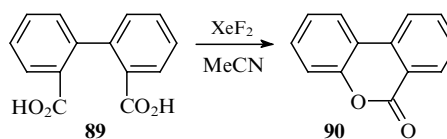
В том случае, когда используют различные производные бензойной кислоты, выходы фениловых эфиров существенно зависят от строения исходной кислоты.<sup>225</sup> В случае *пара*-фторбензойной кислоты выход соответствующего фенилового эфира достигал 68%, а в случае *орто*-толуиловой кислоты составлял лишь 3%, что можно объяснить пространственными препятствиями для образования промежуточного соединения.



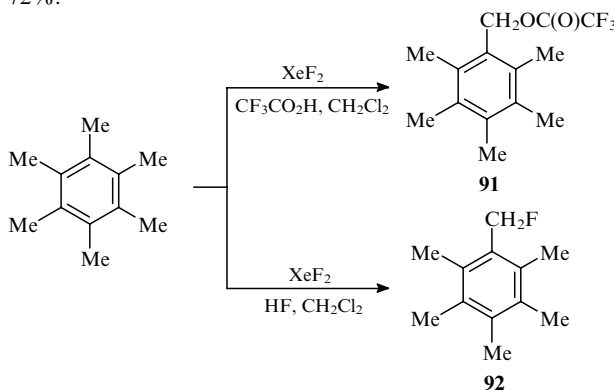
$R = \text{H}, 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 2\text{-Me}, 3\text{-Me}, 4\text{-Me}, 4\text{-Br}, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$ .

Была изучена возможность введения бензоилоксигрупп в толуол, фтор-, хлор-, бром- и нитробензол действием системы  $\text{XeF}_2 - \text{PhCO}_2\text{H}$ .<sup>226</sup> Полученные кинетические данные, а также изомерный состав продуктов показывают, что для введения бензоилоксигруппы в молекулы толуола, хлор- и бромбензола характерна *орто*- и *пара*-ориентация. Нитрогруппа дезактивирует ядро настолько, что эфиры не образуются. Относительная скорость ацилоксилирования производных бензола в присутствии  $\text{XeF}_2$  снижается в ряду  $\text{MeC}_6\text{H}_5 > \text{ClC}_6\text{H}_5 > \text{BrC}_6\text{H}_5 > \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Полученные экспериментальные данные указывают на электрофильный характер реакции. Электрофильный агент —  $\text{PhCOOXeF}$  — имеет дефицит электронов на атоме ксенона и при атаке замещенных бензолов направляется в положения с повышенной электронной плотностью.<sup>226</sup> Кинетические исследования реакции бензола с бензойной кислотой, меченной изотопом  $^{14}\text{C}$  по карбоксильной группе, показали, что  $\text{PhCO}_2\text{H}$  участвует в образовании фенилбензоата и не декарбоксилируется с выделением радиоактивного диоксида углерода.<sup>227</sup>

Ароматические дикарбоновые кислоты с  $\text{XeF}_2$  способны дегидратироваться или претерпевать более глубокие превращения. Реакция фталевой кислоты с  $\text{XeF}_2$  (в соотношении 1 : 2) приводит к фталевому ангидриду с выходом 26%. В тех же условиях 2,2'-дифеновая кислота (**89**) наряду с небольшим количеством ангидрида дает 3,4-бензокумарин (**90**) с выходом 30%.<sup>228</sup> Образование соединения **90** связано с частичным декарбоксилированием интермедиата с последующим внутримолекулярным ацилоксилированием в нем.

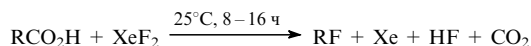


Изучена также реакция трифторацетата фторксенона (**5d**) с ароматическими производными. В частности, показано, что гексаметилбензол реагирует с реагентом **5d**, генерированным *in situ*, с образованием трифторацетата пентаметилбензильного спирта (**91**) с хорошим выходом, а с  $\text{XeF}_2$  в присутствии  $\text{HF}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  дает пентаметилбензилфторид (**92**) с выходом 72%.<sup>182</sup>



Кислоты реагируют с одним эквивалентом  $\text{XeF}_2$  в хлористом метиле или хлороформе с образованием алкилфторидов с выходами от 20 до 95%.<sup>229, 230</sup> Эта реакция, как и другие, протекающие с участием  $\text{XeF}_2$ , катализируется  $\text{HF}$  и, следовательно, представляет собой автокаталитический процесс. Данное превращение является одним из способов

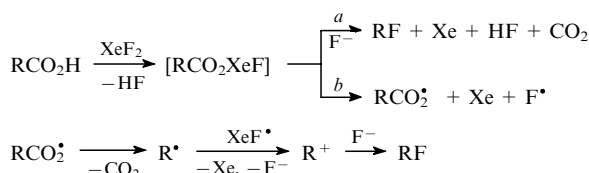
уменьшения длины углеродной цепи на одно звено с помощью реакции галогендекарбоксилирования.



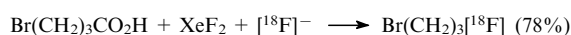
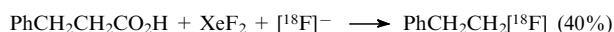
R = PhCH<sub>2</sub> (76%), Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (76%), Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (60%), Me(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (54%), Ph<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> (63%), Me(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> (62%), MeC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (82%), 2-норборнил (74%), 1-адамантил (82%), PhOCH<sub>2</sub> (64%), 2,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> (84%), Ph<sub>3</sub>C (65%), PhC(OMe)CF<sub>3</sub> (95%), PhCH<sub>2</sub> (76%), PhCH(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub> (60%), PhCH<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H (68%), Ph (20%), Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (91%).

Алкановые и арилалкановые кислоты с первичными радикалами, арилоксиуксусные и дикарбоновые кислоты легко подвергаются фтордекарбоксилированию. Карбоновые кислоты со вторичными радикалами образуют фторпроизводные с низкими выходами, карбоновые кислоты с третичными радикалами реагируют так же гладко, как и с первичными. Кислоты, содержащие другие протонные функциональные группы (аминокислоты, холевая кислота), а также коричная кислота, не вступают в эту реакцию. Бензойная кислота дает бензоилфторид с низким выходом.

Предложенный механизм<sup>230</sup> фтордекарбоксилирования предполагает промежуточное образование карбоксилатов ксенона.<sup>91, 116, 182, 226</sup>



По мнению авторов,<sup>230</sup> реакция может протекать как по ионному (путь *a*), так и по радикальному (путь *b*) механизмам. Кислоты с первичными и вторичными радикалами реагируют по пути *a*, а кислоты с третичными радикалами и арилалкановые кислоты — по пути *b*. Путь *a* был реализован при проведении реакции в присутствии (Bu<sub>4</sub>N)<sup>+</sup>[<sup>18</sup>F]<sup>−</sup>. Это позволило получить с высоким радиохимическим выходом 2-фенил-1-[<sup>18</sup>F]-фторэтан и 3-бром-1-[<sup>18</sup>F]-фторпропан<sup>230, 231</sup> и открыло возможность замещения карбоксильных групп не только на атом фтора.<sup>230</sup>

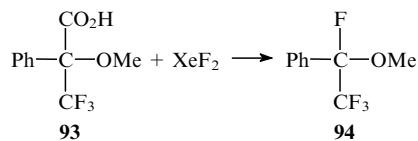


При реакции с 3-фенилпропионовой кислотой не образуется побочных продуктов элиминирования и взаимодействия с ароматическим кольцом. 4-Фенилмасляная кислота также реагирует с XeF<sub>2</sub> гладко и не претерпевает внутримолекулярных превращений, характерных для радикальных процессов,<sup>230</sup> в отличие от ее реакции с Pb(OAc)<sub>4</sub>, в которой происходит циклизация.<sup>232</sup>

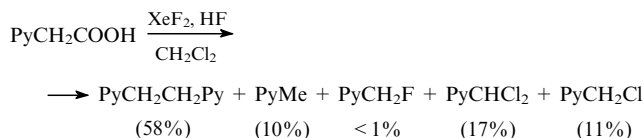
Можно было ожидать, что при взаимодействии XeF<sub>2</sub> с 3,3-дифенилпропионовой кислотой основным продуктом будет 1,2-дифенилэтан, так как подобная перегруппировка хорошо известна для 2-фенилэтильных радикалов.<sup>233</sup> Но в действительности образуется 2,2-дифенил-1-фторэтан. Вероятно, данная реакция в некотором отношении аналогична реакции Бородин–Хундикера,<sup>234, 235</sup> в которой также не зафиксированы продукты перегруппировок, в отличие от реакции Кочи.<sup>236, 237</sup>

При фтордекарбоксилировании оптически активной кислоты — (+)-α-метокси-α-трифторметилфенилуксусной кислоты (**93**) — получен рацемический 1-метокси-1-фенил-1,2,2,2-трифторэтан (**94**) с выходом 95%. При проведении

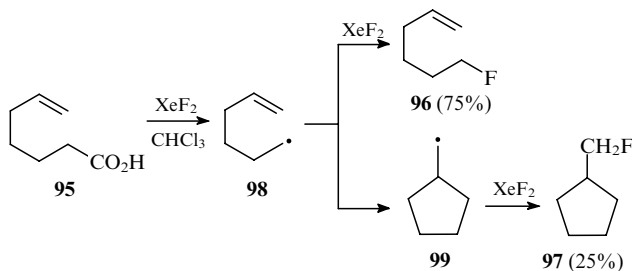
этой реакции в присутствии Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[<sup>18</sup>F]<sup>−</sup> было выделено соединение **94**-[<sup>18</sup>F] с радиохимическим выходом 65%.<sup>230</sup>



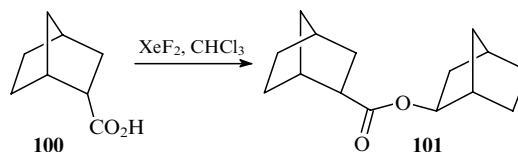
Пиридилуксусная кислота реагирует с XeF<sub>2</sub> в присутствии HF в дихлорметане с образованием продуктов, состав которых указывает на радикальный характер процесса.<sup>238</sup>



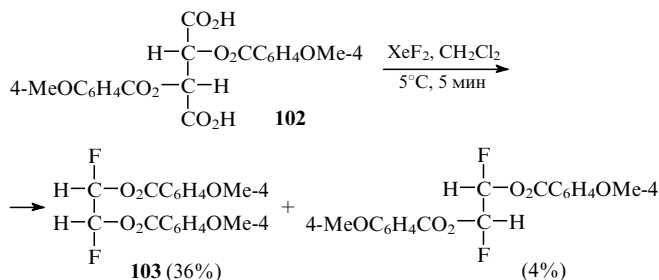
При взаимодействии гепт-6-еновой кислоты (**95**) с XeF<sub>2</sub> образуются 6-фторгекс-1-ен (**96**) и фторметилциклопентан (**97**).<sup>238, 239</sup> Фторциклогексан не был обнаружен. Возможность реализации радикального механизма в этом случае была однозначно доказана прямым фиксированием алкильных радикалов **98** и **99** методом ЭПР (с использованием α-фенил-N-трет-бутилнитрона). Дополнительным экспериментом доказана невозможность взаимного превращения фторидов **96** и **97**. Определена<sup>239</sup> константа скорости реакции второго порядка при 25°C (*k* = 1.1 · 10<sup>6</sup> л · моль<sup>−1</sup> · с<sup>−1</sup>).



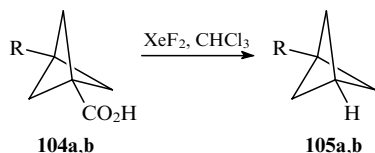
эндо-2-Норборнанкарбоновая кислота (**100**) при взаимодействии с XeF<sub>2</sub> не образует фторпроизводных, но дает 2-экзо-норборнил-2-эндо-норборнанкарбоксилат (**101**) с выходом 72%. Экзо-положение спиртовой функции объясняется генерированием 2-норборнильного катиона, который реагирует с нуклеофилами, давая исключительно продукты с экзо-конфигурацией заместителей.<sup>238</sup>



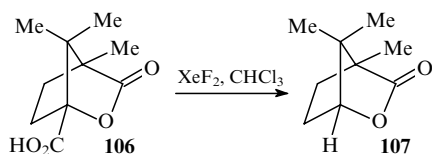
Взаимодействие производных L-винной кислоты **102** с XeF<sub>2</sub> протекает нестереоспецифично. В качестве основного продукта (выход 36%) было выделено мезо-дифторпроизводное **103**.<sup>238</sup>



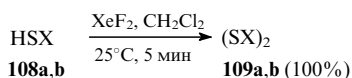
Авторы работы<sup>230</sup> предположили, что при взаимодействии 3-фенилбицикло[1.1.1]пентан-1-карбоновой кислоты (**104a**) с XeF<sub>2</sub> образуется димер, но впоследствии было показано,<sup>238</sup> что в этой реакции получается углеводород **105a**. 3-Метоксикарбонилбицикло[1.1.1]пентан-1-карбоновая (**104b**) и (–)-камфановая кислоты **106** также декарбоксилируются под действием XeF<sub>2</sub>, давая соединения **105b** и **107** с выходом 80 и 85% соответственно.<sup>239</sup>



R = Ph (a), CO<sub>2</sub>Me (b).

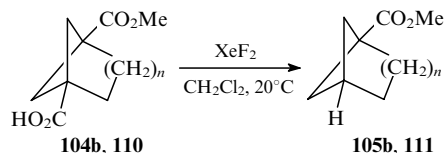


Реакция XeF<sub>2</sub> с карбоновыми кислотами **108a,b**, содержащими тиольную функцию, протекает с образованием дисульфидов **109a,b** с количественным выходом,<sup>238</sup> что соответствует данным, приведенным в разделе VIII.2.

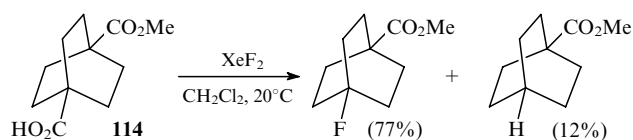
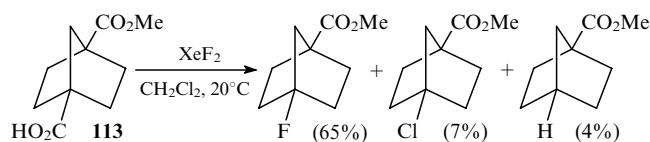
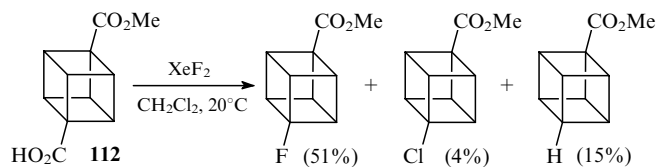


X = CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (a), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (b).

Фтордекарбоксилирование с использованием 1.5 экв. XeF<sub>2</sub> в дихлорметане было успешно применено в синтезе мостиковых каркасных фторидов.<sup>238, 240</sup>



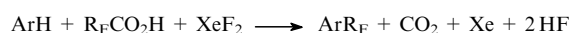
n = 0 (**104b**, **105b**); 1 (**110**, **111**).



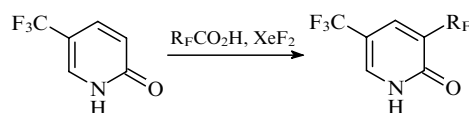
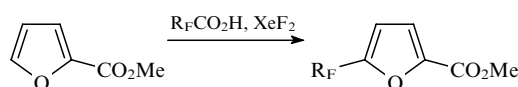
Выход и состав продуктов реакции зависят от исходного каркасного соединения. Например, 3-метоксикарбонилбицикло[1.1.1]пентан-1-карбоновая (**104b**) и 3-метоксикарбонилбицикло[2.1.1]гексан-1-карбоновая (**110**) кислоты дают исключительно восстановленные продукты декарбоксилирования **105b**, **111**, а полуэфир дикарбоновой кислоты кубанового ряда **112** и 4-метоксикарбонилбицикло[2.2.1]гептан-1-карбоновая кислота (**113**) образуют смесь фторидов, хлори-

дов и продуктов восстановления. 4-Метоксикарбонилбицикло[2.2.2]октан-1-карбоновая кислота **114** в тех же условиях не дает продукта хлорирования.<sup>240</sup>

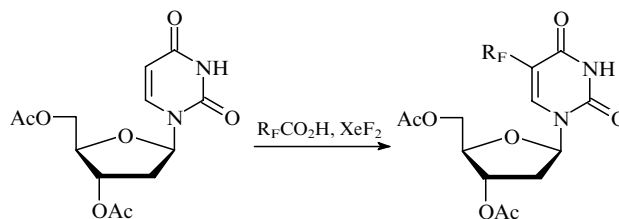
Декарбоксилирование некоторых карбоновых кислот при действии XeF<sub>2</sub> происходит с образованием свободных радикалов и может быть использовано для их генерирования. Наиболее склонны к таким реакциям галогенкарбоновые кислоты, в частности трифторуксусная. Танабе с соавт.<sup>241</sup> для введения в ароматические и гетероциклические соединения трифторметильного радикала использовал взаимодействие трифторуксусной кислоты с соответствующим субстратом в присутствии XeF<sub>2</sub>. При реакции с бензолом образуется трифторметилбензол с выходом 33–38%. Аналогичная реакция происходит и с другими перфторкарбоновыми кислотами.<sup>241</sup>



Ar = Ph, 1,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHAc, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHAc, 2,5-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHAc.



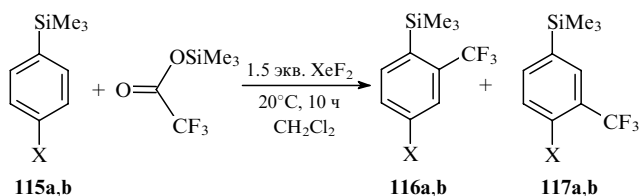
R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>.



R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>.

В том случае, когда гетероциклическое соединение содержит тиольную группу, перфторалкилирование протекает исключительно по атому серы.<sup>242</sup> При этом так же, как и для кислот, содержащих тиольную функцию,<sup>238</sup> в качестве побочных продуктов зафиксированы дисульфиды.

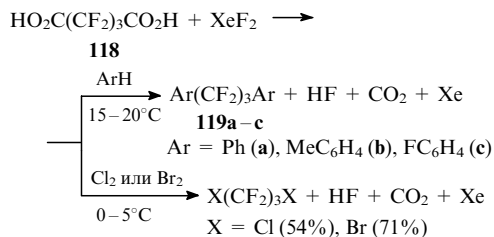
Реакция трифторметилирования<sup>243</sup> была распространена и на триметилсилильные производные аренов.<sup>241</sup> Так, взаимодействие соединений **115a,b** с триметилсилиловым эфиром трифторуксусной кислоты приводит к смеси региоизомеров **116a,b** и **117a,b**. Продукты *ipso*-замещения триметилсилильной группы в реакционной смеси не обнаружены.<sup>241</sup>



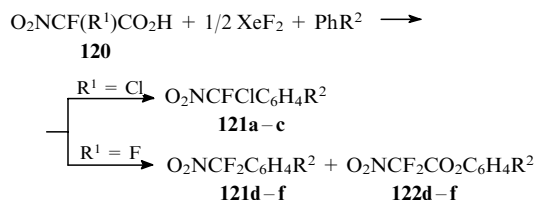
Соединение	X	Выход, %	
		116	117
<b>115a</b>	Cl	9	34
<b>115b</b>	NHAc	8	29

При использовании двухосновных перфторкарбоновых кислот в реакции с XeF<sub>2</sub> можно генерировать бирадикалы. Так, взаимодействие перфторглутаровой кислоты (**118**) с

$\text{XeF}_2$  в бензоле приводит к 1,3-дифенилгексафторпропану (**119a**) (выход 47%). В толуоле или фторбензоле образуются 1,3-бис(*n*-толил)- (**119b**) и 1,3-бис(4-фторфенил)гексафторпропан (**119c**) с выходами 62 и 65% соответственно.<sup>244</sup> При взаимодействии дикарбоновой кислоты **118** с  $\text{XeF}_2$  в присутствии элементарного хлора или брома получены 1,3-дихлор- или 1,3-дибромгексафторпропаны.



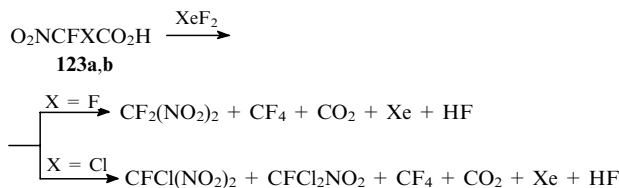
Взаимодействие  $\text{XeF}_2$  с соответствующим ароматическим субстратом в присутствии карбоновых кислот, содержащих другие функциональные группы, позволяет вводить в молекулу ароматического соединения полифункциональные заместители. На примере фторхлор- или дифторнитроуксусной кислоты были продемонстрированы возможности этой реакции.<sup>245</sup>



$\text{R}^1 = \text{Cl}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$  (**a**), **Me** (**b**), **F** (**c**);  $\text{R}^1 = \text{F}$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (**d**), **F** (**e**), **H** (**f**).

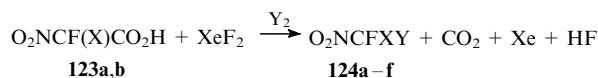
Установлено, что строение продуктов реакции зависит от заместителя  $\text{R}^1$  в исходной кислоте **120**. Так, при  $\text{R}^1 = \text{Cl}$  образуются продукты алкилирования **121a–c**, а при  $\text{R}^1 = \text{F}$  наряду с соединениями **121d–f** получают фениловые эфиры дифторнитроуксусной кислоты **122d–f**, что, вероятно, связано с большей устойчивостью промежуточно образующегося дифторнитроацильного радикала.<sup>245</sup>

В отличие от незамещенных карбоновых кислот, реакции галогеннитрокарбоновых кислот **123a,b** с  $\text{XeF}_2$  приводят к галогендинитрометанам.<sup>246</sup>



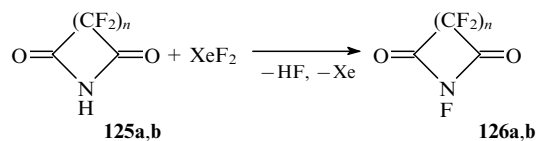
$\text{X} = \text{F}$  (**a**), **Cl** (**b**).

В том случае, когда реакцию проводят в присутствии хлора, брома или оксидов азота, удается заместить карбоксильную группу в фторхлор- (**123a**) или дифторнитроуксусных кислотах (**123b**) на соответствующие функциональные группы; соединения **124** получаются с удовлетворительными выходами.<sup>247</sup> При проведении реакции в ароматических растворителях происходит их алкилирование.<sup>245, 248</sup>



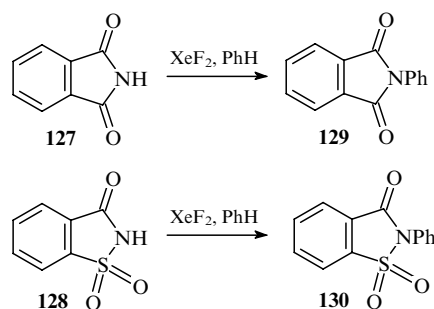
$\text{Y}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{N}_2\text{O}_4$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Y} = \text{Br}$  (**a**);  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{Br}$  (**b**);  $\text{X} = \text{F}, \text{Y} = \text{NO}_2$  (**c**);  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{NO}_2$  (**d**);  $\text{X} = \text{F}, \text{Y} = \text{Cl}$  (**e**);  $\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$  (**f**).

Дифторид ксенона способен реагировать с имидами карбоновых кислот. Так, при взаимодействии имидов перфторянтарной (**125a**) и глутаровой кислот (**125b**) с  $\text{XeF}_2$  образуются *N*-фторимиды (**126a,b**).<sup>249</sup>

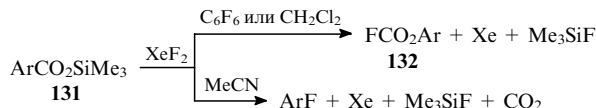


$n = 2$  (**a**),  $3$  (**b**).

Реакция фталимида (**127**) и имида *o*-сульфобензойной кислоты (**128**) или их калиевых солей с  $\text{XeF}_2$  в абсолютном бензоле приводит к *N*-фенильным производным соответствующих имидов **129** и **130** с выходом 14–22%. Наряду с *N*-фенильными производными в качестве побочного продукта образуется бифенил, выход которого снижается при использовании калиевых солей имидов.<sup>250</sup>

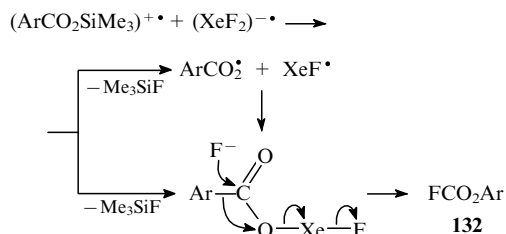


Взаимодействие триметилсилиловых эфиров аренакарбоновых кислот **131** с  $\text{XeF}_2$  в хлористом метиле или гексафторбензоле приводит к арилоксикарбонилфторидам **132**. В ацетонитриле основными продуктами являются арены или арилфториды, образовавшиеся из соответствующих арильных радикалов.<sup>251</sup>



$\text{Ar} = 4\text{-Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ .

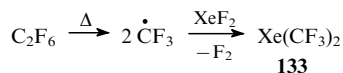
Превращение соединений **131** в **132** — первый пример перегруппировки типа  $\text{R}^1\text{CO}_2\text{R}^2 \rightarrow \text{R}^2\text{CO}_2\text{R}^1$ . Предложен механизм этой реакции, включающий одноэлектронное окисление с образованием катион- и анион-радикалов.<sup>251</sup>



Таким путем с помощью временно вводимой группировки можно превратить электронообогатщенный центр, которым является атом кислорода карбонильной группы, в электронодефицитный. Это один из примеров обращения полярности реакционного центра (Umpolung).<sup>251</sup>

## VI. Органические соединения ксенона(II) со связью С—Хе

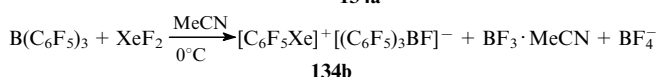
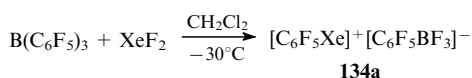
В последние два десятилетия интенсивно развивается химия ксеноноорганических соединений. Начало этому направлению положила работа<sup>13</sup>, в которой сообщалось о синтезе Хе(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**133**). Соединение **133** возгоняется в вакууме, устойчиво при низких температурах и может храниться в течение двух недель при температуре жидкого азота. При его разложении образуются ХеF<sub>2</sub> и смесь фторуглеродов.



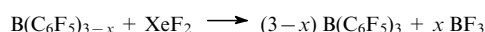
Этот эксперимент, а также оценка<sup>252</sup> прочности связи Хе—С ( $43 \pm 8$  ккал·моль<sup>-1</sup> на основе данных ион-циклотронного резонанса для реакционной смеси из Н<sub>2</sub>, Хе и МеF<sup>253, 254</sup>) стимулировали дальнейшие исследования с целью создания новых соединений со связью Хе—С. Так, было зафиксировано образование катиона метилксенона(II) в равновесной реакции, включающей перенос метил-катиона между Ме<sub>2</sub>F<sup>+</sup> и Хе. Физико-химические характеристики равновесия ( $K = 0.16 \pm 0.05$ ,  $\Delta G^0 = 1.1 \pm 0.2$  ккал·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^0 = 9.6 \pm 1.0$  кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $S^0(\text{MeXe}^+) = 60.5$  кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $\Delta H^0 = 4.0 \pm 0.5$  ккал·моль<sup>-1</sup>) позволили уточнить<sup>255</sup> ранее полученное<sup>252</sup> значение прочности связи Хе—С в МеХе<sup>+</sup> ( $55.2 \pm 2.5$  ккал·моль<sup>-1</sup>).

Соединение **133** в течение длительного времени оставалось единственным реально полученным органическим производным ксенона. Для дальнейшего развития химии ксеноноорганических соединений было необходимо создать стабильные производные ксенона путем правильного выбора лигандов, связанных с атомом ксенона. Для соединений ксенона, как и для других гипервалентных соединений, наиболее подходящими являются фторсодержащие лиганды. Однако, несмотря на наличие в соединении **133** фторсодержащих лигандов, его стабильность была недостаточной даже для выполнения необходимого комплекса спектральных исследований.<sup>257–259</sup> В работах<sup>260–262</sup> предполагали образование в качестве интермедиатов перфторированных соединений со связью Хе—С. Эти предположения делали на основе строения продуктов реакций, полагая, что они могли образоваться только в результате внедрения ксенона по связи С—Е (Е — элемент). Указанные работы послужили основой для создания методологии синтеза стабильных органических производных соединений ксенона.

Практическую реализацию такого подхода осуществили почти одновременно Науманн и Тирра,<sup>263</sup> а также Фрон и Якобс с соавт.<sup>257, 264, 265</sup> Они предложили способ получения стабильных органических соединений с ковалентной связью Хе—С (типа [Хе(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>Х<sup>-</sup>), основанный на расщеплении связи С—Е (Е = В). Так, низкотемпературное взаимодействие трис(пентафторфенил)бора с ХеF<sub>2</sub> в СН<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к соли пентафторфенилксенона **134a** (выход 40%,<sup>257</sup> 92%<sup>266</sup>), которая выпадает из реакционной смеси в виде бесцветного осадка. Соединение **134a** было перекристаллизовано из ацетонитрила. В кристаллическом состоянии оно стабильно в течение длительного времени при -60°C, растворы в ацетонитриле неустойчивы при комнатной температуре. Аналогичная реакция в ацетонитриле дает соль пентафторфенилксенона **134b**.<sup>263</sup>



По мнению авторов работы<sup>263</sup>, идентифицированные с помощью спектроскопии ЯМР<sup>11В</sup> соединения бора — В(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, [В(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>F]<sup>-</sup>, ВF<sub>3</sub>·MeCN, ВF<sub>4</sub><sup>-</sup> — могли образоваться в результате реакции дисмутации вероятного интермедиата **135**.



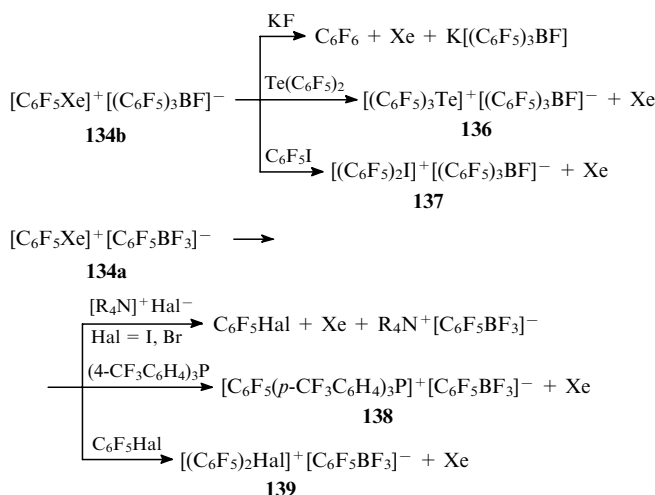
**135**

$x = 1, 2$ .

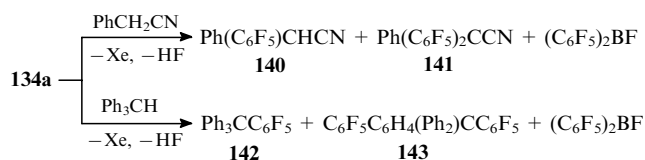
Следует отметить, что дисмутация промежуточного соединения **135** приводит также к образованию слабого комплекса ВF<sub>3</sub> с ХеF<sub>2</sub>,<sup>267</sup> который легко реагирует с производными пентафторбензола с образованием 1-Р-гептафторциклогекса-1,4-диенов (R = H, F, Cl, Br, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).<sup>193</sup> С помощью ЯМР<sup>19F</sup> в качестве побочных продуктов были идентифицированы<sup>263</sup> гептафторциклогекса-1,4-диен и октафторциклогекса-1,4-диен.

Строение соединений **134a, b** было установлено с помощью спектров ЯМР,<sup>268–270</sup> и РСА.<sup>263, 271</sup>

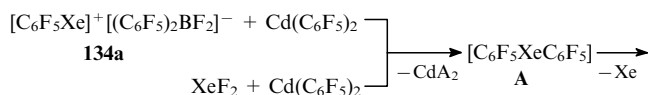
Были изучены некоторые химические свойства соединений **134**. Так, реакция солей **134a, b** с водой или D<sub>2</sub>O протекает с образованием C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>H или C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>D.<sup>257, 263</sup> С галогенид-ионами в ацетонитриле соль **134a** реагирует с выделением ксенона и образованием галогенпентафторбензола;<sup>257, 263</sup> с галогенпентафторбензолами,<sup>257, 263</sup> теллур-<sup>263</sup> или фосфорсодержащими<sup>257</sup> соединениями соли **134a, b** дают соответствующие аддукты **136–139**.



Катион пентафторфенилксенона в соединении **134a** реагирует с бензилцианидом и трифенилметаном, содержащими активированную связь С—Н. В первом случае образуются нитрилы **140**, **141**, во втором — тетраарилметан **142** и производное бифенила **143**.<sup>264, 265</sup>



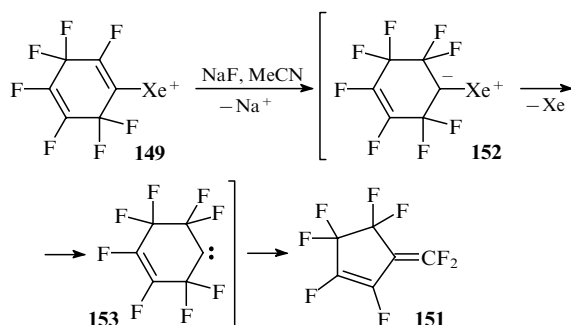
Реакция соединения **134a** с бис(пентафторфенил)кадмием приводит к перфторбифенилу (**144**) и пентафторбензолу (**145**). Такие же продукты образуются при взаимодействии ХеF<sub>2</sub> с одним эквивалентом Cd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.<sup>266</sup> Обе реакции, по-видимому, протекают через интермедиат **A**, который, элиминируя ксенон, генерирует радикал ·C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.





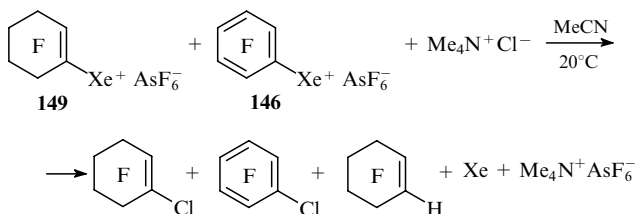
Соединения **149**, **150** представляют собой белые кристаллические вещества, устойчивые при комнатной температуре и растворимые в MeCN. Их строение было установлено на основе данных спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{129}\text{Xe}$ , а также химических превращений.

Соли **149**, **150** реагируют с бромид-анионом или бензолом в ацетонитриле с образованием продуктов состава 1-R-1,4- $\text{C}_6\text{F}_7$  или 1-R- $\text{C}_6\text{F}_9$  (R = Br, Ph) соответственно.<sup>296, 297</sup> Взаимодействие соли **149** с фторидом натрия в ацетонитриле приводит к сужению цикла и образованию перфтор-3-метилциклопентена (**151**).

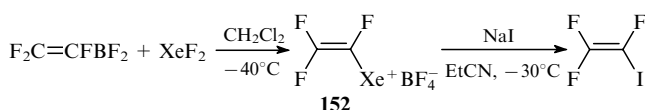


Диен **151** являлся основным продуктом в реакционной смеси и был однозначно идентифицирован на основании спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  (см.<sup>291</sup>). Его образование может быть объяснено на основе принципа ЖМКО. Являясь жестким основанием, нуклеофильный фторид-анион преимущественно атакует жесткий электрофильный центр C(2), а не мягкий электрофильный центр ксенона(II). В результате элиминирования ксенона из интермедиата **152**, вероятно, образуется карбен **153**, который перегруппировывается в продукт реакции **151**.<sup>291</sup>

Относительная реакционная способность алкенильных и арильных производных ксенона(II) была изучена методом конкурентной реакции с хлоридом тетраметиламмония в ацетонитриле. Конверсия соли **149** составила 67%, а соли **146** — 19%. Эти результаты и состав продуктов реакции демонстрируют высокую электрофильность атома ксенона, связанного с перфторциклогексен-1-ильной группой.<sup>295</sup>



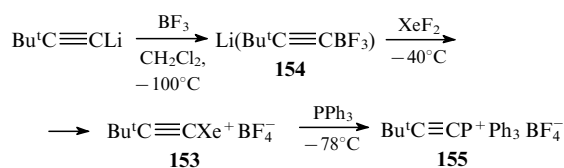
Недавно был предложен метод синтеза борфторида трифторвинилксенона(II) (**152**) взаимодействием трифторвинилбордифторида с  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-40^\circ\text{C}$ . Соль **152** представляет собой белое твердое вещество, разлагающееся выше  $0^\circ\text{C}$ . Ее раствор в безводном HF устойчив при  $20^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов, но в MeCN быстро разлагается.<sup>298</sup>



Взаимодействие соли **152** с избытком иодида натрия в EtCN при  $-30^\circ\text{C}$  приводит к иодтрифторэтилену, что является косвенным подтверждением строения соединения **152**.<sup>298</sup>

Аналогичной реакцией был синтезирован борфторид алкинилксенона **153**.<sup>299</sup> Фторборатный комплекс **154**, генерированный из *трет*-бутилацетиленида лития и  $\text{BF}_3$ , реагирует

с  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-40^\circ\text{C}$  с образованием соли **153**, строение которой было установлено на основании данных ЯМР и ИК-спектроскопии. Соединение **153** относительно устойчиво в растворе хлороформа при  $-30^\circ\text{C}$ , а при комнатной температуре медленно разлагается.<sup>299</sup>



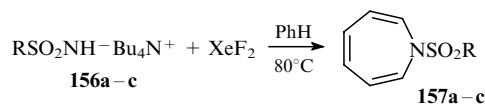
Соль **153** реагирует с нуклеофилами, например с трифенилфосфином, при  $-78^\circ\text{C}$  с образованием стабильной фосфониевой соли **155**,<sup>299</sup> что является еще одним подтверждением ее строения.

Попытки получить аналогичным способом ксенонсодержащие соли из других алкинов не привели к успеху. Однако некоторые ксенонорганические тетрафторбораты оказались возможным зафиксировать методом ЯМР  $^{129}\text{Xe}$  (см.<sup>299</sup>).

## VII. Взаимодействие дифторида ксенона с азотсодержащими соединениями

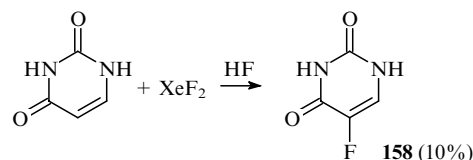
К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по взаимодействию соединений ксенона с азотсодержащими соединениями.

Ранее было показано,<sup>300</sup> что анилин и бензиламин фторируются  $\text{XeF}_2$  в отсутствие катализатора без затрагивания NH-связей. В отличие от производных бензола, пиридин легко вступает в реакцию с  $\text{XeF}_2$  в отсутствие катализатора с образованием 2-фтор- (35%), 3-фтор- (20%) и 2,6-дифторпиридинов (11%).<sup>300</sup> 8-Оксихинолин под действием  $\text{XeF}_2$  превращается в 5-фтор-8-оксихинолин (35%).<sup>300</sup> В то же время имидазо[1,2-*b*]пиридазин не фторируется  $\text{XeF}_2$ .<sup>301</sup> При взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с тетрабутиламмониевыми солями аренсульфамидов **156a–c** в бензоле были выделены *N*-сульфоазепины **157a–c**, которые, вероятно, образуются в результате генерации нитрена и его последующего внедрения в бензольное кольцо.<sup>302, 303</sup> При повышении температуры выход азепинов **157a–c** повышается.



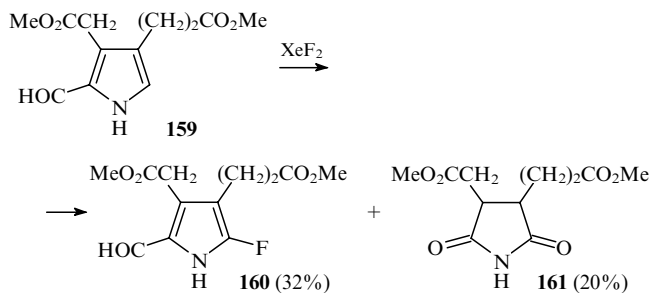
Соединение <b>157</b>	R	Выход, %
a	Ph	47
b	Me	41
c	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42

Реакция урацила и  $\text{XeF}_2$  в плавиковой кислоте или безводном фтористом водороде приводит к 5-фторурацилу (**158**) с незначительным выходом.<sup>304</sup>



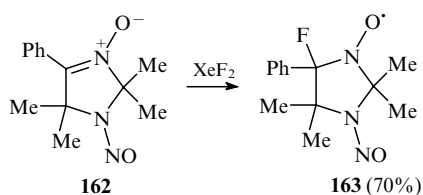
Взаимодействие замещенного пиррола **159** с  $\text{XeF}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  в ацетонитриле приводит к фториду **160** и имиду **161**.<sup>305</sup> В хлористом метиле был выделен 3-метоксикарбонилметил-4-метоксикарбонилэтил-2-формил-5-хлорпиррол с выходом 24%, образование которого объясняется участием в реакции растворителя.



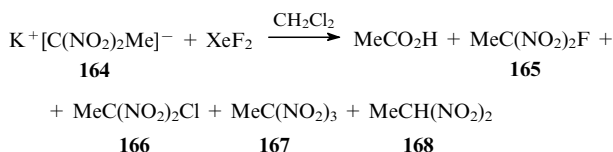


Следует отметить, что  $\text{XeF}_2$  оказался самым подходящим реагентом для фторирования пирролов с электроноакцепторными группами.<sup>305</sup>

Нитрон **162** реагирует с  $\text{XeF}_2$  с образованием стабильного нитроксильного радикала **163**,<sup>306</sup> который может быть превращен в аммонийную соль при взаимодействии с аммиаком.



Подробно изучено взаимодействие алифатических нитросоединений с дифторидом ксенона.<sup>307–313</sup> Так, было показано, что калиевая соль 1,1-динитроэтана (**164**) реагирует с  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с образованием смеси соединений.<sup>307</sup>

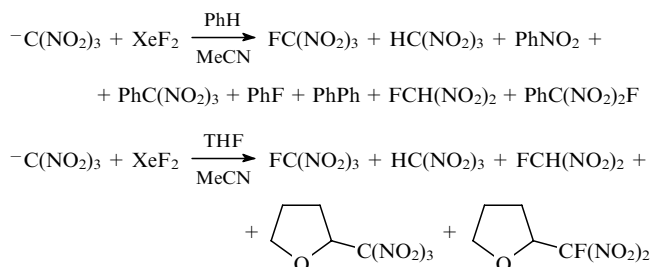


При проведении процесса в сухом хлористом метиле основным продуктом реакции был 1,1-динитро-1-фторэтан (**165**), тогда как в насыщенном водой  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  наблюдалось преимущественное образование хлординитропроизводного **166**. Добавление в реакционную смесь оксидов азота приводит к увеличению выхода 1,1,1-тринитроэтана (**167**) до 22%. При проведении реакции в безводном  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавление  $\text{KCl}$  и соды не оказывает влияния на соотношение продуктов реакции, однако в насыщенном водой  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при добавлении  $\text{KCl}$  увеличивается выход соединения **166**, а при добавлении соды не образуется 1,1-динитроэтан (**168**). Установлено также, что соединение **168** в реакцию с  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при комнатной температуре не вступает. Поскольку в реакционной смеси присутствуют одновременно 1,1-динитроэтан и его соль, можно было ожидать появления продукта самоконденсации соединения **168** — 2,5,5-тринитро-3-аза-4-окса-2-гексена, однако он не был обнаружен. Анализ полученных данных позволил предположить<sup>307</sup> радикальный или ион-радикальный механизм реакции.

Изучено также взаимодействие солей динитро-, тринитро- и фенилдинитрометана с  $\text{XeF}_2$  в различных растворителях ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{CCl}_4$ ).<sup>308, 309</sup> При этом наряду с продуктами фторирования — фтординитрометильными соединениями — были обнаружены продукты реакций с участием молекул растворителя: динитрометильные соединения в  $\text{CH}$ -форме (в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) и хлординитрометильные соединения (в  $\text{CCl}_4$ ). Устойчивым к действию  $\text{XeF}_2$  и промежуточных радикальных частиц оказался ацетонитрил. При этом фто-

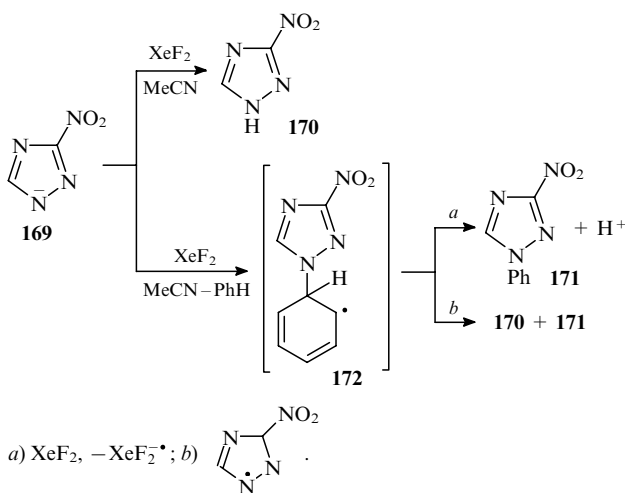
рирование 1,1-динитроэтана и фенилдинитрометана в ацетонитриле протекает с высокой избирательностью.<sup>308</sup>

Взаимодействие калиевой соли нитроформа с  $\text{XeF}_2$  в ацетонитриле, содержащем 50 об.% бензола или ТГФ, протекает с образованием сложной смеси продуктов.<sup>309</sup>



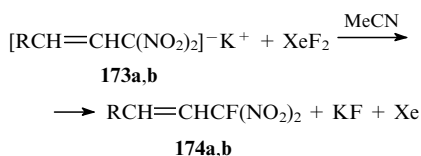
Следует отметить, что побочные продукты реакции фторирования анионов динитрометильных соединений под действием  $\text{XeF}_2$  в различных растворителях аналогичны продуктам взаимодействия с растворителями динитрометильных радикалов, образующихся при электрохимическом окислении анионов полинитроалканов. Эта аналогия объясняется, по-видимому, сходством промежуточных соединений.<sup>309</sup>

Дифторид ксенона может выступать в качестве одно-электронного окислителя не только по отношению к 1,1-динитрокарбанионам, но также и к трудно окисляемым анионам нитроазолов.<sup>310</sup> Так, реакция калиевой соли 3-нитро-1,2,4-триазола (**169**) с  $\text{XeF}_2$  в ацетонитриле приводит к неонизированному 3-нитро-1,2,4-триазолу (**170**) (выход 70–80%). В системе  $\text{MeCN} - \text{PhH}$  образуется смесь 3-нитро-1,2,4-триазола (**170**) и 1-фенил-3-нитро-1,2,4-триазолов (**171**) в соотношении 3 : 2.



Образование соединения **171**, вероятно, связано с возникновением радикала **172**. Последний может реароматизироваться двумя равновероятными путями: одноэлектронное окисление с депротонированием (путь *a*); отрыв атома водорода радикалом 3-нитро-1,2,4-триазола (путь *b*).<sup>310</sup> В принципе, соединение **171** может образоваться и через катион-радикал бензола (продукт реакции  $\text{PhH}$  с  $\text{XeF}_2$ ). Однако такой путь представляется менее вероятным, так как бензол имеет более высокий потенциал окисления ( $E_{1/2} = 2.02 \text{ В}$ <sup>314</sup>), чем анион триазола ( $E_{1/2} = 1.77 \text{ В}$  (см.<sup>315</sup>)).

Для сравнения реакционной способности динитрометильной группы и двойной связи исследованы реакции с  $\text{XeF}_2$  калиевых солей нитрила (**173a**) и амида (**173b**) 1,1-динитробут-2-еновой кислоты. При этом с высокими выходами образуются продукты фторирования **174a,b**.<sup>311</sup>

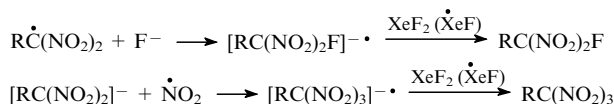


R = CN (**a**), CONH<sub>2</sub> (**b**).

Избирательное фторирование динитрометильного аниона, не затрагивающее двойную связь, по-видимому, можно объяснить отсутствием катализатора (HF), так как реакцию проводили в реакторе из обычного силикатного стекла, являющегося эффективным химическим акцептором HF. По данным ЯМР  $^1\text{H}$  и ГЖХ образуется  $< 5\%$  примесей. При проведении фторирования в реакторе из фторопласта, инертного к HF, получается смесь продуктов, что можно объяснить протеканием катализируемых HF побочных реакций, в частности, фторирования двойной связи.<sup>311</sup>

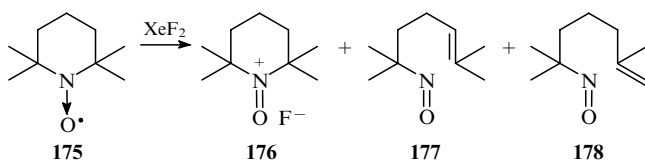
Исследована кинетика фторирования солей динитрометильных соединений  $\text{XeF}_2$ .<sup>312, 313</sup> Кинетика реакции описывается уравнением второго порядка и первого порядка по каждому реагенту. Природа катиона в соли не влияет на константу скорости фторирования в интервале концентраций  $10^{-3} - 10^{-5}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Термодинамические параметры активированного комплекса ( $\Delta H_{298}^\ddagger = 30 - 60$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ,  $\Delta S_{298}^\ddagger = -60 \div -130$  Дж  $\cdot$  моль $^{-1} \cdot$  К $^{-1}$ ) находятся в пределах, характерных для реакции  $\text{S}_\text{N}2$ .

Предложен механизм реакции динитросоединений с  $\text{XeF}_2$ .<sup>307, 309, 310, 313</sup> На первой стадии, по-видимому, происходит одноэлектронное окисление аниона динитросоединения молекулой  $\text{XeF}_2$ . Продукты образуются в результате взаимодействия молекул растворителя и получившихся на первой стадии радикальных частиц. Молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  служат источником атомов хлора и водорода, а источником  $\text{NO}_2$  является радикал исходного динитросоединения.

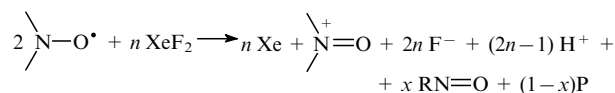


Спектрофотометрическим методом измерены<sup>313</sup> скорости реакции  $\text{XeF}_2$  с солями *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных арилдинитрометанов в  $\text{MeCN}$ . Зависимость между строением субстратов и их реакционной способностью по отношению к  $\text{XeF}_2$  описывается уравнениями ЛСЭ (линейности свободных энергий) с привлечением в качестве параметров индуктивных, резонансных и стерических констант заместителей. Установлено, что для абсолютного большинства динитрометильных соединений увеличение  $\text{CH}$ -кислотности приводит к снижению скорости фторирования соответствующего динитрокарбаниона.

Дифторид ксенона, действуя как одноэлектронный окислитель, превращает нитрокислые радикалы **175** во фториды оксоаммония **176**, нитрозосоединения **177**, **178** и продукты более глубокого окисления.<sup>316</sup>

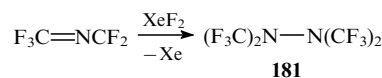
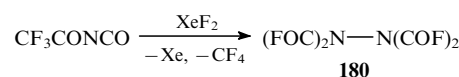
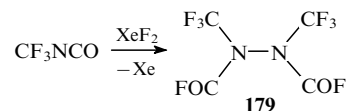


На основании кинетических данных было предложено<sup>316</sup> общее стехиометрическое уравнение процесса окисления.

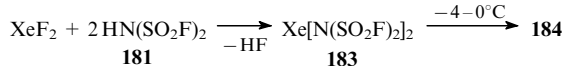
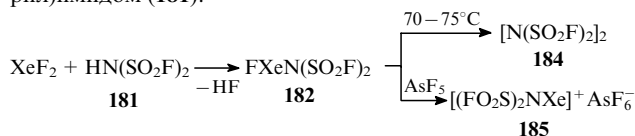


P — продукты реакции.

Разработан<sup>317</sup> удобный метод синтеза фторкарбонилзамещенных гидразинов **179**, **180** с помощью реакции  $\text{XeF}_2$  с изоцианатами. При взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с перфторазапропеном образуется тетраис(трифторметил)гидразин **181**.<sup>317</sup>

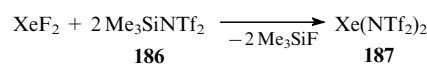


Соединение со связью Хе—N впервые удалось синтезировать при взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с ди(фторсульфурил)имидом (**181**).<sup>318–320</sup>

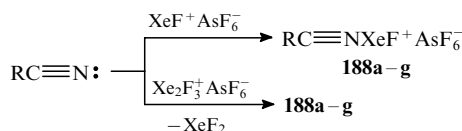


В зависимости от соотношения реагентов были получены моно- (**182**) или бис[*N,N*-ди(фторсульфурил)имидо]ксенон-фториды **183**. Строение соединений **182**, **183** доказано РСА.<sup>321–323</sup> Величина угла C—Xe—N (174.5°) соответствует структуре искаженной тригональной бипирамиды с заместителями в аксиальных положениях. Длина связи Xe—C (2.092 Å) сопоставима с длиной связи C—I.<sup>153</sup> Координационная связь Xe—N (2.681 Å) в соединениях **134a,b** существенно длиннее, чем ковалентная связь Xe—N.<sup>322, 324</sup> Соединения **182**, **183** разлагаются с образованием димера **184**. Промежуточный радикал ·N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub> был зафиксирован методом ЭПР. Производное **182** с AsF<sub>5</sub> образует соль **185**.<sup>319, 322, 324</sup>

С использованием *N*-триметилсилил(трифторметилсульфонил)аминa (**186**) получен бис[бис(трифторметилсульфонил)имидо]ксенон (**187**), довольно стабильное соединение, которое разлагается только при 72°С с образованием радикала  $\cdot\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ .<sup>325</sup>



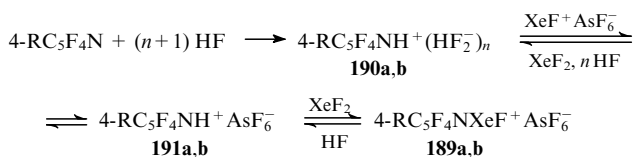
Попытка получения соединений со связью Хе—С с использованием реакции HCN и ХеF<sub>2</sub> была неудачной. Однако то, что ксенонсодержащие катионы обладают свойствами кислот Льюиса,<sup>326</sup> дает возможность синтезировать из HCN соединения ксенона со связью Хе—N.<sup>327–330</sup> С помощью данных фотоионизации был оценен первый адиабатический потенциал ионизации HCN (13.80 эВ).<sup>331</sup> Средство к электрону катиона ХеF<sup>+</sup> равно 10.9 эВ. На основании этих данных можно было предположить, что HCN должен быть устойчивым к окислительной атаке катиона ХеF<sup>+</sup>, а катион HC≡NXеF<sup>+</sup> должен проявлять удовлетворительную термическую стабильность. Действительно, соединения с ковалентной связью Хе—N **188a–g** были синтезированы при взаимодействии ХеF<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> или Хе<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> с HCN или нитрилами.<sup>327–330</sup>



R = H (a), Me (b), CH<sub>2</sub>F (c), Et (d), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (e), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> (f), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (g).

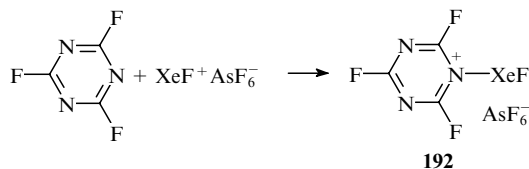
Соединения **188a–g** охарактеризованы спектральными методами.<sup>328</sup> Продукт реакции с цианистым водородом **188a** — белое кристаллическое вещество, устойчивое при температуре ниже –60°C. Еще менее устойчивы производные **188e–g**, содержащие перфторалкильные радикалы; они были охарактеризованы спектральными методами без выделения из реакционной среды. Обсуждена<sup>328</sup> природа связи в катионе HC≡NXeF<sup>+</sup>. Следует отметить, что по аналогичной схеме при взаимодействии катиона KrF<sup>+</sup> с нитрилами были синтезированы соответствующие фторкриптоновые соли (средство к электрону катиона KrF<sup>+</sup> равно 13,2 эВ).<sup>330, 332</sup>

Эквимольные количества XeF<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> и перфторпиридина (*I*<sub>p</sub> = 10,08 эВ) реагируют в безводном HF при –20 ÷ –30°C с образованием солей **189a,b** со связью Xe–N. Удаление растворителя (HF) при –50°C приводит к образованию белого твердого вещества, которое по данным спектров КР при –196°C представляет собой смесь XeF<sub>2</sub> с солями **190a,b** и **191a,b**, не содержащими ксенона. Установлено, что BrF<sub>5</sub> является более подходящим растворителем, чем HF, для образования солей **189a,b**.<sup>329</sup>

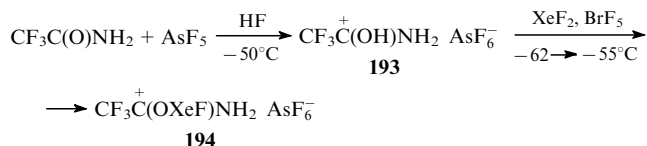


R = F (a), CF<sub>3</sub> (b).

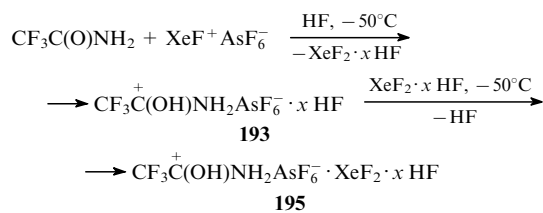
Взаимодействие трифтор-*s*-триазина (*I*<sub>p</sub> = 11,50 эВ) с XeF<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> в соотношении 1:1 при комнатной температуре в течение 4 ч приводит к кристаллическому, стабильному при комнатной температуре соединению **192**; оно охарактеризовано спектральными методами.<sup>330</sup>



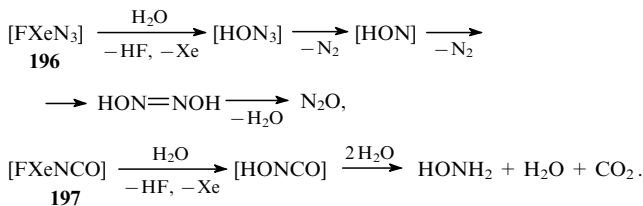
Реакцией с дифторидом ксенона соли **193**, полученной в результате взаимодействия трифторацетамида (*I*<sub>p</sub> = 10,77 эВ) с AsF<sub>5</sub>, синтезировано ксеноорганическое соединение **194**.<sup>333</sup> Соль **193** выделена в виде кристаллического вещества. При 0°C она быстро разлагается с выделением газообразных продуктов.



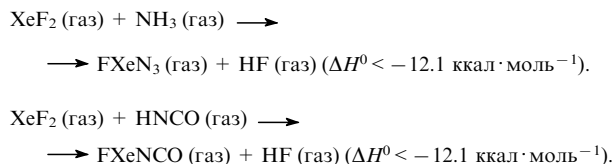
Быстрое удаление HF из раствора XeF<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> и CF<sub>3</sub>C(O)NH<sub>2</sub> при –50°C приводит к образованию белого осадка, состав которого соответствует соединению **195**, причем образование соли **194** не зафиксировано.<sup>333</sup>



Опубликовано<sup>334</sup> детальное исследование взаимодействия дифторида ксенона с HN<sub>3</sub>, NaN<sub>3</sub> и NaOCN в H<sub>2</sub>O, безводном HF и SO<sub>2</sub>ClF. Анализ продуктов реакций позволил авторам предположить образование интермедиатов FXeN<sub>3</sub> (**196**) и FXeNCO (**197**), которые реагируют по следующим схемам:



Сделаны квантово-химические расчеты<sup>334</sup> *ab initio* структурных параметров обоих интермедиатов. Из этих данных следует, что связь Xe–F в интермедиатах **196**, **197** (2,051 и 2,024 Å соответственно) несколько длиннее, чем в бис[(дифторсульфурил)имида]фторксеноне **182** (1,97 Å) и в XeF<sub>2</sub> (1,977 Å).<sup>318, 320, 322–325, 328</sup> Рассчитанная длина связи Xe–N (2,21 Å) в соединении **197** сопоставима с экспериментальным значением (длина соответствующей связи в соединении **182** — 2,20 Å). Расстояние Xe–N (2,32 Å) в соединении **196** существенно больше (2,318 Å).<sup>328</sup> С помощью энергетического цикла для газофазных реакций была показана термодинамическая возможность образования интермедиатов **196** и **197**. На базе литературных значений энтальпий вычислены<sup>334</sup> энтальпии реакций



Имеются сообщения о синтезе солей NO<sup>+</sup>XeF<sub>5</sub><sup>–</sup> и NMe<sub>4</sub><sup>+</sup>XeF<sub>5</sub><sup>–</sup> при взаимодействии XeF<sub>4</sub> с NOF или Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>–</sup>;<sup>335</sup> описано также получение NF<sub>4</sub><sup>+</sup>XeF<sub>7</sub><sup>–</sup> из XeF<sub>6</sub> и NF<sub>4</sub><sup>+</sup>HF<sub>2</sub><sup>–</sup>.<sup>336</sup>

## VIII. Окислительное фторирование элементоорганических соединений дифторидом ксенона и его производными

Окислительное фторирование элементоорганических соединений дифторидом ксенона и его производными представляет как теоретический, так и практический интерес. Первые сообщения о принципиальной возможности окислительного фторирования иода до IF<sub>5</sub> (см.<sup>29</sup>) и SO<sub>2</sub> до SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (см.<sup>29, 337</sup>) с помощью XeF<sub>2</sub> в присутствии HF или BF<sub>3</sub> появились в конце 1960-х – начале 1970-х годов. Впоследствии были изучены реакции и других элементов, их оксидов, галогенидов и карбониллов с XeF<sub>2</sub>, которые убедительно демонстрируют возможности окислительного фторирования.<sup>338</sup>

Превращения элементоорганических соединений под действием XeF<sub>2</sub> чрезвычайно разнообразны и зависят от строения радикалов, связанных с гетероатомом и от степени окисления гетероатома, от условий реакции, используемого

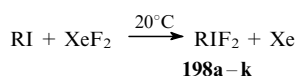
растворителя и др. В настоящее время имеются примеры использования  $\text{XeF}_2$  для фторирования большинства классов элементоорганических соединений.

## 1. Взаимодействие $\text{XeF}_2$ с элементоорганическими соединениями VII группы

### а. Взаимодействие иодорганических соединений с $\text{XeF}_2$

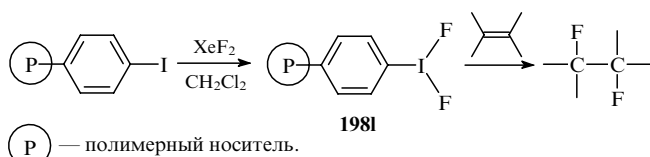
Иодорганические соединения являются одними из первых объектов, подвергшихся окислительному фторированию с помощью  $\text{XeF}_2$ . Эти исследования были связаны с поиском удобных методов получения дифтор- $\lambda^3$ -иоданилалкенов (аренов), которые использовали для фторирования непредельных соединений.<sup>339–342</sup> В начале 70-х годов появилось сообщение об окислительном фторировании иодистого метила с помощью  $\text{XeF}_2$ . Синтезированный дифтор- $\lambda^3$ -иоданилметан (**198a**)<sup>339</sup> оказался малостабильным веществом и был охарактеризован только спектральными методами. Несмотря на низкую стабильность, это соединение применили для иодфторирования алкенов.<sup>343–346</sup>

Впоследствии этот способ синтеза алкил(арил)иод(III)-дифторидов был распространен на большое число алкил- и арилиодидов. Иодбензол,<sup>347</sup> замещенные в кольце арил-иодиды,<sup>348</sup> а также перфторалкил- и перфторарилииодиды<sup>349</sup> легко фторируются с помощью  $\text{XeF}_2$ . В случае 1-иод-3,5-дихлорбензола и иодпентафторбензола избыток  $\text{XeF}_2$  превращает дифтор- $\lambda^3$ -иоданиларены в тетрафтор- $\lambda^5$ -иоданиларены с количественными выходами,<sup>349</sup> а при взаимодействии дифтор- $\lambda^3$ -иоданилбензола (**198b**) с  $\text{XeF}_2$  наряду с образованием тетрафтор- $\lambda^5$ -иоданилбензола происходит фторирование ароматического ядра.<sup>349, 350</sup>

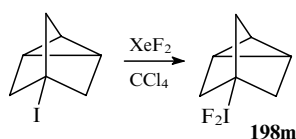


R = Me (**a**), Ph (**b**),  $\text{CF}_3\text{CH}_2$  (**c**),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**d**), 3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$  (**e**), 2- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**f**), 3- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  (**g**), 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  (**h**), 3- $\text{ClC}_6\text{H}_4$  (**i**), 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$  (**j**), 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (**k**).

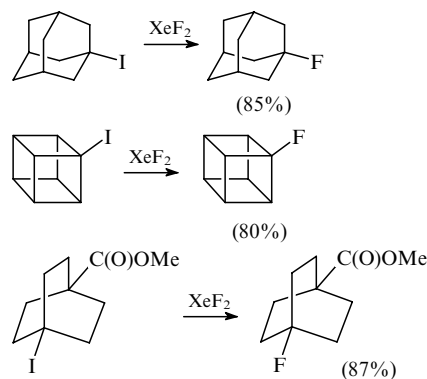
С использованием  $\text{XeF}_2$  в качестве мягкого фторирующего агента синтезирован закрепленный на полимерном носителе дифтор- $\lambda^5$ -иоданилбензол (**198l**).<sup>351, 352</sup> Этот реагент был применен для фторирования алкенов.<sup>353, 354</sup>



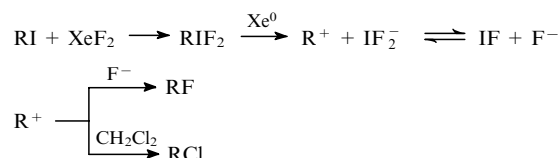
В большинстве случаев (дифториод)алкильные производные малостабильны.<sup>339</sup> Однако обработка раствора 4-иодтрициклена в тетрафторметане шестикратным избытком  $\text{XeF}_2$  и последующее удаление растворителя и избытка  $\text{XeF}_2$  дают светло-желтый твердый устойчивый продукт **198m**.<sup>355</sup>



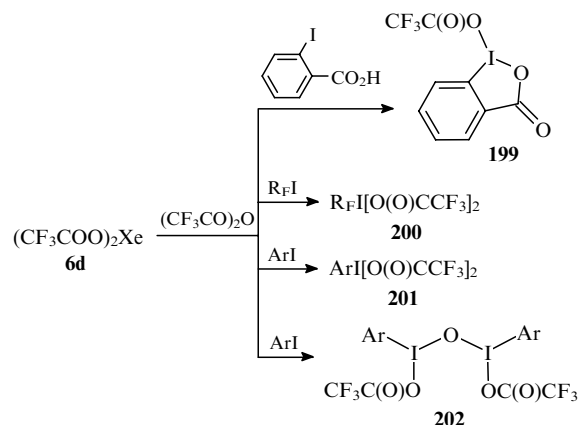
В некоторых случаях взаимодействие иодалканов с  $\text{XeF}_2$  приводит не к окислению, а к замещению иода на фтор. Так происходит при взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с полициклическими мостиковыми иодидами. Фторированные бициклоалканы и полициклоалканы образуются с высокими выходами.<sup>240, 356</sup>



Предполагают, что реакция протекает по карбокатионному механизму. Первоначально генерированные дифтор- $\lambda^3$ -иоданилалканы подвергаются гетеролитическому расщеплению связи C—I с образованием  $\text{IF}_2^-$  и карбокатионов, содержащих катионный центр в голове моста.<sup>343</sup> Далее карбокатион может реагировать либо с фторид-анионом, приводя к фториду, либо с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с образованием хлорида. Стабильные катионы дают, как правило, фториды, а высоко-реакционноспособные катионы, подобные кубильному или норборнильному, реагируют неселективно, образуя хлориды, количество которых в реакционной смеси коррелирует с рассчитанными значениями энергий карбокатионов.<sup>356</sup>

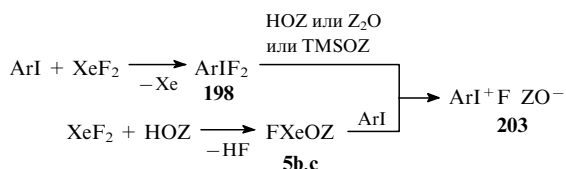


В последнее время для окисления арилиодидов стали использовать не только  $\text{XeF}_2$ , но и другие производные двухвалентного ксенона, в частности, бис(трифторацетат) ксенона (**6d**),<sup>89–91</sup> фтор(трифлат)ксенона (**5b**)<sup>89</sup> и фтор(мезилат)ксенона (**5c**).<sup>89</sup> Так, реагент (**6d**), получаемый *in situ* из  $\text{XeF}_2$  и трифторуксусной кислоты в присутствии ее ангидрида, реагирует с арилиодидами с образованием бис(трифторацетокси)- $\lambda^3$ -иоданиларенов **199–201**.<sup>357</sup> Проведение реакции в отсутствие ангидрида трифторуксусной кислоты приводит к  $\mu$ -оксис[трифторацетато(арил)]иодидам (**202**), строение которых установлено с помощью PCA.<sup>357, 358</sup>



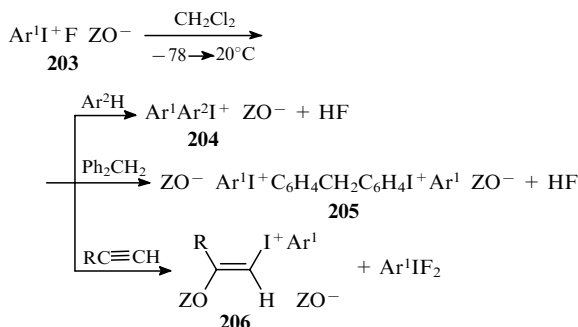
Ar = Ph, 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ , 2- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{PhC}_6\text{H}_4$ , 4-[ $\text{MeC}(\text{O})\text{O}$ ] $\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 2- $\text{Me}-4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ;  $\text{R}_\text{F}$  =  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9$ .

Одностадийный способ генерирования иоданиларенов непосредственно из арилиодидов<sup>359–367</sup> основан на их окислении фторсульфонатом ксенона с образованием солей типа **203**.



Z = Tf (b), Ms = SO<sub>2</sub>Me (c); TMS = Me<sub>3</sub>Si.

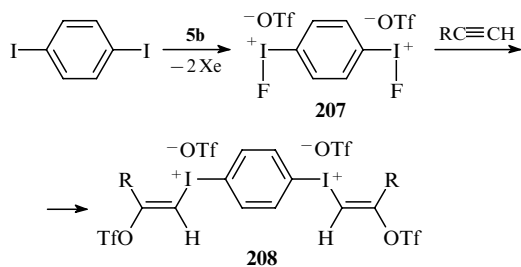
Интерес к сульфатам **203** обусловлен тем, что они способны реагировать с ароматическими соединениями и терминальными алкинами с образованием соответственно диарилиодониевых (**204**, **205**) и алкил(арил)иодониевых солей **206**.<sup>359, 363, 365</sup>



Z = Tf, Ms; Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  
R = H, Pr<sup>n</sup>, Bu<sup>n</sup>, n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OMe, CH<sub>2</sub>Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH.

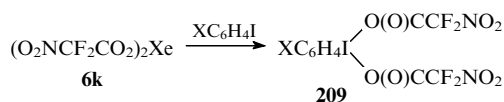
Следует отметить, что ранее сульфаты алкил(арил)-иодония **206** были получены в результате электрофильного присоединения реагента [PhIO–HOTf] к алкинам.<sup>368–373</sup> Использование производных ксенона **5b,c** для синтеза солей **203** позволяет получить из иодбензола и терминальных алкинов β-функционально замещенные винилиодониевые соли в одном реакторе.

Реагент **5b** способен окислять 1,4-дииодбензол с образованием бистрифлата **207**, который с терминальными алкинами дает (n-фенилен)алкилиодониевые соли **208**.<sup>364, 365</sup>



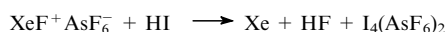
R = H, Me, Et, Ph, Pr<sup>n</sup>, n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, CH<sub>2</sub>Cl.

Окисление иодаренов бис(нитродифторацетокси)ксеноном (**6k**) дает иодониевые соли **209** с выходами 65–80%.<sup>374, 375</sup>

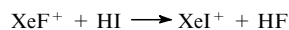


X = H, 4-Me, 4-F, 4-MeO, 3-CF<sub>3</sub>, 4-NO<sub>2</sub>, 4-Cl.

Исследовано взаимодействие соли XeF<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>–</sup> с HI в растворе.<sup>376</sup>

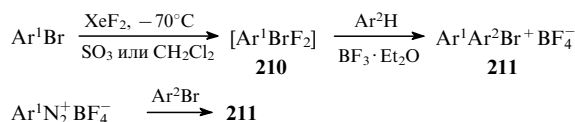


Согласно расчетам *ab initio* энтальпия реакции XeF<sup>+</sup> с HI равна –63.4 ккал·моль<sup>–1</sup> (см.<sup>376</sup>).



## б. Взаимодействие броморганических соединений с XeF<sub>2</sub>

А.Н.Несмеянов и соавт.<sup>377</sup> показали принципиальную возможность окисления брома в моноядерных бромаренах. Однако его удается осуществить лишь с помощью XeF<sub>2</sub>. Образующиеся дифториды **210** реагируют с различными аренами в присутствии эфира трехфтористого бора с образованием диарилбромониевых солей **211**, строение которых было доказано встречным синтезом — разложением борфторидов арендиазония в присутствии соответствующих бромаренов. В некоторых случаях удалось зафиксировать образование бромониевых солей с помощью спектров ЯМР <sup>19</sup>F. Выходы солей **211** не превышают 5%. Основным направлением реакции даже при –70°C является фторирование и окисление ароматических ядер.



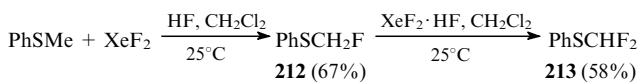
Ar<sup>1</sup> = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;

Ar<sup>2</sup> = Ph, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

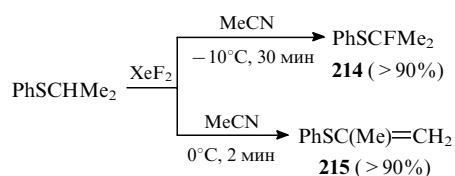
## 2. Взаимодействие XeF<sub>2</sub> с элементоорганическими соединениями VI группы

### а. Взаимодействие сероорганических соединений с XeF<sub>2</sub>

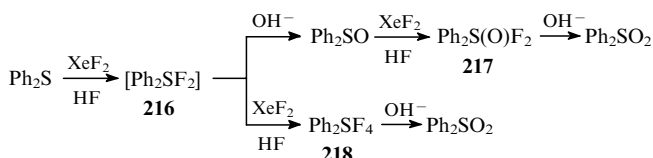
Благодаря высокому окислительному потенциалу XeF<sub>2</sub>, его реакция с серосодержащими соединениями протекает чрезвычайно легко при низкой температуре. Окислительное фторирование серосодержащих соединений с помощью XeF<sub>2</sub> было впервые проведено Зупаном в 1976 г.<sup>378</sup> на примере метилфенилсульфида, тетрагидротиопиронов и тиохроманона. Реакция XeF<sub>2</sub> с диарил- или алкил(арил)сульфидами протекает с образованием соединений серы(IV) и серы(VI), причем строение сульфидов влияет на направление реакции. Наиболее важным фактором является природа заместителей у α-углеродного атома. Сульфиды, не содержащие α-атомов водорода, гладко превращаются в дифторсульфураны.<sup>379</sup> Наличие фрагментов Me, CH<sub>2</sub>, CH рядом с атомом серы приводит к образованию α-фторсодержащих сульфидов. Например, метилфенилсульфид в зависимости от количества используемого XeF<sub>2</sub> окисляется до фторметил- (**212**) или дифторметилфенилсульфида (**213**).<sup>378, 379</sup>



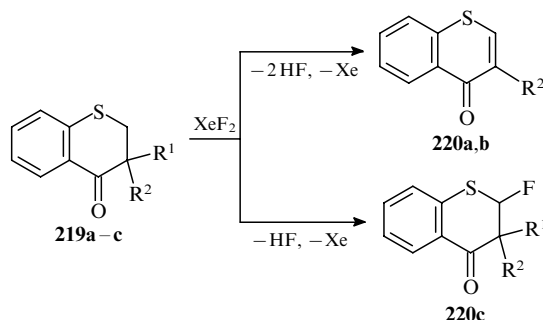
Иногда при взаимодействии алкиларилсульфидов с XeF<sub>2</sub> образуются непредельные сульфиды. Это связано с низкой устойчивостью α-фторалкилсульфидов и их склонностью к элиминированию HF. Так, при реакции изопропилфенилсульфида с XeF<sub>2</sub> при –10°C был выделен продукт фторирования **214**, а при 0°C получен изопропенил(фенил)сульфид (**215**).<sup>379</sup>



Реакция  $\text{XeF}_2$  с дифенилсульфидом и последующий гидролиз продуктов дают дифенилсульфоксид или -сульфон. Очевидно, что в качестве интермедиатов образуются дифенилдифтор- (**216**), дифенилдифтороксо- $\lambda^4$ -сульфаны (**217**) и дифенилтетрафтор- $\lambda^4$ -сульфан (**218**).<sup>380</sup>

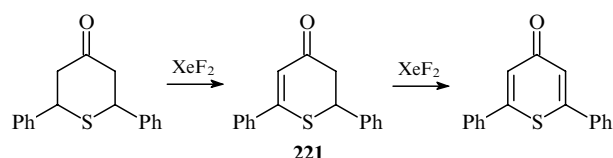


Фторирование тioxромен-4-она (**219a**) или его 3-бромпроизводного (**219b**) приводит к тioxромен-4-онам (**220a,b**), а реакция 3,3-дибромтioxромен-4-она (**219c**) — к 3,3-дибром-2-фтортioxромен-4-ону (**220c**).<sup>378, 380</sup>

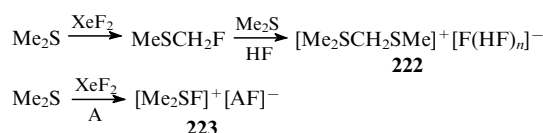


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$  (a);  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Br}$  (b);  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Br}$  (c).

При взаимодействии тiox-4-пирона с  $\text{XeF}_2$  образуется дигидро-2,6-дифенилтио-4-пирон (**221**), который дегидрируется  $\text{XeF}_2$ .<sup>378</sup>



Детально исследовано взаимодействие диметилсульфида с  $\text{XeF}_2$ . Без растворителя реакция протекает со взрывом. При разбавлении реакционной смеси фтортрихлорметаном образуется  $\text{FCH}_2\text{SMe}$ , который далее реагирует с избытком диметилсульфида, давая соль **222**.<sup>381</sup> Следует отметить, что при взаимодействии диметилсульфида с  $\text{XeF}_2$  в присутствии  $\text{BF}_3$  или  $\text{AsF}_5$  не происходит фторирования метильной группы: получаются соли **223**.

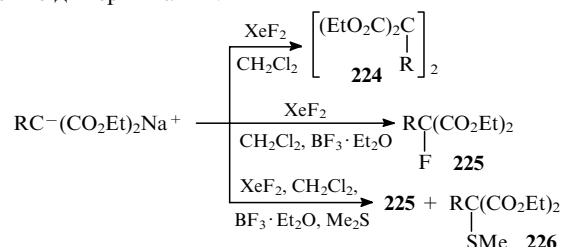


$\text{A} = \text{BF}_3, \text{AsF}_3$ .

На основании спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , а также встречного синтеза доказано промежуточное образование в этой реакции солей **223**. Следует отметить, что катион  $[\text{Me}_2\text{SCH}_2\text{SMe}]^+$  получается только в присутствии протонной кислоты. Предполагают,<sup>381</sup> что в качестве интермедиатов образуются

$\text{R}_2\text{S}^+ \text{X}^-$  или  $\text{R}_2\text{S}^+ \text{XeFX}^-$ . Последние используют<sup>382</sup> для фторирования карбанионов.

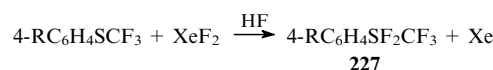
Реакции натриевых производных малонового эфира или замещенных малоновых эфиров с  $\text{XeF}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводят к димерам **224**. В присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  выделены продукты фторирования **225**. При добавлении к реакционной смеси диметилсульфида кроме продуктов фторирования **225** получают метилтиопроизводные малонатов **226**.<sup>382</sup> Интересно отметить, что нитродипропанол реагирует с  $\text{XeF}_2$ , давая только димер типа **224**.



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{Bn}, \text{NO}_2$ .

Наиболее высокие выходы продуктов достигаются при эквимолярном соотношении реагентов и низкой ( $-78^\circ\text{C}$ ) температуре.<sup>382</sup>

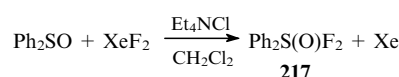
Взаимодействием  $\text{XeF}_2$  с фторированными сульфидами получены легко гидролизующиеся арилтрифторметилдифторсульфураны **227**.<sup>383</sup>



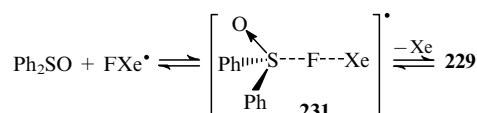
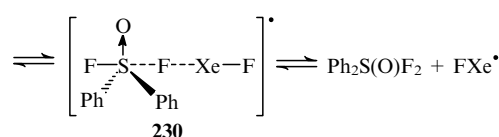
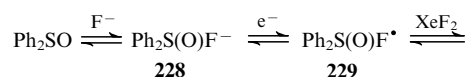
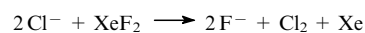
$\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ .

Таким образом, взаимодействие сульфидов с  $\text{XeF}_2$  приводит в основном к трем типам продуктов:  $\alpha$ -фторзамещенным сульфидам, продуктам дегидрофторирования и сульфоксидам или сульфонам. Предложен<sup>384</sup> механизм реакции.

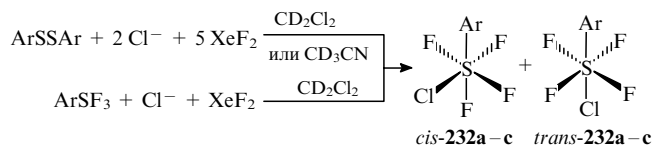
Взаимодействие  $\text{Ph}_2\text{SO}$  с  $\text{XeF}_2$  в присутствии  $\sim 1\%$ -ного раствора  $\text{Et}_4\text{NCl}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  приводит к дифториду **217** с количественным выходом.<sup>385</sup>



В отсутствие  $\text{Cl}^-$  реакция протекает медленно (2–6 дней). По-видимому, хлорид-анион способствует генерированию фторид-аниона, который в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в отсутствие  $\text{HF}$  является сильным основанием.<sup>386, 387</sup> Предложенный в работе<sup>385</sup> механизм реакции предполагает образование аниона **228** и окисление его до радикалов **229–231** и подтверждается экспериментальными доказательствами существования радикала  $\text{XeF}^*$  (спектральные данные).<sup>388</sup>

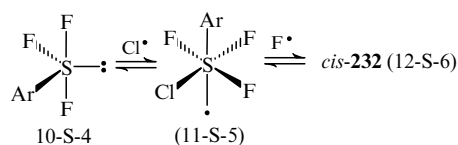
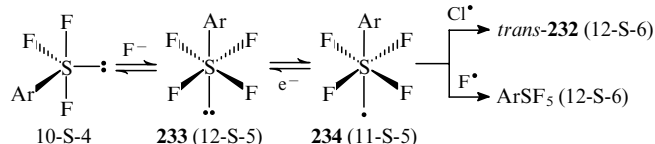
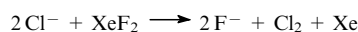


*цис*- и *транс*-Изомеры соединений **232a–c** синтезированы взаимодействием  $\text{XeF}_2$  с  $\text{ArSSAr}$  или  $\text{ArSF}_3$  в присутствии источника хлорид-аниона —  $\text{Et}_4\text{NCl}$ .<sup>389</sup> В зависимости от условий реакции и соотношения реагентов можно получить индивидуальные изомеры. Максимальный выход для *транс*-**232a** (89%) достигается при соотношении  $\text{Ph}_2\text{S}_2:\text{Et}_4\text{NCl}:\text{XeF}_2 = 1:2:8$ , а для *цис*-**232c** (83%) — при соотношении  $(4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{S}_2:\text{Et}_4\text{NCl}:\text{XeF}_2 = 1:2:6$ . В каждом случае наблюдается побочное образование  $\text{ArSF}_5$ ,  $\text{ArSOF}_3$  и продуктов фторирования растворителя.

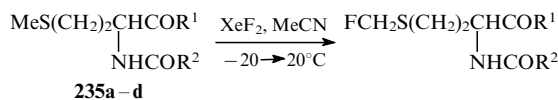


$\text{Ar} = \text{Ph}$  (a), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c).

На схеме с использованием номенклатуры N-X-L (X — центральный атом, N — число валентных электронов, L — число лигандов)<sup>390</sup> показан механизм этой реакции, включающий образование аниона **233**, его окисление до радикала **234**<sup>391</sup> и последующую рекомбинацию.<sup>389</sup> При уменьшении количества радикала  $\text{Cl}^\bullet$  должно увеличиваться количество  $\text{ArSF}_5$ , что и было подтверждено экспериментально.<sup>389</sup>

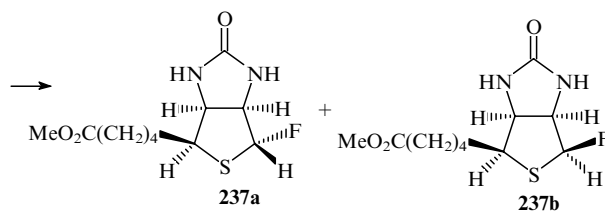
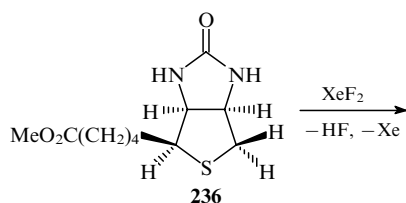


Высокоселективный процесс окислительного фторирования сульфидов с помощью  $\text{XeF}_2$  нашел применение при введении одного или двух атомов фтора в углеродные цепи биологически активных веществ. Например, фторирование производных метионина **235a–d** действием  $\text{XeF}_2$  при  $-20$ – $20^\circ\text{C}$  протекает региоспецифично по метильной группе у атома серы.<sup>392, 393</sup>

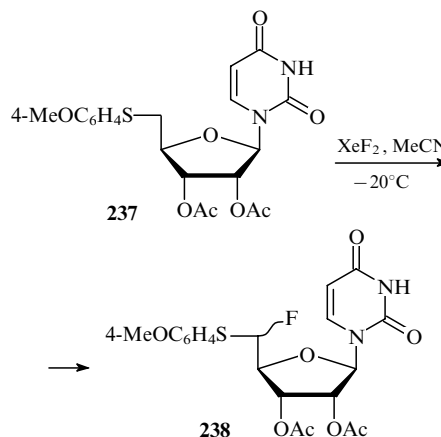


$\text{R}^1 = \text{OMe}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$  (a);  $\text{R}^1 = \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$ ,  $\text{R}^2 = \text{OBu}^t$  (b);  
 $\text{R}^1 = \text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-4$ ,  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$  (c);  $\text{R}^1 = \text{NHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ ,  
 $\text{R}^2 = \text{OCH}_2\text{Ph}$  (d).

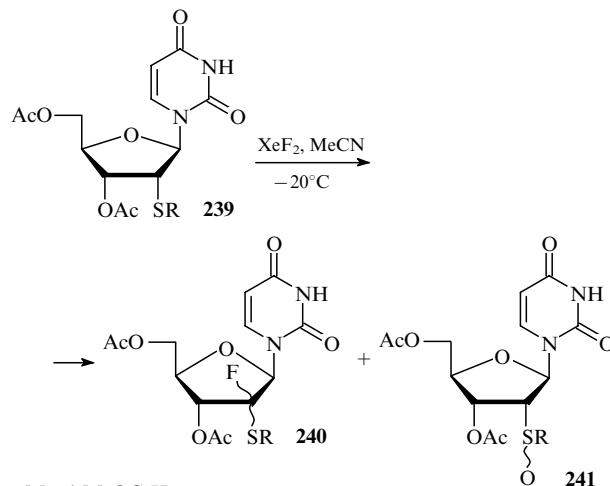
Реакция  $\text{XeF}_2$  с метиловым эфиром β-биотина (**236**) приводит к диастереомерам метилового эфира 6-фторбиотина **237a, b**.<sup>394</sup>



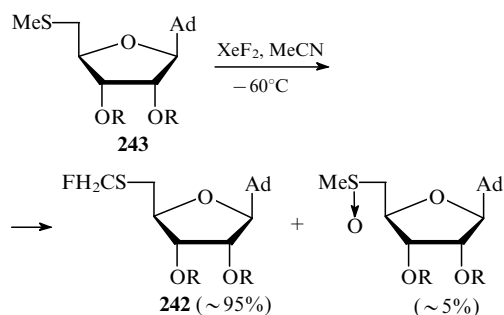
При взаимодействии 2',3'-ди-*O*-ацетил-5'-*S*-(4-метоксифенил)-5'-тиоуридина (**237**) с  $\text{XeF}_2$  образуется смесь диастереомерных 2',3'-ди-*O*-ацетил-5'-фтор-5'-*S*-(4-метоксифенил)-5'-тиоуридин (**238**).<sup>395</sup>



Дифторид ксенона был использован также для фторирования 3',5'-ди-*O*-ацетил-2'-*S*-алкил(арил)-2'-тиоуридин. Так, реакция соединения **239** с  $\text{XeF}_2$  приводит к смеси диастереоизомерных 3',5'-ди-*O*-ацетил-2'-*S*-алкил(арил)-2'-фтор-2'-тиоуридин **240** с выходом 22%.<sup>396</sup> В ходе реакции происходит частичное окисление атома серы в исходных сульфидах **239** с образованием сульфоксидов **241**.

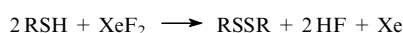


Предложен удобный метод синтеза 5'-(форметилтио)-производных аденозина (**242**) (выход 70%) региоселективным фторированием с помощью  $\text{XeF}_2$  производных 5'-метилтиоаденозина **243**.<sup>397</sup> При этом так же, как и при фторировании производных 5'-арилтиоаденозина,<sup>398</sup> метионина<sup>392</sup> и биотина,<sup>394</sup> реакция протекает по наименее замещенному атому углерода.



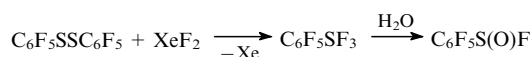
R = Bz, Ac; Ad — 9-аденин.

В отличие от сульфидов тиолы и тиофенолы не фторируются  $\text{XeF}_2$ , а, как правило, окисляются до дисульфидов с количественным выходом. Строение радикала у атома серы и соотношение тиол: $\text{XeF}_2$  не влияют на направление реакции.<sup>379</sup>

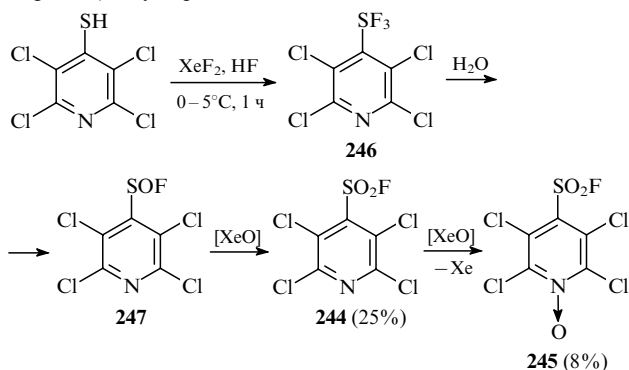


R = Me, Pr<sup>i</sup>, Bu<sup>t</sup>, Ph.

Дисульфиды в жестких условиях также способны реагировать с  $\text{XeF}_2$ . Так, сплавление бис(пентафторфенил)дисульфида с  $\text{XeF}_2$  при 85°C в запаянной ампуле в течение 3 ч приводит к смеси  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SF}_3$  и  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SOF}$ , которые были идентифицированы по спектру ЯМР  $^{19}\text{F}$  (см.<sup>20</sup>).



Использование  $\text{XeF}_2$  в реакциях с полихлорпиридинтиолами дало возможность разработать новые методы перфторалкилирования, оксифторирования тиольных групп, а также окисления полихлорпиридинов до *N*-оксидов. Так, при взаимодействии 4-меркапто-2,3,5,6-тетрахлорпиридина с  $\text{XeF}_2$  в растворе HF были получены 4-фторсульфонил-2,3,5,6-тетрахлорпиридин (**244**) и 4-фторсульфонил-2,3,5,6-тетрахлорпиридин-*N*-оксид (**245**).<sup>399, 400</sup> Реакция сопровождается окислением исходного тиола в бис(2,3,5,6-тетрахлор-4-пиридил)дисульфид.



Предложена<sup>400</sup> схема реакции, позволяющая объяснить образование фторсульфонильного фрагмента. Сначала тиольная группа фторируется  $\text{XeF}_2$  в присутствии HF до производного **246**, которое легко гидролизует до сульфоксида **247** и сульфонила **244**. Последний может превратиться в соединение **245** при окислении частицей  $[\text{XeO}]$ , которая образуется при гидролизе  $\text{XeF}_2$  (энергия связи Xe—O составляет 7 ккал·моль<sup>-1</sup>, что соответствует слабосвязанному атомарному кислороду).<sup>62–64</sup>

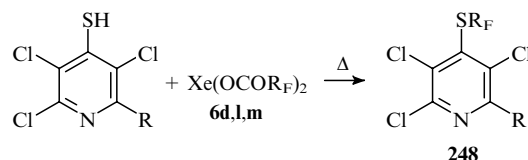
Описан<sup>242, 399–404</sup> новый метод перфторалкилирования полихлорпиридинтиолов, основанный на реакции термолитиза бисперфторкарбоксилатов ксенона **6d, l, m** в присутствии тиолов.

Таблица 2. Перфторалкилирование меркаптопиридинов.

Реагент (способ генерации)	Соединение <b>248</b>	R	R <sub>F</sub>	Выход, %	Ссылки
<b>6d</b> (A)	a	Cl	CF <sub>3</sub>	66	242
<b>6d</b> (B)	a	Cl	CF <sub>3</sub>	36.5	242, 399
<b>6d</b> (A)	b	CCl <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	45	242
<b>6d</b> (A)	c	CN	CF <sub>3</sub>	50	242
<b>6l</b> (B)	d	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	85	242, 399
<b>6m</b> (B)	e	Cl	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	85	404

Реагенты **6d, l, m** можно получать заранее (способ A) или проводить термолитиз одновременно с генерированием ксенонатов **6d, l, m in situ** (способ B).

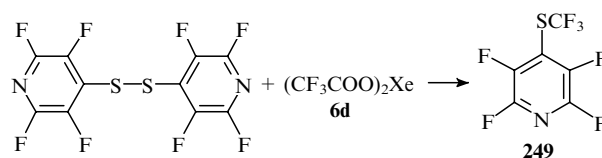
В результате реакции образуются полихлорперфторалкилтиопиридины **248**, причем выходы зависят от способа генерирования ксенонатов **6d, l, m** (табл. 2). Установлено, что при увеличении акцепторных свойств заместителя R реакционная способность тиольной группы уменьшается.<sup>242, 399–404</sup>



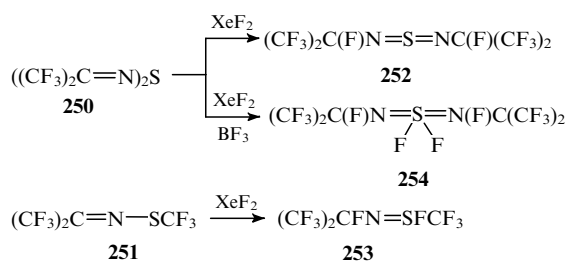
R<sub>F</sub> = CF<sub>3</sub> (**d**), C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (**l**), C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> (**m**).

Предложенный способ позволяет осуществлять прямое перфторалкилирование тиолов, в том числе содержащих чувствительные к замещению группы.<sup>405</sup>

При генерировании ксеноната **6d in situ** в присутствии ди-(1,3,5,6-тетрафторпирид-4-ил)дисульфида и одновременном термолитизе (50–60°C) с выходом 41% образуется 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафтортиопиридин (**249**).<sup>242, 406</sup>

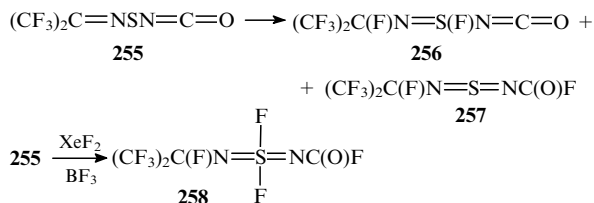


Дифторид ксенона селективно окисляет атом серы в соединениях со связью S—N; при этом связь S—N сохраняется. Так, в отсутствие катализатора из соединений **250** и **251**, имеющих в своем составе имидосульфенильную группировку, образуются производные S(IV) **252** и **253**, тогда как при использовании в качестве катализатора BF<sub>3</sub> происходит дальнейшее окисление соединения **252** до соединения S(VI) **254**.<sup>407</sup>

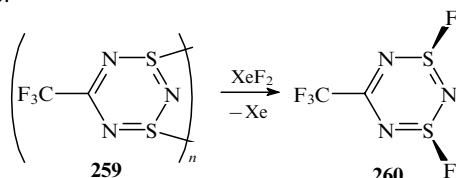


Под действием  $\text{XeF}_2$  в отсутствие катализатора псевдо-триеновая система изоцианата **255** подвергается 1,3- и 1,5-дифторированию с образованием соединений **256**, **257**. В присутствии BF<sub>3</sub> образуется *N*<sup>1</sup>-(гептафторизопропил)-*N*<sup>2</sup>-(фторкарбонил)-*S,S*-дифторсульфодимид (**258**).<sup>408</sup>

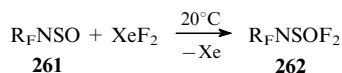




Олигомерный ди- $\lambda^4$ -тиатриазин **259** легко фторируется  $\text{XeF}_2$  с сохранением цикла и образованием *цис*-дифторида **260**.<sup>409, 410</sup>

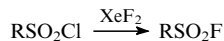


*N*-Сульфинилперфторалкиламины **261** с помощью  $\text{XeF}_2$  в растворе перфтордекалина превращаются в *N*-перфторалкил-*S,S*-дифторсульфоксимида **262**.<sup>411</sup>



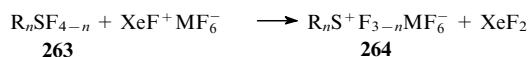
$\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$  (54%),  $\text{C}_2\text{F}_5$  (50%).

Получение сульфотрифторидов из сульфохлоридов возможно прямым замещением хлора на фтор. Например, при взаимодействии  $\text{XeF}_2$  с метан-, бензол-, *n*-толуол- и пентафторбензолсульфохлоридами при нагревании в течение 4–10 ч в качестве основного продукта реакции образуются соответствующие сульфотрифториды с выходом 20–80%. Реакцию проводят в ацетонитриле или без растворителя. В ряде опытов отмечено фторирование ароматического ядра.<sup>412</sup>



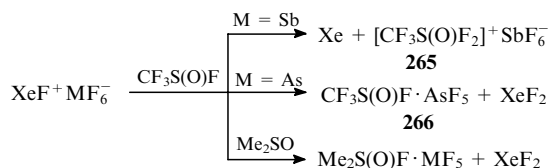
$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ .

В последние годы появились работы по использованию в качестве окислителей солей  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ). В частности показано, что  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  взаимодействует с сульфидами  $\text{R}^1\text{SR}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{F}_5$ ,<sup>413</sup>  $\text{R}^1 = \text{CF}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,<sup>414, 415</sup>  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ <sup>381, 414, 415</sup>) и тиолами  $\text{RSH}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$  (см.<sup>416</sup>)) с образованием фторсульфониевых катионов типа  $\text{R}^1\text{R}^2\text{S}(\text{F})\text{MF}_6^-$ , а с дисульфидами  $\text{R}^1\text{SSR}^2$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CF}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CF}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,<sup>417</sup>  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}$  (см.<sup>418</sup>)) — с образованием сульфониевых солей  $[\text{R}^1\text{SS}(\text{F})\text{R}^2]^+\text{MF}_6^-$ . При взаимодействии  $\lambda^4$ -сульфанов **263** с  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) образуются соответствующие фторсульфониевые соли **264**, а также  $\text{XeF}_2$ ,<sup>418</sup> который неспособен перевести  $\text{S}(\text{IV})$  в  $\text{S}(\text{VI})$  из-за более низкой окислительной способности по сравнению с катионом  $\text{XeF}^+$  (см.<sup>326</sup>).



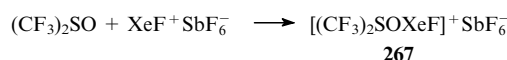
$\text{R} = \text{CF}_3$ ;  $n = 0, 1, 2$ ;  $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ .

Следует отметить, что в случае  $\lambda^4$ -сульфанов **263** соли  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  скорее являются кислотами Льюиса, чем окислителями. Их окислительные свойства обнаруживаются при взаимодействии с трифторметилсульфинилфторидом. Связь  $\text{S}-\text{F}$  в  $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{F}$  сравнительно прочная, на что указывает ее длина (1.591 Å).<sup>419</sup> В зависимости от природы элемента реакция протекает либо с образованием (трифторметил)дифторсульфинилгексафторантимоната (**265**), либо аддукта **266**.<sup>419</sup> Реакция с диметилсульфоксидом дает аналогичные аддукты.<sup>419</sup>



$\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ .

Реакция бис(трифторметил)сульфоксида с  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  приводит к соли **267**, которая была идентифицирована спектральными методами.<sup>419, 420</sup> Предполагают, что на первой стадии происходит атака катионом  $\text{XeF}^+$  кислородного атома сульфоксида, а на второй — внутримолекулярная миграция фторид-аниона к атому серы. Вторая стадия, вероятно, затруднена вследствие стерического блокирования реакционного центра двумя группами  $\text{CF}_3$ .<sup>327</sup>

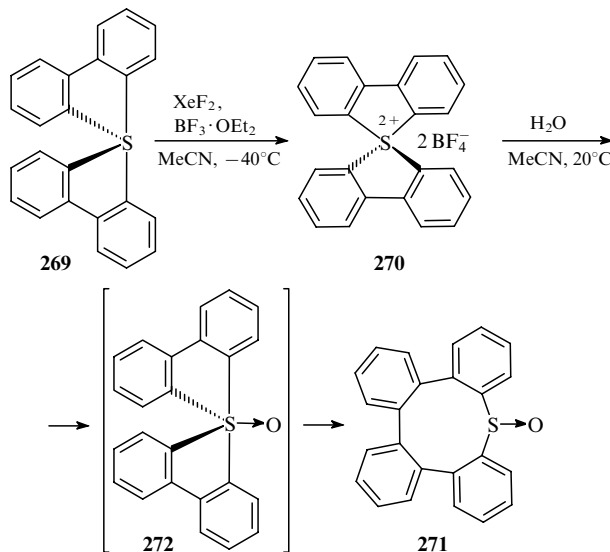


Взаимодействие тионилхлорида с  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  происходит с элиминированием  $\text{Xe}$  и образованием соли **268**.<sup>419</sup>



$\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ .

При взаимодействии бис(2,2'-бифенилил)- $\lambda^4$ -сульфана **269** с 1 экв.  $\text{XeF}_2$  в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  образуется бис(тетрафторборат) **270**, который взаимодействует с избытком воды или с разбавленным раствором щелочи, давая циклический сульфоксид **271** с количественным выходом.<sup>421</sup>



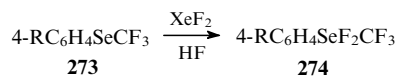
Образование сульфоксида **271** объясняют реакцией  $\text{C}-\text{C}$ -лигандного сочетания<sup>422</sup> в оксиде **272**.

Спектральными методами изучен  $\text{HXeSH}$  — первое соединение со связью  $\text{Xe}-\text{S}$ .<sup>423, 424</sup> Оно было генерировано при фотолизе  $\text{H}_2\text{S}$  в ксеноновой матрице при 7.5 К и представляет собой частный случай соединений с общей формулой  $\text{HXY}$ , где  $\text{X} = \text{Xe}, \text{Kr}$ , а  $\text{Y}$  — фрагмент с большим сродством к электрону ( $\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NC}$ ).<sup>425–428</sup>

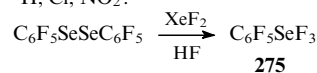
## 6. Взаимодействие селеноорганических соединений с $\text{XeF}_2$

Для селена переход в четырехкоординированное состояние осуществляется значительно легче, чем для серы. Арилтрифторметилселениды образуют с  $\text{XeF}_2$  более устойчивые фториды, чем соответствующие сульфиды. Так, соединения **273**

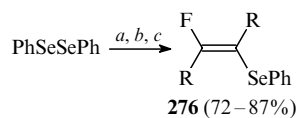
реагируют с  $\text{XeF}_2$  в присутствии HF, давая арилтрифторметилдифтор- $\lambda^4$ -селаны **274** с количественными выходами.<sup>429</sup> Бис(пентафторфенил)диселенид с  $\text{XeF}_2$  образует пентафторфенилтрифтор- $\lambda^4$ -селан (**275**).



$\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ .



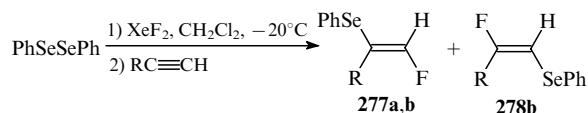
Предложен эффективный метод вицинального фторселенирования алкинов путем присоединения синтетических эквивалентов селанилфторида  $\text{RSeF}$ , которые генерируют *in situ* из  $\text{XeF}_2$  и диарил-, дибензил- или диалкилдиселенидов.<sup>430</sup> Направление реакции зависит от строения алкина и диселенида. Так, симметричные диалкилацетилены гладко реагируют с  $\text{XeF}_2$  и дифенилдиселенидом с образованием вицинальных (фторалкенил)фенилселенидов **276** с высокими выходами.<sup>430</sup>



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ ; a)  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ , 15 мин;

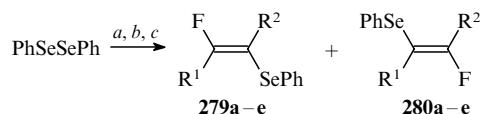
b)  $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ , 0.5 ч; c)  $20^\circ\text{C}$ , 1 ч.

Терминальные алкины не реагируют с  $\text{PhSeBr}$  и  $\text{AgF}$  (ультразвук);<sup>431</sup> фенилацетилен с  $\text{XeF}_2$  и дифенилдиселенидом образует аддукт **277a** с выходом 27%. Гекс-1-ин в этих условиях дает смесь *E*-изомеров аддуктов **277b** и **278b** в соотношении 3 : 1 (общий выход 31%).<sup>430</sup>



$\text{R} = \text{Ph}$  (a),  $\text{Bu}$  (b).

Взаимодействие несимметричных внутренних алкинов с  $\text{XeF}_2$  и  $(\text{PhSe})_2$  также приводит к продуктам вицинального фторселенирования **279a–e** и **280a–e** (общий выход 26–83%).<sup>430</sup>



$\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (a);  $\text{R}^1 = \text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$  (b);  $\text{R}^1 = \text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$  (c);

$\text{R}^1 = \text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Pr}^i$  (d);  $\text{R}^1 = \text{Bu}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$  (e);

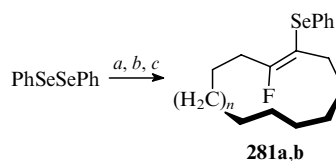
a)  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ , 15 мин;

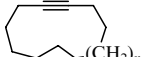
b)  $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ , 0.5–2 ч; c)  $20^\circ\text{C}$ , 1–2.5 ч.

В зависимости от природы заместителя в алкине образуются либо только соединения **279**, либо смесь селенидов **279**, **280**. Так, 1-фенилпропин и стерически затрудненный 2,2-диметил-окт-3-ин реагируют с  $\text{XeF}_2$  и  $(\text{PhSe})_2$  с образованием исключительно изомеров **279a,e**, гепт-2-ин и окт-3-ин дают смесь изомерных селенидов **279b,c** и **280b,c** в соотношении ~ 1 : 1, в случае 2-метилокт-3-ина существенно увеличивается количество изомера **279d**.<sup>430</sup>

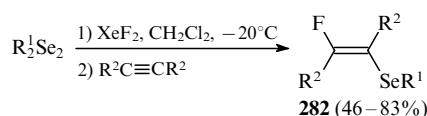
Можно было ожидать, что циклоалкины в реакциях с  $\text{XeF}_2$  и  $(\text{PhSe})_2$  будут вести себя аналогично. Однако оказалось, что только циклоундецин и циклододецин реагируют селективно, давая аддукты **281a,b** (выходы 68 и 80% соответ-

ственно), а циклооктин и циклодецин образуют смесь неидентифицированных продуктов.<sup>430</sup>



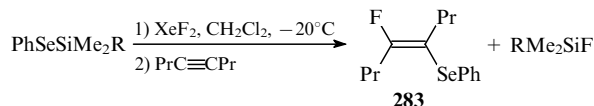
$n = 1$  (a), 2 (b); a)  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ , 15 мин; b) ,  $-20^\circ\text{C}$ , 1 ч; c)  $20^\circ\text{C}$ , 1 ч.

Изучены реакции с  $\text{XeF}_2$  и алкинами других диселенидов, в частности, функционально замещенных.<sup>432</sup> При этом были получены аддукты **282**.<sup>430, 432</sup>



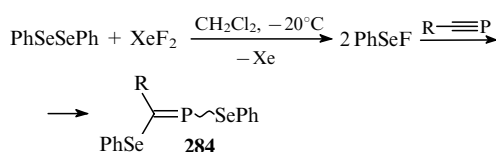
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bn}, \text{Bu}^t, 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2, (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}, (\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}, (\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$ .

Фенилселанилтриметилсилан и фенилселанил-трет-бутилдиметилсилан реагируют с 4-октином в аналогичных условиях с образованием аддуктов **283** (выходы 73 и 82% соответственно). Вопреки ожиданиям, алкины не реагируют с системой  $\text{PhSeNCO} - \text{XeF}_2$ .<sup>430</sup>



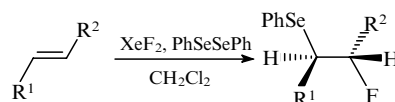
$\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t$ .

Изучена реакция фторфенилселенирования различных фосфоалкинов, приводящая к аддуктам **284**.<sup>433</sup>

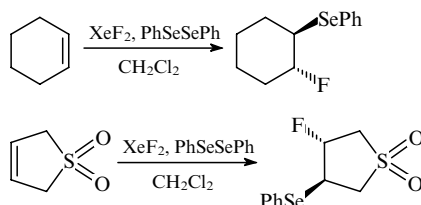


$\text{R} = \text{Bu}^t$ , адамантил.

Алкены также реагируют с  $\text{XeF}_2$  и  $(\text{PhSe})_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  с образованием легко гидролизующихся вицинальных фенилселанилфторалканов. Выходы продуктов зависят от условий проведения реакции. При повышении температуры выход резко уменьшается.<sup>434</sup>



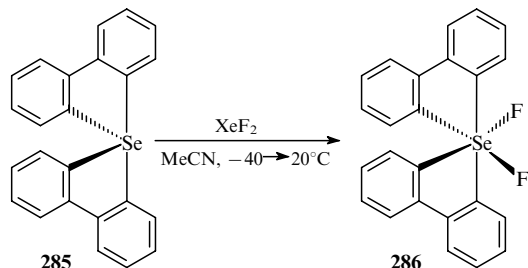
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Bu}, \text{CH}_2\text{CN}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{SO}_2\text{Ph}$ .



Образующийся *in situ*  $\text{PhSeF}$  более реакционноспособен, чем  $\text{PhSeCl}$  или  $\text{PhSeBr}$ ; он способен реагировать даже с электронодефицитными алкенами и 2,5-дигидротиофен-1,1-

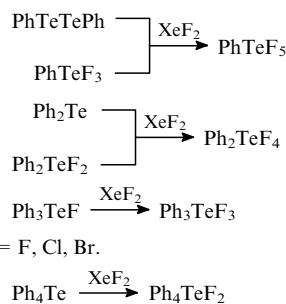
диоксидом. Поскольку связь Se—F более полярна, чем связи Se—Cl и Se—Br, фрагмент PhSe в PhSeF несет больший положительный заряд, чем в PhSeBr и PhSeCl, и, следовательно, является более электрофильным. Косвенно это подтверждают спектральные данные.<sup>434</sup>

Бис(2,2'-бифенилен)-λ<sup>4</sup>-селан (**285**) реагирует с XeF<sub>2</sub> в ацетонитриле при –40°C с образованием бис(2,2'-бифенилен)дифтор-λ<sup>6</sup>-селана (**286**) с выходом 54%.<sup>435</sup>

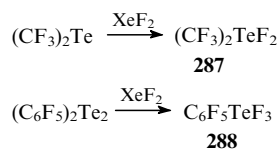


#### д. Взаимодействие теллуруорганических соединений с XeF<sub>2</sub>

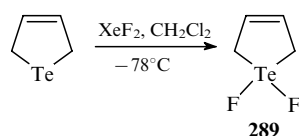
Теллуруорганические соединения гладко реагируют с XeF<sub>2</sub> с образованием производных Te(IV) и Te(VI). С помощью XeF<sub>2</sub> удалось синтезировать большое количество арилтеллуру(VI)фторидов, исходя из диарилтеллуридов или производных Te(IV).<sup>389, 436</sup>



Бис(трифторметил)теллуридифторид **287** синтезирован фторированием бис(трифторметил)теллурида XeF<sub>2</sub> в смеси ацетонитрил–фреон-11.<sup>437</sup> Бис(пентафторфенил)дителлурид реагирует с XeF<sub>2</sub>, давая пентафторфенилтеллуруттрифторид (**288**) с расщеплением связи Te—Te и окислением Te(II) до Te(IV).<sup>429</sup>



Окислительное фторирование дифторидом ксенона 2,5-дигидротеллурофена приводит к 2,5-дигидротеллурофен-1,1-дифториду (**289**).<sup>438</sup>

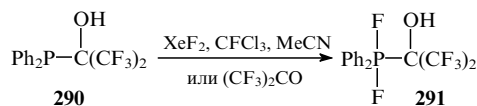


Следует отметить неудачную попытку фторотеллурирования окт-4-ина и циклогексена с помощью систем Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>–XeF<sub>2</sub> или PhTeSiMe<sub>3</sub>–XeF<sub>2</sub>.<sup>430</sup>

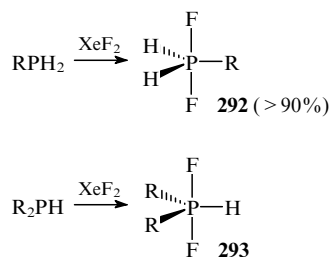
### 3. Взаимодействие XeF<sub>2</sub> с элементоорганическими соединениями V группы

#### а. Взаимодействие фосфорорганических соединений с XeF<sub>2</sub>

Дифторид ксенона гладко окисляет в производных фосфора фосфор(III) до фосфора(V). При этом другие функциональные группы, находящиеся в молекуле, как правило не затрагиваются. Так, при окислении (1-гидроксигексафтор-изопропил)дифенилфосфина (**290**) получается производное пятивалентного фосфора **291**.<sup>439</sup>

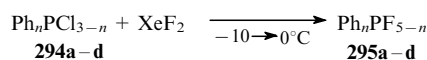


Высокая селективность наблюдается и при окислении соединений со связью P—H. Так, при взаимодействии первичных и вторичных фосфинов с XeF<sub>2</sub> с высокими выходами получены соответствующие дифториды **292**, **293**.<sup>347, 440</sup>



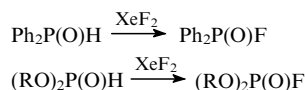
R = Ph, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN.

При проведении реакции с арилхлорфосфинами **294** одновременно с замещением атома хлора на фтор происходит окислительное фторирование. Трифенилфосфин (**294d**) количественно превращается в трифенилдифторфосфоран **295d**,<sup>347</sup> а хлорсодержащие фосфины **294a–c** реагируют с XeF<sub>2</sub> с образованием фторзамещенных фосфоранов **295a–c** с количественными выходами. Промежуточное образование фторхлорфосфоранов зафиксировано не было.<sup>353</sup>

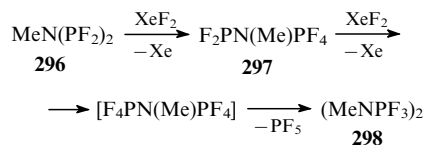


n = 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d).

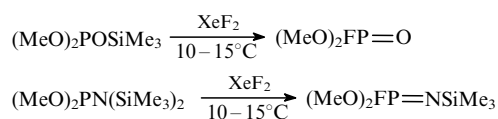
Фторирование соединений четырехкоординированного фосфора, содержащих P—H-связи, приводит к фторангидридам.<sup>441</sup>



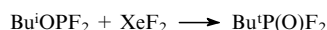
Окисление органических производных фосфора(III), имеющих связи P—N, P—S или P—O, осложняется из-за легкого элиминирования PF<sub>5</sub>. При этом образуются соединения с фрагментом P=X (X = N, O, S). Например, при фторировании бис(дифторфосфино)метиламина (**296**) с помощью XeF<sub>2</sub> образуется дифторфосфино(тетрафторфосфоранил)метиламин (**297**), который димеризуется в процессе реакции, давая соединение **298**.<sup>442</sup>



Силиловые эфиры и силилзамещенные амиды кислот трехвалентного фосфора окисляются  $\text{XeF}_2$  до диалкилфторфосфатов или диалкилфторфосфазенов соответственно.<sup>441</sup>



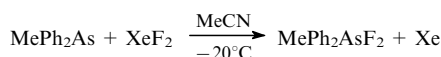
Необычная реакция происходит при взаимодействии *изо*-бутилдифторфосфита с каталитическими количествами  $\text{XeF}_2$ . В данном случае в качестве основного продукта с выходом 50% был выделен дифторангидрид *трет*-бутилфосфоновой кислоты.<sup>441, 443</sup>



По мнению авторов<sup>441</sup>, реакция протекает через образование алкокситетрафенилфосфорана, который диспропорционирует с образованием изобутильного катиона.<sup>443</sup> Последний после изомеризации реагирует с исходным фосфитом, давая продукт реакции.

#### б. Взаимодействие органических производных мышьяка с $\text{XeF}_2$

Реакции  $\text{XeF}_2$  с органическими производными мышьяка изучены на единственном примере.<sup>351</sup>

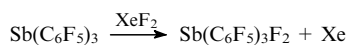


Надо полагать, что и в других случаях поведение соединений As(III) при взаимодействии с  $\text{XeF}_2$  не будет отличаться от поведения производных P(III).

#### в. Взаимодействие органических соединений сурьмы с $\text{XeF}_2$

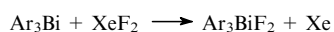
Реакции  $\text{XeF}_2$  с производными сурьмы к настоящему моменту также изучены недостаточно.

Дифторид ксенона фторирует ароматические производные трехвалентной сурьмы с количественным выходом в мягких условиях. Из дифенилфторстибина (или дифенилтрифторацетоксистибина) и трифенилстибина получены соответственно дифенилтрифторсурьма и трифенилдифторсурьма.<sup>444</sup> Трис(пентафторфенил)стибин дает с  $\text{XeF}_2$  трис(пентафторфенил)дифторсурьму.<sup>262</sup>



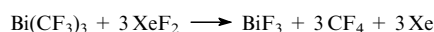
#### г. Взаимодействие висмуторганических соединений с $\text{XeF}_2$

Окислительное фторирование трифенилвисмута с помощью  $\text{XeF}_2$  является наиболее удобным и доступным способом получения тризамещенного висмутдифторида,<sup>445</sup> который представляет интерес в качестве фторирующего агента.<sup>446, 447</sup>



$\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$ .

Однако в случае трис(трифторметил)висмута даже при  $-60^\circ\text{C}$  получаются трифторид висмута,  $\text{CF}_4$  и  $\text{Xe}$ , образование которых объясняется либо трифторметилированием интермедиата  $\text{XeF}^+$ , либо распадом соединения пентавалентного висмута.<sup>445</sup>



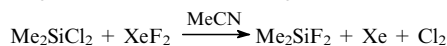
Изучены реакции  $\text{XeF}_2$  или  $\text{XeF}^+\text{MF}_6^-$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Ta}$ ) с трис(пентафторфенил)висмутом.<sup>448</sup> В обоих случаях из реакционной смеси был выделен  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BiF}_2$  со следовыми количествами пентафторбензола, что является косвенным доказательством образования соединений ксенона, таких как  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  или  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+\text{MF}_6^-$ .<sup>262</sup>

### 4. Взаимодействие $\text{XeF}_2$ с элементоорганическими соединениями IV группы

#### а. Взаимодействие кремнийорганических соединений с $\text{XeF}_2$

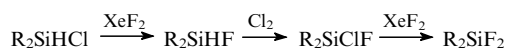
Реакции кремнийорганических соединений с  $\text{XeF}_2$  исследованы для соединений, содержащих связи Si—Cl, Si—H, Si—C, Si—O, Si—S, Si—N.

Взаимодействие  $\text{XeF}_2$  с хлорсиланами происходит в течение нескольких минут. Однако выход фторсиланов зависит от числа замещаемых атомов хлора в исходной молекуле. Моно- и дихлорсиланы легко фторируются с образованием фтор- и дифторсиланов.<sup>440</sup>



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ .

В том случае, когда молекула содержит атом водорода, дифторсиланы получают с удовлетворительными выходами. Предполагают<sup>440</sup> ступенчатый механизм реакции с первоначальным фторированием связи Si—H.

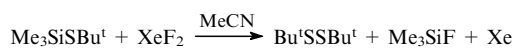


$\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ .

Триарилхлорсиланы образуют продукты более глубоких превращений.<sup>440</sup>

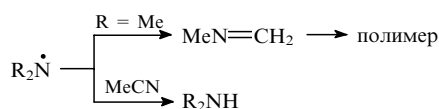
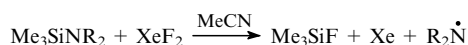
Реакция аллилдиметилхлорсилана с  $\text{XeF}_2$  протекает с расщеплением связи Si—C и приводит к диметилдифторсилану с количественным выходом.<sup>440</sup>

Соединения, содержащие алкоксильные группы у атома кремния, реагируют с  $\text{XeF}_2$  очень медленно (4–5 дней).<sup>399</sup> В то же время реакция  $\text{XeF}_2$  с *трет*-бутилтиотриметилсиланом в ацетонитриле протекает легко и приводит к ди-*трет*-бутилдисульфиду и триметилфторсилану с высоким выходом.<sup>347</sup>

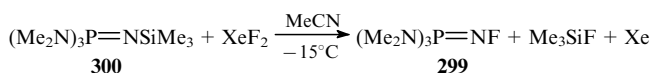


В качестве побочных продуктов образуются  $\text{Bu}^t\text{SSSBu}^t$  и  $\text{Bu}^t\text{SH}$ . В отсутствие растворителя реакция протекает с образованием смеси продуктов.<sup>347</sup>

С азотсодержащими силанами  $\text{XeF}_2$  реагирует с расщеплением Si—N-связей, что приводит к образованию триметилфторсилана с выходом  $>90\%$ . Полагают, что реакция идет по радикальному механизму. Было высказано предположение об образовании интермедиатов типа  $\text{FXeNR}_2$  (см.<sup>423</sup>) и  $\text{FXeSR}$  (см.<sup>318–321</sup>).

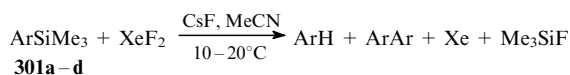


Способность  $\text{XeF}_2$  гладко расщеплять связи  $\text{Si}-\text{N}$  в полифункциональных соединениях была использована при синтезе гексаметилтриамидо-*N*-фторфосфазена (**299**) из гексаметилтриамидо-*N*-триметилсиллфосфазена (**300**).<sup>449</sup>



Попытка синтеза соединения со связью  $\text{Xe}-\text{N}$  взаимодействием  $\text{XeF}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$  не увенчалась успехом. Продуктами этой реакции оказались  $\text{Xe}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiF}$  и  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{NH}$ .<sup>347</sup>

Установлено, что пентафторфенилтриметилсилан (**301a**) не реагирует с  $\text{XeF}_2$  в ацетонитриле при  $20^\circ\text{C}$ . Однако прибавление к реакционной смеси каталитического количества безводного  $\text{CsF}$  приводит к образованию пентафторбензола и декафтордифенила с выходами 58 и 11% соответственно. В ацетонитриле реакция заканчивается через 15–20 мин, но в  $\text{CFCl}_3$  или  $\text{SO}_2\text{FCl}$  пентафторфенилтриметилсилан (**301a**) с  $\text{XeF}_2$  не реагирует даже в присутствии  $\text{CsF}$ , по-видимому, из-за низкой растворимости последнего.<sup>450–452</sup>



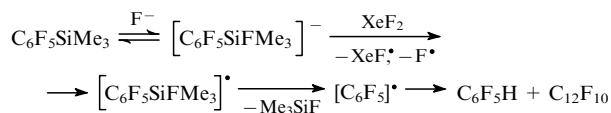
$\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5$  (**a**),  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{F}_4$  (**b**),  $4\text{-C}_5\text{F}_4\text{N}$  (**c**),  $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (**d**).

Так же взаимодействуют арилсиланы **301a,b** с  $\text{XeF}_2$  в присутствии безводных  $\text{KF}$  и  $\text{RbF}$ .<sup>450</sup>

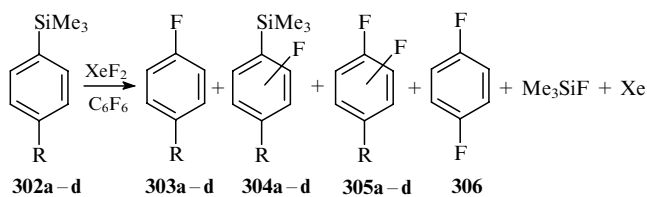
Тетрафтор-4-пиридилтриметилсилан (**301c**) с  $\text{XeF}_2$  без катализатора реагирует очень медленно, а в присутствии  $\text{CsF}$  — в течение нескольких минут.<sup>450</sup>

В отличие от фторированных арилсиланов, их углеводородные аналоги (фенил-, 4-толилтриметилсилан, тетрафенилсилан) в реакцию с  $\text{XeF}_2$  и  $\text{CsF}$  не вступают даже при нагревании при  $40-60^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов.<sup>451</sup> Наличие электроакцепторной группы  $\text{CF}_3$  в (4-трифторметилфенил)триметилсилане (**301d**) повышает его реакционную способность по сравнению с фенилтриметилсиланом. Он реагирует с  $\text{XeF}_2$ , образуя бензотрифторид и 4,4'-бис(трифторметил)бифенил, хотя конверсия невелика.<sup>450</sup>

Методом ХПЯ  $^{19}\text{F}$  установлен<sup>450</sup> радикальный механизм расщепления связи  $\text{Si}-\text{C}$ . Данную реакцию, вероятно, можно использовать как удобный метод генерирования полифторарильных и полифторгетарильных радикалов в мягких условиях. Химические реакции, происходящие в системе арил-силан- $\text{XeF}_2$ - $\text{CsF}$ , в совокупности с данными ХПЯ позволяют предложить наиболее вероятный механизм реакции.

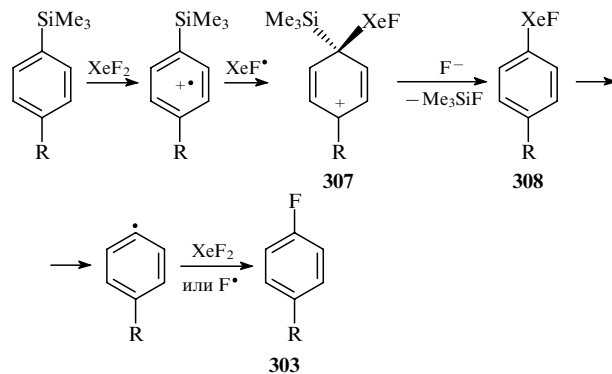


Для реакции арилтриметилсиланов **302a-d** с  $\text{XeF}_2$  также был предложен радикальный механизм.<sup>453</sup> Показано, что соединения **302a-d** реагируют с двумя эквивалентами  $\text{XeF}_2$  с образованием *para*-фторпроизводных **303**. Кроме того, наблюдается образование изомерных монофторарилсиланов **304**, дифторидов **305** и 1,4-дифторбензола (**306**), как и при взаимодействии с хорошо известным радикальным фторирующим реагентом — ацетилгипофторитом.<sup>453</sup>



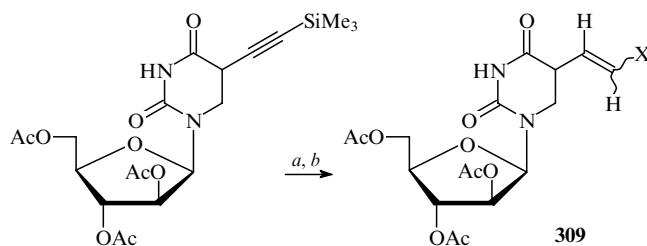
Соедине- ния <b>302</b>	R	Выход, %			
		<b>303</b>	<b>304</b>	<b>305</b>	<b>306</b>
<b>a</b>	H	65	0	0	35
<b>b</b>	Bu <sup>t</sup>	86	8	6	0
<b>c</b>	OMe	61	39	0	0
<b>d</b>	Cl	82	12	6	0

Реакция протекает, вероятно, через образование катионного интермедиата **307**, стабилизированного не только  $\beta$ -эффектом силильного заместителя, но и взаимодействием катионного центра с несвязывающей молекулярной орбиталью гипервалентного ксенона.<sup>453</sup>



Последующая реакция с фторид-анионом приводит к интермедиату **308** (см. раздел VI), из которого получают арилфториды **303a-d**.

Дифторид ксенона является удобным реагентом для превращения винилсиланов в винилгалогениды. Эта реакция была использована, например, в синтезе 5-(2-галогенвинильных) производных пиримидиннуклеозидов **309**.<sup>454</sup>



$\text{X} = \text{SiMe}_3, \text{I}, \text{Br}, \text{Cl};$

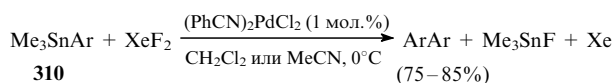
a)  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ , ,  $\text{AcOEt}$ ; b)  $\text{XeF}_2$ ,

$\text{MX}$  ( $\text{MX} = \text{LiCl}, \text{LiBr}, \text{NaI}$ ),  $\text{PhH}$ .

## 6. Взаимодействие оловоорганических соединений с $\text{XeF}_2$

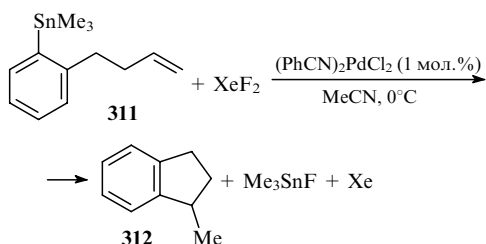
Арилтриметилстаннылы реагируют с  $\text{XeF}_2$  с расщеплением связи  $\text{C}-\text{Sn}$  и могут быть использованы для генерирования арильных радикалов. Так, фенилтриметилстанныл достаточно медленно реагирует с  $\text{XeF}_2$ : конверсия исходного соединения за 12 ч достигает лишь 80%. В присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в качестве катализатора процесс заметно ускоряется, но при этом образуется сложная смесь продуктов.<sup>455</sup>

Более избирательно  $\text{XeF}_2$  реагирует с арилтриметилстанными в присутствии каталитических количеств бензонитрильного палладиевого комплекса. Так, из арилтриметилстанный **310** образуются биарилы с хорошими выходами; примесь побочных продуктов (бензол, хлорбензол) не превышает 1–2%.<sup>455</sup>

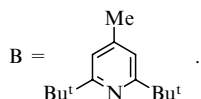
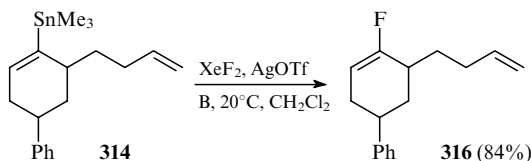
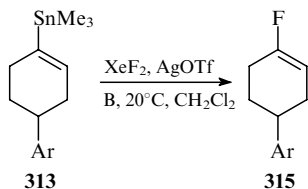


Ar = Ph, 1-нафтил.

Если в молекуле присутствует функциональная группа, способная реагировать с образующимся радикалом, могут протекать каскадные реакции. Так, взаимодействие 2-триметилстанил(бут-3-енил)бензола (**311**) с  $\text{XeF}_2$  в присутствии комплекса Pd приводит к 1-метилиндану (**312**) с удовлетворительным выходом. В этом случае реакция гомосочетания не идет.<sup>455</sup>

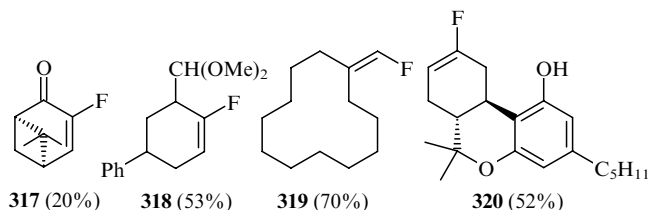


Оловоорганические соединения могут быть использованы для получения фторорганических производных.<sup>456–462</sup> Так, реакция винилстанный **313**, **314** с  $\text{XeF}_2$  в присутствии трифлата серебра (соотношение ~1:1.5) и каталитического количества 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилпиридина в хлористом метиле приводит к винилфторидам **315**, **316**.



Следует отметить, что в отличие от соединения **311**, станный **314** не циклизуется.<sup>463</sup>

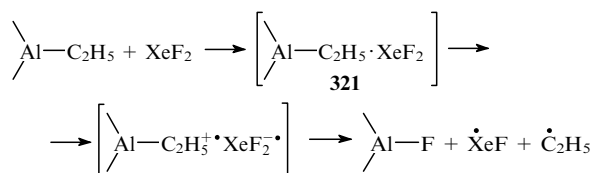
Многие функциональные группы в молекуле винилстанный не препятствуют этой реакции. Так, этим методом были синтезированы винилфториды **317–320**.<sup>460–462</sup>



## 5. Взаимодействие $\text{XeF}_2$ с алюминийорганическими соединениями

Окисление алюминийорганических соединений (АОС)  $\text{XeF}_2$  — экзотермическая реакция. Контакт даже малых количеств реагентов без растворителя приводит к взрыву. При окислении в растворах (наиболее подходящим оказался толуол) наблюдается хемиллюминесценция,<sup>261</sup> аналогично тому, как это происходит при окислении АОС кислородом.<sup>464</sup> Было установлено, что реакция идет исключительно по связи C–Al или H–Al. При взаимодействии  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $(\text{EtO})_2\text{AlEt}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  и  $\text{Bu}_2\text{AlH}$  с  $\text{XeF}_2$  получены  $\text{Et}_2\text{AlF}$ ,  $(\text{EtO})_2\text{AlF}$ ,  $\text{EtAlClF}$  и  $\text{Bu}_2\text{AlF}$  (выходы 95, 97, 80 и 79% соответственно). Кроме указанных продуктов в каждом случае образуются Xe,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , а в виде примесей —  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Соотношение  $\text{АОС}:\text{XeF}_2 = 2:1$  обеспечивает возможность взаимодействия  $\text{XeF}_2$  с наиболее реакционноспособным заместителем (H, Alk, Cl), связанным с Al. Реакционная способность заместителей уменьшается в ряду  $\text{H} > \text{Alk} > \text{Cl}$ .<sup>465</sup>

На примере модельного соединения  $(\text{EtO})_2\text{AlEt}$ , содержащего только одну неокисленную связь Al–C, был изучен механизм реакции АОС с  $\text{XeF}_2$  в толуоле.<sup>465, 466</sup> Редокс-процесс, вероятно, начинается с образования промежуточного комплекса **321**, в котором осуществляется перенос электрона от АОС к электрофильному  $\text{XeF}_2$ .<sup>467</sup> Активные интермедиаты — радикалы  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  — превращаются по трем основным направлениям: реагируют между собой с образованием этана, этилена и бутана; атакуют толуол по боковой цепи, давая дибензил, и по ароматическому кольцу с образованием этил-, диэтилтолуолов и битолилов. Хемиллюминесценция возникает в результате возбуждения и излучения радикалов  $\cdot\text{XeF}$  — продуктов взаимодействия поляризованных этильных радикалов с  $\text{XeF}_2$ .<sup>466, 467</sup>

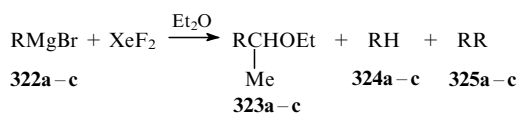


Изучено влияние активаторов свечения — 9,10-дибромантрацена, пирена, *n*-терфенила и комплекса  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2 \cdot (\text{АОС})_n]$  (*bipy* — 2,2'-бипиридил) — на хемиллюминесценцию реакции  $(\text{EtO})_2\text{AlEt}$  с  $\text{XeF}_2$  в растворе.<sup>468</sup> Показано, что усиление свечения происходит в результате участия активатора в процессе окисления – восстановления.<sup>468</sup>

## 6. Взаимодействие $\text{XeF}_2$ с элементоорганическими соединениями II группы

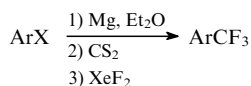
### а. Взаимодействие магнийорганических соединений с $\text{XeF}_2$


Направление реакции реагентов Гриньяра **322a–c** с  $\text{XeF}_2$  в диэтиловом эфире при 20°C зависит от строения субстрата. Так, децилмагнибромид с  $\text{XeF}_2$  дает 2-этоксидекан (**323a**), декан (**324a**) и эйкозан (**325a**) с общим выходом 98%. В случае бензилмагнибромид общий выход трех основных продуктов **323b–325b** составляет 80%; среди побочных продуктов обнаружен бензилбромид. Состав реакционной смеси становится еще более сложным при взаимодействии фенилмагнибромид с  $\text{XeF}_2$ . В этом случае основные вещества **323c–325c** образуются с общим выходом 70% (среди побочных продуктов обнаружены бромбензол и бромбифенил, моно- и дибромацетофеноны и др.).<sup>469</sup>



R = n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (a), Bn (b), Ph (c).

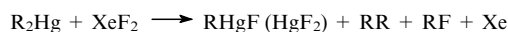
Предложен<sup>470, 471</sup> метод введения в молекулу ароматического соединения трифторметильной группы, заключающийся в превращении арилгалогенидов (предпочтительно бромидов) в соответствующие реагенты Гриньяра, с последующим взаимодействием с сероуглеродом и XeF<sub>2</sub>.



Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, ; X = Cl, Br.

### б. Взаимодействие ртутьорганических соединений с XeF<sub>2</sub>

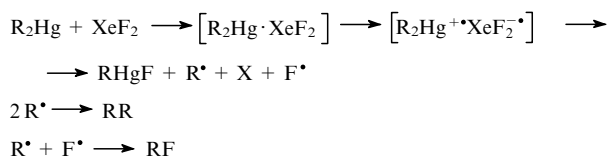
При реакции XeF<sub>2</sub> с производными ртути R<sub>2</sub>Hg связь C—Hg расщепляется с образованием смеси различных продуктов, таких как RHgF (или смесь RHgF + HgF<sub>2</sub>), RF, RR и др.<sup>260, 472</sup>



R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Bn, 4-EtO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, PhC≡C.

Реакцию проводят в атмосфере аргона, иначе получаются кислородсодержащие соединения. В случае ди(фенилэтил)ртути PhC≡CF неустойчив, и поэтому не был обнаружен в реакционной смеси. Однако образование этого соединения было косвенно доказано обработкой реакционной смеси после полного выделения ксенона тетраэтиламмонийбромидом, в результате чего получен PhC≡CBr с выходом 43%.<sup>472</sup>

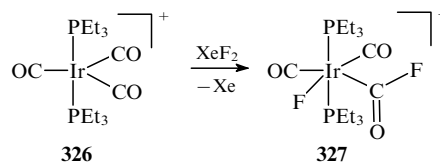
О легкости протекания реакции судят по температуре, при которой начинает выделяться ксенон. На основании этих данных получили ряд уменьшения реакционной способности R<sub>2</sub>Hg в зависимости от R: PhCH<sub>2</sub> > p-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > PhC≡C > p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> > p-EtO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Таким образом, XeF<sub>2</sub> является акцептором, а R<sub>2</sub>Hg — донором электрона. По-видимому, процесс является радикальным с первоначальным переносом электрона от R<sub>2</sub>Hg к XeF<sub>2</sub>. Отсутствие в реакционной смеси продуктов фторирования R<sub>2</sub>Hg показывает, что XeF<sub>2</sub> легче расщепляет связь C—Hg, чем связи C—N или C—C.<sup>260, 472</sup>



Следует отметить, что XeF<sub>2</sub> легко реагирует и с дигалогенидами ртути, образуя с количественным выходом дифторид ртути. Легче всего эта реакция идет с HgI<sub>2</sub>.<sup>472</sup>

### 7. Взаимодействие других металлоорганических соединений с XeF<sub>2</sub>

Многие металлы, например иридий,<sup>473</sup> реагируют с XeF<sub>2</sub>, образуя фториды металлов. Высокий окислительный потенциал XeF<sub>2</sub> позволяет окислять и карбонильные комплексы некоторых металлов. Так, катионный комплекс трикарбонилбис(триэтилфосфин)иридия(I) **326** реагирует с XeF<sub>2</sub>, образуя комплекс **327**.<sup>474</sup>



Данный подход может быть использован для получения фторкарбонильных комплексов других металлов.

Исследовано взаимодействие [M<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] (M = Mn, Re) с Xe(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> при –78°C в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,<sup>475</sup> [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>],<sup>476</sup> [Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>],<sup>421, 477, 478</sup> [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>479</sup> с XeF<sub>2</sub> в присутствии HF.

## IX. Другие реакции

Показано, что фторирование полиэтилена действием XeF<sub>2</sub> в жидких средах протекает по радикальному механизму.<sup>480</sup> Окисление метана XeF<sub>2</sub> в водных средах при 10–25°C дает смесь MeOH (8%), MeF (2%) и CO<sub>2</sub> (50%).<sup>481</sup> Изучено взаимодействие CF<sub>3</sub>COOXeF и (CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Xe с адмантаном и его 1-галогензамещенными (Cl, Br), приводящее к смеси изомерных трифторацетоксиадмантанов.<sup>482</sup> В последние годы появились работы, связанные с использованием нового реагента — I<sub>2</sub>—XeF<sub>2</sub>.<sup>483</sup> Его применение позволяет превращать терминальные олефины в геминальные дифториды.<sup>484–486</sup> Обсуждается предполагаемый механизм реакции.<sup>486</sup>

В химии фуллеренов, бурно развивающейся в последние годы, сформировалось самостоятельное направление, связанное с их фторированием.<sup>487</sup> Показано, что фториды благородных газов, в частности дифторид ксенона, могут с успехом использоваться для фторирования фуллеренов.<sup>487–489</sup>

\* \* \*

Представленные в обзоре данные убедительно демонстрируют, что химия ксенона активно развивается, а XeF<sub>2</sub> применяют для решения разнообразных синтетических задач. Рассмотренные в обзоре реагенты на основе производных ксенона в ряде случаев имеют явные преимущества и могут служить альтернативой хорошо известным классическим реагентам.

## Литература

1. N.Bartlett. *Proc. Chem. Soc.*, 218 (1962)
2. B.Zemva, R.Hagiwara, W.J.Casteel, K.Lutar, A.Jesih, N.Bartlett. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4846 (1990)
3. D.Schröder, J.N.Harvey, M.Arschi, H.Schwarz. *J. Phys. Chem.*, **108**, 8446 (1998)
4. D.R.Brown, M.J.Clegg, A.J.Downs, R.C.Fowler, A.R.Minihan, J.R.Norris, L.Stein. *Inorg. Chem.*, **31**, 5041 (1992)
5. L.Stein, W.W.Henderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2856 (1980)
6. R.Cipollini, F.Grandinetti. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 773 (1995)
7. M.Attina, F.Bernardi, F.Cacace, I.Rossi. *Chem. Eur. J.*, **5**, 1186 (1999)
8. R.Hoppe, W.Dähne, H.Mattauch, K.-M.Rödder. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1**, 599 (1962)
9. H.H.Claassen, H.Selig, J.G.Malm. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3593 (1962)
10. K.Lutar, A.Smalc, B.Zemva, S.A.Kinckad. *Inorg. Synth.*, **29**, 4 (1992)
11. R.D.LeBlond, D.D.DesMarteau. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 555 (1974)
12. C.T.Goetschel, K.R.Loos. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3018 (1972)
13. L.J.Turbini, R.E.Aikman, R.J.Lagow. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5833 (1979)
14. А.В.Елецкий, С.Н.Спирин, Е.В.Степанов, Б.Б.Чайванов. *Экспериментальное и теоретическое исследование процессов взаимодействия атомарного фтора с кристаллическим ксеноном*. Препринт ИАЭ. № 3836/13. Москва, 1983

15. J.H.Holloway. *J. Fluorine Chem.*, **33**, 149 (1986)
16. J.H.Holloway. *Chem. Br.*, **23**, 658 (1987)
17. N.Bartlett. *The Chemistry of the Noble Gases*. Elsevier, Amsterdam, 1971
18. D.T.Hawkins, W.E.Falconer, N.Bartlett. *Noble Gas Compounds. A Bibliography: 1962–1976*. Plenum, New York, 1978
19. P.Laszlo, G.J.Schrobilgen. *Angew. Chem.*, **100**, 495 (1988)
20. В.В.Бардин, Ю.Л.Ягупольский. В кн. *Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе*. (Под ред. Л.С.Германа, С.М.Земскова). Наука, Новосибирск, 1987. С. 63
21. J.H.Holloway. *Noble Gas Chemistry*. Methuen, London, 1968
22. А.Б.Нейдинг, В.Б.Соколов. *Успехи химии*, **43**, 2146 (1974)
23. *Fluorine Chemistry at the Millenium: Fascinated by Fluorine*. (Ed. R.E.Banks). Elsevier, Amsterdam, 2000
24. O.Bostrup. *Dan. Kemi*, **76**, 35 (1995)
25. M.R.C.Gerstenberger, A.Haas. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 647 (1981)
26. G.Resnati. *Tetrahedron*, **49**, 9385 (1993)
27. *Synthetic Fluorine Chemistry*. (Eds G.A.Olah, R.D.Chambers, G.K.Surya Prakash). Wiley, New York, 1992
28. *Chemistry of Organic Fluorine Compounds. ACS Monograph. Ser., Vol. 187*. (Eds M.Hudlicky, A.E.Pavlat). American Chemical Society, Washington, 1995
29. В.А.Легасов, В.Н.Прусаков, Б.Б.Чайванов. *Реакции окислительного фторирования дифторида ксенона*. Препринт ИАЭ. № 2185. Москва, 1972
30. R.Filler. *Isr. J. Chem.*, **17**, 71 (1978)
31. M.Zupan. In *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D: The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides, and Azides. Pts 1, 2*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1983. P. 657
32. J.A.Wilkinson. *Chem. Rev.*, **92**, 505 (1992)
33. M.A.Tius. *Tetrahedron*, **51**, 6605 (1995)
34. В.В.Жданкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1849 (1993)
35. V.K.Brel, N.S.Zefirov. In *Chemistry of Hypervalent Compounds*. (Ed. Kin-ya Akiba). Wiley-VCH, New York, 1999. P. 389
36. F.Sladky. *Allg. Prakt. Chem.*, **22**, 213 (1971)
37. T.Cleveland, C.R.Landis. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6020 (1996)
38. В.А.Легасов, А.С.Маринин. *Журн. неорг. химии*, **27**, 2408 (1972)
39. W.W.Dukat, J.H.Holloway, E.G.Hope, P.J.Townson, R.L.Powell. *J. Fluorine Chem.*, **62**, 293 (1993)
40. C.L.Chernick, J.G.Malm. *Inorg. Synth.*, **8**, 258 (1966)
41. W.E.Falconer, W.A.Sunder. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1380 (1967)
42. J.G.Malm, E.H.Appelman. *At. Energy Rev.*, **7**, 3 (1969)
43. F.Schreiner, G.N.McDonald, C.L.Chernick. *J. Phys. Chem.*, **72**, 1162 (1968)
44. J.L.Weeks, C.L.Chernick, M.S.Matheson. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4612 (1962)
45. L.V.Streng, A.G.Streng. *Inorg. Chem.*, **4**, 1370 (1965)
46. S.M.Williamson. *Inorg. Synth.*, **11**, 147 (1968)
47. J.H.Holloway. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22 (1966)
48. M.-Sh.Liao, Q.-E.Zhang. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10647 (1998)
49. В.Н.Митькин, С.В.Земсков. *Изв. АН СССР. Сер. неорг. материалы*, **17**, 1897 (1981)
50. J.B.Nielsen, S.A.Kinckad, J.D.Purson, P.G.Eller. *Inorg. Chem.*, **29**, 1779 (1990)
51. H.Dang, L.Huag, Q.Xu, R.Yang, B.Zhang, D.Wang, Z.Lu. *Wuji Huaxue Xuebao*, **12**, 18 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 24976 (1996)
52. А.В.Елецкий, В.А.Легасов, С.Н.Спирин, Е.В.Степанов, Б.Б.Чайванов. *Докл. АН СССР*, **280**, 909 (1985)
53. D.R.MacKenzie, R.H.Wiswall. In *Noble Gas Compounds*. University of Chicago Press, Chicago; London, 1963. P. 81.
54. A.D.Kirshenbaum, L.V.Streng, A.G.Sreng, A.V.Grosse. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 360 (1963)
55. J.H.Holloway. *Educ. Chem.*, **10**, 140 (1973)
56. C.R.Bieler, K.C.Janda. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2033 (1990)
57. K.Seppelt. *Angew. Chem.*, **91**, 199 (1979)
58. A.Filippi, A.Troiani, M.Speranza. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9344 (1997)
59. E.H.Appelman. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1900 (1968)
60. A.Schneer-Ergey, K.Kozmutza. *Magy. Kem. Foly.*, **78**, 486 (1972)
61. I.Feher, M.Semptey. *Magy. Kem. Foly.*, **76**, 141 (1970)
62. А.А.Гончаров, Ю.Н.Козлов, А.П.Пурмаль. *Журн. физ. химии*, **52**, 2870 (1978)
63. А.А.Гончаров, Ю.Н.Козлов. *Журн. физ. химии*, **52**, 945 (1978)
64. А.А.Гончаров, Ю.Н.Козлов, А.П.Пурмаль. *Журн. физ. химии*, **55**, 1633 (1981)
65. D.F.Smith. *Science*, **140**, 899 (1963)
66. K.O.Christe, W.W.Wilson. *Inorg. Chem.*, **27**, 2714 (1988)
67. C.L.Chernick, H.H.Claassen, J.G.Malm, P.L.Plurien. In *Noble Gas Compounds*. University of Chicago Press, Chicago; London, 1963. P. 287
68. K.Seppelt, H.H.Rupp. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **409**, 331 (1974)
69. W.W.Wilson, K.O.Christe. *Inorg. Chem.*, **26**, 916 (1987)
70. K.O.Christe, W.W.Wilson. *Inorg. Chem.*, **27**, 1296 (1988)
71. K.O.Christe, W.W.Wilson. *Inorg. Chem.*, **27**, 3763 (1988)
72. H.P.A.Mercier, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **32**, 145 (1993)
73. J.B.Nielsen, S.A.Kinckad, P.G.Eller. *Inorg. Chem.*, **29**, 3621 (1990)
74. H.Selig. *Inorg. Chem.*, **5**, 183 (1966)
75. G.J.Moody, H.Selig. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 319 (1966)
76. G.J.Schrobilgen, D.Martin-Rovet, P.Charpin, M.Lance. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 894 (1980)
77. J.H.Holloway, V.Kaucič, D.Martin-Rovet, D.R.Russell, G.J.Schrobilgen, H.Selig. *Inorg. Chem.*, **24**, 678 (1985)
78. K.O.Christe, D.A.Dixon, J.C.P.Sanders, G.J.Schrobilgen, S.Tsai, W.W.Wilson. *Inorg. Chem.*, **34**, 1868 (1995)
79. K.O.Christe, E.C.Curtis, D.A.Dixon, H.P.Mercier, J.C.P.Sanders, G.J.Schrobilgen. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3351 (1991)
80. A.Ellern, K.Seppelt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1586 (1995)
81. J.Foropoulos Jr., D.D.DesMarteau. *Inorg. Chem.*, **21**, 2503 (1982)
82. Л.Д.Шустов, Н.С.Толмачева, Ш.Ш.Набиев, Е.К.Ильин, В.Д.Климов, В.П.Ушаков. *Журн. неорг. химии*, **34**, 1673 (1989)
83. В.К.Исупов, А.В.Олейник, Н.Н.Алейников. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2080 (1989)
84. Н.Н.Алейников, С.А.Каштанов, И.А.Помыткин, А.М.Сипягин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 184 (1995)
85. Ю.М.Киселев, Н.Е.Фадеева, А.И.Попов, М.В.Коробов, В.В.Никулин, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **295**, 378 (1987)
86. В.А.Легасов. *Вестн. АН СССР*, (12), 3 (1976)
87. N.Bartlett, M.Wechsberg, F.O.Sladky, P.A.Bulliner, G.R.Jones, R.D.Burbank. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 703 (1969)
88. M.Eisenberg, D.D.DesMarteau. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 29 (1970)
89. M.Wechsberg, P.A.Bulliner, F.O.Sladky, R.Mews, N.Bartlett. *Inorg. Chem.*, **11**, 3063 (1972)
90. F.O.Sladky. *Monatsh. Chem.*, **101**, 1571 (1970)
91. J.I.Musher. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7371 (1968)
92. M.Eisenberg, D.D.DesMarteau. *Inorg. Chem.*, **11**, 1901 (1972)
93. R.G.Syvret, G.J.Schrobilgen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1529 (1985)
94. R.G.Syvret, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **28**, 1564 (1989)
95. K.Seppelt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 723 (1972)
96. K.Seppelt, D.Lentz, G.Kloeter. *Inorg. Synth.*, **24**, 27 (1986)
97. F.O.Sladky. *Monatsh. Chem.*, **101**, 1559 (1970)
98. H.P.A.Mercier, J.C.P.Sanders, G.J.Schrobilgen. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2921 (1994)
99. F.O.Sladky. *Inorg. Synth.*, **24**, 33 (1986)
100. V.K.Brel, A.S.Koz'min, V.I.Uvarov, N.S.Zefirov, V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *Tetrahedron Lett.*, 5225 (1990)
101. B.Cremer-Lober, H.Butler, D.Naumann, W.Tyrra. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 34 (1992)
102. K.Seppelt, D.Lentz. In *Progress in Inorganic Chemistry. Vol. 29*. Wiley, New York, 1982. P. 167
103. T.Birchall, R.D.Myers, H.DeWaard, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **21**, 1068 (1982)
104. L.Turowsky, K.Seppelt. *Inorg. Chem.*, **29**, 3226 (1990)
105. R.G.Syvret, K.M.Mitchell, J.C.P.Sanders, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **31**, 3381 (1992)
106. D.Lentz, K.Seppelt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 356 (1978)
107. E.Jacob, D.Lentz, K.Seppelt, A.Simon. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 7 (1981)
108. L.Turowsky, K.Seppelt. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **609**, 153 (1992)
109. D.Lentz, K.Seppelt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, 66 (1979)
110. G.A.Schumacher, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **23**, 2923 (1984)
111. T.-C.Shieh, N.C.Yang, C.L.Chernick. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5021 (1964)
112. T.C.Shieh, E.D.Feit, C.L.Chernick, N.C.Yang. *J. Org. Chem.*, **35**, 4020 (1970)



113. S.A.Shakelford, R.R.McGuire, J.L.Pflug. *Tetrahedron Lett.*, 363 (1977)
114. M.Zupan, A.Pollak. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 845 (1973)
115. M.Zupan, A.Pollak. *Tetrahedron*, **33**, 1017 (1977)
116. A.Gregorčič, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **44**, 4120 (1979)
117. A.Gregorčič, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **44**, 1255 (1979)
118. M.Zupan, A.Pollak. *J. Org. Chem.*, **41**, 4002 (1976)
119. S.Stavber, M.Zupan. *J. Fluorine Chem.*, **10**, 271 (1977)
120. D.F.Shellhamer, M.L.Ragains, B.T.Gipe, V.L.Heasley, G.E.Heasley. *J. Fluorine Chem.*, **20**, 13 (1980)
121. M.Zupan, B.Šket. *J. Org. Chem.*, **43**, 696 (1978)
122. A.Gregorčič, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **49**, 333 (1984)
123. M.Zupan, A.Pollak. *J. Org. Chem.*, **42**, 1559 (1977)
124. B.Šket, M.Zupan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2169 (1977)
125. M.Zupan, A.Gregorčič, A.Pollak. *J. Org. Chem.*, **42**, 1562 (1977)
126. S.A.Shakelford. *Tetrahedron Lett.*, 4265 (1977)
127. S.A.Shakelford. *J. Org. Chem.*, **44**, 3485 (1979)
128. A.Gregorčič, M.Zupan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1085 (1980)
129. A.Gregorčič, M.Zupan. *J. Fluorine Chem.*, **24**, 291 (1984)
130. R.A.Hildreth, M.L.Druehlinger, S.A.Shakelford. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1059 (1982)
131. A.Gregorčič, M.Zupan. *Tetrahedron*, **23**, 3243 (1977)
132. D.F.Shellhamer, R.J.Conner, R.E.Richardson, V.L.Heasley, G.E.Heasley. *J. Org. Chem.*, **49**, 5015 (1984)
133. S.Rozen, R.Filler. *Tetrahedron*, **41**, 1111 (1985)
134. T.B.Patrick, R.Mortezania. *J. Org. Chem.*, **53**, 5153 (1988)
135. G.S.Garrett, T.J.Emge, S.C.Lee, E.M.Fischer, K.Dyehouse, J.M.McIver. *J. Org. Chem.*, **56**, 4823 (1991)
136. B.Zajc, M.Zupan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 759 (1980)
137. G.L.Cantrell, R.Filler. *J. Fluorine Chem.*, **27**, 35 (1985)
138. B.Zajc, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **47**, 573 (1982)
139. T.Tsushima, K.Kawada, T.Tsuji. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1165 (1982)
140. E.Differding, G.M.Ruegg. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3815 (1991)
141. M.Zupan, A.Pollak. *J. Org. Chem.*, **39**, 2646 (1974)
142. W.Korytnyk, S.Valentekovic-Horvath, C.R.Petrie. *Tetrahedron*, **38**, 2547 (1982)
143. W.Korytnyk, S.Valentekovic-Horvath. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1493 (1980)
144. C.C.Geilen, N.Loch, W.Reutter, K.Seppelt, F.Oberdorfer. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2435 (1992)
145. Н.Н.Алейников, И.А.Помыткин, С.А.Каштанов, О.Н.Ефимов, А.Ф.Зуева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2850 (1988)
146. F.O.Sladky, P.A.Bulliner, N.Bartlett. *J. Chem. Soc., A*, 2179 (1969)
147. Н.С.Зефи́ров, В.В.Жданкин, А.А.Гах, П.Дж.Стэнг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1196 (1990)
148. N.S.Zefirov, A.A.Gakh, V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **56**, 1416 (1991)
149. V.K.Brel, V.I.Uvarov, N.S.Zefirov. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 34 (1991)
150. В.К.Брель, А.А.Гах, В.В.Жданкин, Н.С.Зефи́ров, А.С.Козьмин, А.А.Коркин, Т.Г.Кутателадзе, Р.Кэйпл, С.А.Лермонтов, И.Г.Плохих, С.О.Сафронов, П.Дж.Стэнг, Н.Г.Човникова. *Докл. АН СССР*, **313**, 1131 (1990)
151. В.И.Уваров, В.К.Брель. *Изв. АН. Сер. хим.*, 764 (1994)
152. A.L.Henne, E.C.Ladd. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 402 (1936)
153. A.Varvoglis. *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*. Academic Press, London, 1997
154. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *Chem. Rev.*, **96**, 1123 (1996)
155. Н.Ш.Пиркулиев, В.К.Брель, Н.С.Зефи́ров. *Успехи химии*, **69**, 118 (2000)
156. V.V.Zhdankin, R.Tykwinski, B.Berglund, M.Mullikin, R.Caple, N.S.Zefirov, A.S.Koz'min. *J. Org. Chem.*, **54**, 2609 (1989)
157. V.V.Zhdankin, M.Mullikin, R.Tykwinski, B.Berglund, R.Caple, N.S.Zefirov, A.S.Koz'min. *J. Org. Chem.*, **54**, 2605 (1989)
158. Н.С.Зефи́ров, Т.М.Касумов, А.С.Козьмин, В.Д.Сорокин, В.Р.Полищук. *Журн. орг. химии*, **30**, 321 (1994)
159. N.S.Zefirov, V.V.Zhdankin, Yu.V.Dan'kov, V.D.Sorokin, V.N.Semerikov, A.S.Koz'min, R.Caple, B.A.Berglund. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3971 (1986)
160. Н.С.Зефи́ров, Н.Ш.Самсония, Т.Г.Кутателадзе, В.В.Жданкин. *Журн. орг. химии*, **27**, 220 (1991)
161. Н.С.Зефи́ров, В.В.Жданкин, Ю.В.Даньков, В.В.Самошин, А.С.Козьмин. *Журн. орг. химии*, **20**, 444 (1984)
162. V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **54**, 10927 (1998)
163. N.S.Zefirov, V.V.Zhdankin, A.S.Koz'min. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1845 (1986)
164. D.F.Shellhamer, C.M.Curtis, D.R.Hollingsworth, M.L.Ragains, R.E.Richardson, V.L.Heasley, G.E.Heasley. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2157 (1982)
165. D.F.Shellhamer, C.M.Curtis, R.H.Dunham, D.R.Hollingsworth, M.L.Ragains, R.E.Richardson, V.L.Heasley, S.A.Shackelford, G.E.Heasley. *J. Org. Chem.*, **50**, 2751 (1985)
166. D.F.Shellhamer, S.L.Carter, R.H.Dunham, S.N.Graham, M.P.Spitsbergen, V.L.Heasley, R.D.Chapman, M.L.Druehlinger. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 159 (1989)
167. D.F.Shellhamer, S.L.Carter, M.C.Chiasco, T.E.Harris, R.D.Henderson, W.S.C.Low, B.T.Metcalf, M.C.Willis, V.L.Heasley, R.D.Chapman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 401 (1991)
168. M.L.Druehlinger, D.F.Shellhamer, R.D.Chapman, S.A.Shackelford, M.E.Riner, S.L.Carter, R.P.Callahan, C.R.Youngstrom. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 787 (1997)
169. M.Zupan, M.Metelko, S.Stavber. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2851 (1993)
170. S.Rozen, E.Mishani, M.Kol. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7643 (1992)
171. D.F.Shellhamer, M.J.Horney, A.L.Toth, V.L.Heasley. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6903 (1992)
172. D.F.Shellhamer, M.J.Horney, B.J.Pettus, T.L.Pettus, J.M.Stringer, V.L.Heasley. *J. Org. Chem.*, **64**, 1094 (1999)
173. S.Stavber, T.Sotler, M.Zupan, R.G.Syvret, J.M.Dobrotsky Jr., A.Popović. *J. Org. Chem.*, **59**, 5891 (1994)
174. Ch.A.Ramsden, R.G.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6842 (1998)
175. D.R.MacKenzie, J.Fajer. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4994 (1970)
176. M.J.Shaw, H.H.Hyman, R.Filler. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1563 (1969)
177. M.J.Shaw, H.H.Hyman, R.Filler. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6498 (1970)
178. М.Я.Туркина, И.П.Грагеров. *Журн. орг. химии*, **11**, 340 (1975)
179. Пат. 3833581 США; *РЖХим.*, 12 Н 136П (1975)
180. M.J.Shaw, H.H.Hyman, R.Filler. *J. Org. Chem.*, **36**, 2917 (1971)
181. S.Stavber, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **48**, 2223 (1983)
182. M.Zupan. *Chimia*, **30**, 305 (1976)
183. B.Šket, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **43**, 835 (1978)
184. B.Šket, M.Zupan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 279 (1981)
185. S.P.Anand, L.A.Quartermann, P.A.Christian, H.H.Hyman, R.Filler. *J. Org. Chem.*, **40**, 3796 (1975)
186. M.Rabinovitz, I.Agranat, H.Selig, C.-H.Lin. *J. Fluorine Chem.*, **10**, 159 (1977)
187. I.Agranat, M.Rabinovitz, H.Selig, C.-H.Lin. *Chem. Lett.*, **32**, 1271 (1975)
188. M.Zupan, A.Pollak. *J. Org. Chem.*, **40**, 3794 (1975)
189. E.D.Bergmann, H.Selig, C.-H.Lin, M.Rabinovitz, I.Agranat. *J. Org. Chem.*, **40**, 3793 (1975)
190. I.Agranat, M.Rabinovitz, H.Selig, C.-H.Lin. *Experientia*, **32**, 417 (1976)
191. M.T.Stephenson, H.J.Shine. *J. Org. Chem.*, **46**, 3139 (1981)
192. S.Stavber, M.Zupan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 969 (1978)
193. S.Stavber, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **46**, 300 (1981)
194. В.В.Бардин, Г.Г.Фу́рин, Г.Г.Якобсон. *Журн. орг. химии*, **18**, 604 (1982)
195. В.В.Бардин, Г.Г.Фу́рин, Г.Г.Якобсон. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. памяти А.Е.Фаворского*. Ленинград, 1980. С. 110
196. G.G.Jakobson, V.V.Bardin, G.G.Furin. In *The III Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists*. Tokyo, 1983. P. 14.1
197. B.Zajc, M.Zupan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1617 (1982)
198. S.P.Anand, L.A.Quartermann, H.H.Hyman, K.G.Migliorese, R.Filler. *J. Org. Chem.*, **40**, 807 (1975)
199. А.А.Гончаров, Ю.Н.Козлов, А.П.Пурмаль. *Журн. физ. химии*, **51**, 2839 (1977)
200. H.Koudstaal, C.Olieman. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **100**, 246 (1981)
201. M.Zupan, A.Pollak. *J. Fluorine Chem.*, **7**, 443 (1976)
202. Л.Н.Николенко, Т.И.Юрасова, А.А.Манько. *Журн. общ. химии*, **40**, 938 (1970)
203. А.А.Авраменко, В.В.Бардин, А.И.Карелин, В.А.Красильников, П.П.Тушин, Г.Г.Фу́рин, Г.Г.Якобсон. *Журн. орг. химии*, **21**, 822 (1985)

204. В.В.Бардин, И.В.Стенникова, Г.Г.Фурии, Г.Г.Якобсон. В кн. *Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений. (Тез. докл. 3-го Всесоюз. симпозиума)*. Иркутск, 1985. С. 133
205. В.В.Бардин, И.В.Стенникова, Г.Г.Фурии, Г.Г.Якобсон. *Журн. орг. химии*, **21**, 458 (1985)
206. G.Firnaу, R.Chirakal, S.Sood, S.Garnett. *Can. J. Chem.*, **58**, 1449 (1980)
207. G.Firnaу, R.Chirakal, S.Sood, S.Garnett. *J. Labelled Compd. Radiopharm.*, **18**, 7 (1981)
208. Z.Planinsek, S.Stavber, M.Zupan. *J. Fluorine Chem.*, **45**, 141 (1989)
209. S.Stavber, Z.Koren, M.Zupan. *Synlett*, 265 (1994)
210. B.Zajc, M.Zupan. *J. Org. Chem.*, **55**, 1099 (1990)
211. S.Stavber, B.Sket, B.Zajc, M.Zupan. *Tetrahedron*, **45**, 6003 (1989)
212. S.Stavber, M.Zupan. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4355 (1993)
213. В.А.Никаноров, В.И.Розенберг, В.Г.Харитонов, Д.Ю.Антонов, В.А.Микульшина, М.В.Галахов, Д.П.Крутько, Н.С.Копелев, В.Н.Гурышев, В.П.Юрьев, О.А.Реутов. *Докл. АН СССР*, **315**, 1388 (1990)
214. I.Takemoto, K.Yamasaki. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **58**, 594 (1994)
215. T.Umemoto, S.Fukami, G.Tomizawa, K.Harasawa, K.Kawada, K.Tomita. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8563 (1990)
216. Г.Г.Фурии, А.А.Файнзильберг. *Успехи химии*, **68**, 725 (1999)
217. С.А.Каштанов, Н.Н.Алейников, Ф.И.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2678 (1987)
218. Г.Б.Шульпин, М.М.Кац, Ю.Н.Козлов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2654 (1988)
219. М.М.Кац, Ю.Н.Козлов, Г.Б.Шульпин. *Журн. общ. химии*, **61**, 1835 (1991)
220. D.F.Shellhamer, B.C.Jones, B.J.Pettus, T.L.Pettus, J.M.Stringer, V.L.Heasley. *J. Fluorine Chem.*, **88**, 37 (1998)
221. M.Zupan, J.Iskra, S.Stavber. *J. Org. Chem.*, **63**, 878 (1998)
222. V.V.Bardin, L.N.Shehegoleva, H.J.Frohn. *J. Fluorine Chem.*, **77**, 153 (1996)
223. Л.Н.Николенко, Л.Д.Шустов, Т.Н.Бочарова, Т.Н.Юрасова, В.А.Легасов. *Докл. АН СССР*, **204**, 1369 (1972)
224. Л.Д.Шустов, Т.Н.Бочарова, Т.И.Юрасова, Н.Г.Марченкова, В.А.Легасов, Л.Н.Николенко. *Журн. общ. химии*, **43**, 841 (1973)
225. Т.Н.Бочарова, Н.Г.Марченкова, Л.Д.Шустов, Т.Ю.Прокофьева, Л.Н.Николенко. *Журн. общ. химии*, **43**, 1325 (1973)
226. Л.Д.Шустов, Т.Д.Тельковская, Л.Н.Николенко. *Журн. орг. химии*, **11**, 2137 (1975)
227. Л.Д.Шустов, Т.Д.Тельковская, Л.Н.Николенко. *Журн. общ. химии*, **44**, 2564 (1974)
228. Л.Д.Шустов, М.Н.Семенова, Л.Н.Николенко. *Журн. общ. химии*, **48**, 1903 (1978)
229. T.B.Patrick, K.K.Johri, D.H.White. *J. Org. Chem.*, **48**, 4158 (1983)
230. T.B.Patrick, K.K.Johri, D.H.White, W.S.Bertrand, R.Mokhtar, M.R.Kilbourn, M.J.Welch. *Can. J. Chem.*, **64**, 138 (1986)
231. G.J.Schrobilgen, G.Firnaу, R.Chirakal. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 198 (1981)
232. D.I.Davies, C.Waring. *J. Chem. Soc., C*, 1865 (1968)
233. J.W.Wilt. In *Free Radicals. Vol. 1.* (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 333
234. C.V.Wilson. *Org. React.*, **9**, 332 (1957)
235. L.Kaplan. In *Free Radicals. Vol. 2.* (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 372
236. J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2500 (1965)
237. R.A.Sheldon, J.K.Kochi. *Org. React.*, **19**, 179 (1972)
238. T.B.Patrick, S.Khazaeli, S.Nadji, K.Hering-Smith, D.Reif. *J. Org. Chem.*, **58**, 705 (1993)
239. D.P.Curran, E.Bosch, J.Kaplan, M.Newcomb. *J. Org. Chem.*, **54**, 1826 (1989)
240. E.W.Della, N.J.Head. *J. Org. Chem.*, **57**, 2850 (1992)
241. Y.Tanabe, N.Matsuo, N.Ohno. *J. Org. Chem.*, **53**, 4582 (1988)
242. А.М.Сипягин, И.А.Помыткин, С.В.Пальцун, Н.Н.Алейников, В.Г.Карцев. *Докл. АН СССР*, **311**, 1137 (1990)
243. Г.Г.Фурии. *Успехи химии*, **69**, 538 (2000)
244. V.K.Brel, V.I.Uvarov, N.S.Zefirov, P.J.Stang, R.Caple. *J. Org. Chem.*, **58**, 6922 (1993)
245. В.И.Уваров, В.К.Брель, И.В.Мартынов, Н.Н.Алейников, С.А.Каштанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2650 (1988)
246. И.В.Мартынов, В.К.Брель, В.И.Уваров, И.А.Помыткин, Н.Н.Алейников, С.А.Каштанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 466 (1988)
247. И.В.Мартынов, В.К.Брель, В.И.Уваров, Н.Н.Алейников, С.А.Каштанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2639 (1988)
248. V.K.Brel, A.S.Koz'min, I.V.Martynov, V.I.Uvarov, N.S.Zefirov, V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4799 (1990)
249. Ю.Л.Ягупольский, Т.И.Савина. *Журн. орг. химии*, **17**, 1330 (1981)
250. Л.Д.Шустов, Л.Н.Николенко. *Журн. общ. химии*, **53**, 2408 (1983)
251. P.Nongkunsarn, Ch.A.Ramsden. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 121 (1996)
252. D.Holtz, J.L.Beauchamp. *Science*, **173**, 1237 (1971)
253. H.S.Johnston, R.Woolfolk. *J. Chem. Phys.*, **41**, 269 (1964)
254. J.Berkowitz, W.A.Chupka, P.M.Guyon, J.H.Holloway, R.Spoehr. *J. Phys. Chem.*, **75**, 1461 (1971)
255. J.K.Hovey, T.B.McMahon. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 528 (1986)
256. T.Umemoto. *Chem. Rev.*, **96**, 1757 (1996)
257. H.J.Frohn, S.Jacobs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 625 (1989)
258. H.J.Frohn, S.Jacobs, G.Henkel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1506 (1989)
259. R.J.Lagow, L.J.Turbini, R.E.Aikman, M.M.Brezinski. *J. Fluorine Chem.*, **45**, 12 (1989)
260. К.П.Бутин, Я.М.Киселев, Т.В.Магдесиева, О.А.Реутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 716 (1982)
261. Р.Г.Булгаков, Г.Я.Мастренко, Г.А.Толстиков, Б.Н.Яковлев, В.П.Казаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2644 (1984)
262. W.Tyrra, D.Naumann. *Can. J. Chem.*, **67**, 1949 (1989)
263. D.Naumann, W.Tyrra. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 47 (1989)
264. W.Breuer, H.J.Frohn, M.Giesen, S.Jacobs. In *Chemiedozenten-Tagung 1989. (Abstracts of Reports)*. Bielefeld, 1989. P. 108
265. W.Breuer, H.J.Frohn, M.Giesen, S.Jacobs. In *The 12th International Symposium on Fluorine Chemistry. (Abstract of Reports)*. Santa Cruz, 1988. P. 213
266. H.J.Frohn, S.Jacobs, C.Rossbach. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 729 (1992)
267. H.Meinert, S.Rüdiger. *Z. Chem.*, **9**, 35 (1969)
268. C.J.Jameson. In *Multinuclear NMR*. (Ed. J.Mason). Plenum, New York; London, 1987
269. S.Tanaka, M.Sugimoto, H.Takashima, M.Hada, H.Nakatsuji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 953 (1996)
270. C.I.Ratcliffe. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **36**, 123 (1998)
271. H.Butler, D.Naumann, W.Tyrra. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 739 (1992)
272. H.J.Frohn, A.Klose, G.Henkel. *GIT Fachz. Lab.*, **37**, 752 (1993)
273. H.J.Frohn, A.Klose, V.V.Bardin, A.J.Kruppa, T.V.Leshina. *J. Fluorine Chem.*, **70**, 147 (1995)
274. H.J.Frohn, A.Klose, V.V.Bardin. *J. Fluorine Chem.*, **64**, 201 (1993)
275. H.J.Frohn, A.Klose, G.Henkel. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 99 (1993)
276. V.M.McRae, R.D.Peacock, D.R.Russell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 62 (1969)
277. N.Bartlett, M.Wechsberg, G.R.Jones, R.D.Burbank. *Inorg. Chem.*, **11**, 1124 (1972)
278. L.K.Templeton, D.H.Templeton, K.Seppelt, N.Bartlett. *Inorg. Chem.*, **15**, 2718 (1976)
279. R.J.Gillepsie, G.J.Schrobilgen, D.R.Slim. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1003 (1977)
280. A.F.Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1984. P. 920
281. H.J.Frohn, C.Rossbach. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1672 (1993)
282. H.J.Frohn, S.Jacobs, C.Rossbach. In *The 13th International Symposium on Fluorine Chemistry*. Bochum, 1991. A 8
283. H.J.Frohn, S.Jacobs, C.Rossbach. *J. Fluorine Chem.*, **54**, 8 (1991)
284. V.V.Bardin, H.J.Frohn. *J. Fluorine Chem.*, **60**, 141 (1993)
285. D.Naumann, H.Butler, R.Gnann, W.Tyrra. *Inorg. Chem.*, **32**, 861 (1993)
286. D.Naumann, H.Butler, R.Gnann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **618**, 74 (1992)
287. S.Datsenko, N.Ignat'ev, P.Barthen, H.J.Frohn, T.Scholten, T.Schroer, D.Welting. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 1669 (1998)
288. D.Naumann, W.Tyrra, R.Gnann, D.Pfolk. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2651 (1994)

289. D.Naumann, W.Tyrra, R.Gnann, D.Pfolk, T.Gilles, K.F.Teble. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1821 (1997)
290. H.J.Frohn, V.V.Bardin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1072 (1993)
291. H.J.Frohn, V.V.Bardin. *Mendeleev Commun.*, 114 (1995)
292. H.J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **51**, 1011 (1996)
293. H.J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **53**, 562 (1998)
294. H.J.Frohn, A.Klose, T.Schroer, G.Henkel, V.Buss, D.Opitz, R.Vahrenhorst. *Inorg. Chem.*, **37**, 4884 (1998)
295. H.J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 2031 (1996)
296. V.V.Bardin. *J. Fluorine Chem.*, **89**, 195 (1998)
297. А.А.Авраменко, В.В.Бардин, Г.Г.Фурин, А.И.Карелин, В.А.Красильников, П.П.Тушин. *Журн. орг. химии*, **24**, 1443 (1988)
298. H.J.Frohn, V.V.Bardin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 919 (1999)
299. V.V.Zhdankin, P.J.Stang, N.S.Zefirov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1992)
300. S.P.Anand, R.Filler. *J. Fluorine Chem.*, **7**, 179 (1976)
301. M.Zupan, A.Pollak. *J. Fluorine Chem.*, **7**, 275 (1976)
302. С.В.Коваленко, В.К.Брель, Н.С.Зефиров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1841 (1994)
303. S.V.Kovalenko, V.K.Brel, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Mendeleev Commun.*, 68 (1998)
304. Т.И.Юрасова. *Журн. общ. химии*, **44**, 956 (1974)
305. J.Wang, A.I.Scott. *Tetrahedron*, **50**, 6181 (1994)
306. I.A.Grigor'ev, L.B.Volodarsky, V.F.Strichenko, I.A.Kirilyuk. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 751 (1989)
307. И.В.Целинский, А.А.Мельников, Л.Г.Варягина, А.Е.Трубицин. *Журн. орг. химии*, **21**, 2490 (1985)
308. И.В.Целинский, А.А.Мельников, А.Е.Трубицин. *Журн. орг. химии*, **23**, 1657 (1987)
309. И.В.Целинский, А.А.Мельников, А.Е.Трубицин. *Журн. орг. химии*, **24**, 688 (1988)
310. А.Е.Трубицин, А.А.Мельников, М.С.Певзнер, И.В.Целинский, М.Е.Ниязымбетов, В.А.Петросян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 736 (1989)
311. И.В.Целинский, А.А.Мельников, А.Е.Трубицин, Г.М.Фролова. *Журн. орг. химии*, **26**, 69 (1990)
312. И.В.Целинский, А.А.Мельников, А.Е.Трубицин. *Журн. орг. химии*, **26**, 272 (1990)
313. А.Е.Трубицин, А.А.Мельников, И.В.Целинский, А.М.Попов. *Журн. орг. химии*, **26**, 2007 (1990)
314. В.А.Петросян, М.Е.Ниязымбетов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 368 (1988)
315. М.Е.Ниязымбетов, В.А.Петросян, А.А.Гах, А.А.Файнзильберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2390 (1987)
316. В.А.Голубев, Н.Н.Салмина, Б.Л.Корсунский, Н.Н.Алейников, Ф.Н.Дубовицкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 778 (1978)
317. W.Sundermeyer, M.Witz. *J. Fluorine Chem.*, **34**, 251 (1986)
318. G.J.Schrobilgen, J.H.Holloway, P.Granger, C.Brevard. *Inorg. Chem.*, **17**, 980 (1978)
319. D.D.DesMarteau. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6270 (1978)
320. D.D.DesMarteau, R.D.LeBlond, S.F.Hossain, D.Nothe. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7734 (1981)
321. J.F.Sawyer, G.J.Schrobilgen, S.J.Sutherland. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 210 (1982)
322. R.Faggiani, D.K.Kennepohl, C.J.L.Lock, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **25**, 563 (1986)
323. J.F.Sawyer, G.J.Schrobilgen, S.J.Sutherland. *Inorg. Chem.*, **21**, 4064 (1982)
324. G.A.Schumacher, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **22**, 2178 (1983)
325. J.Foropoulos Jr., D.D.DesMarteau. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4260 (1982)
326. H.Selig, J.H.Holloway. *Top. Curr. Chem., Inorg. Chem.*, **124**, 33 (1984)
327. А.А.А.Емара, G.J.Schrobilgen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1644 (1987)
328. А.А.А.Емара, G.J.Schrobilgen. *Inorg. Chem.*, **31**, 1323 (1992)
329. А.А.А.Емара, G.J.Schrobilgen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 257 (1988)
330. G.J.Schrobilgen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1506 (1988)
331. V.H.Dibeler, S.K.Liston. *J. Chem. Phys.*, **48**, 4765 (1968)
332. G.J.Schrobilgen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 863 (1988)
333. G.J.Schrobilgen, J.M.Whalen. *Inorg. Chem.*, **33**, 5207 (1994)
334. A.Schulz, T.M.Klapötke. *Inorg. Chem.*, **36**, 1929 (1997)
335. K.O.Christe, E.C.Curtis, D.A.Dixon, H.P.Mercier, J.C.P.Sanders, G.J.Schrobilgen. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3351 (1991)
336. K.O.Christe, W.W.Wilson. *Inorg. Chem.*, **21**, 4113 (1982)
337. N.Bartlett, F.O.Sladky. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1046 (1968)
338. Ю.М.Киселев. *Координац. химия*, **23**, 83 (1997)
339. J.A.Gibson, A.F.Janzen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 739 (1973)
340. J.Bornstein, M.R.Borden, F.Nunes, H.I.Tarlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1609 (1963)
341. W.Carpenter. *J. Org. Chem.*, **31**, 2688 (1966)
342. J.J.Edmans, W.B.Motherwell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 881 (1989)
343. M.Zupan, A.Pollak. *J. Org. Chem.*, **41**, 2179 (1976)
344. S.Stavber, M.Zupan. *J. Fluorine Chem.*, **12**, 307 (1978)
345. M.Zupan. *Synthesis*, 473 (1976)
346. M.Zupan, A.Pollak. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1745 (1976)
347. J.A.Gibson, R.K.Marar, A.F.Janzen. *Can. J. Chem.*, **53**, 3044 (1975)
348. M.Zupan, A.Pollak. *J. Fluorine Chem.*, **7**, 445 (1976)
349. И.И.Малетина, В.В.Орда, Н.Н.Алейников, Б.Л.Корсунский, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **12**, 1371 (1976)
350. H.J.Frohn, V.V.Bardin. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **51**, 1015 (1996)
351. M.Zupan, A.Pollak. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 715 (1975)
352. M.Zupan. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **42**, 266 (1977)
353. K.Alam, A.F.Janzen. *J. Fluorine Chem.*, **36**, 179 (1987)
354. A.Gregorčič, M.Zupan. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 517 (1976)
355. G.W.Bradley, J.H.Holloway, H.J.Koh, D.G.Morris, P.G.Watson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3001 (1992)
356. E.W.Della, N.J.Head, W.K.Janowski, C.H.Schiesser. *J. Org. Chem.*, **58**, 7876 (1993)
357. А.Н.Чехлов, Т.М.Касумов, В.К.Брель, Н.С.Зефиров. *Журн. структур. химии*, **37**, 940 (1996)
358. Т.М.Касумов, В.К.Брель, Ю.К.Гришин, Н.С.Зефиров, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **53**, 1145 (1997)
359. Т.М.Касумов, N.Sh.Pirgulyev, V.K.Brel, Yu.K.Grishin, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **53**, 13139 (1997)
360. Т.М.Касумов, В.К.Брель, К.А.Потехин, Е.В.Балашова, Н.С.Зефиров. *Докл. АН*, **351**, 644 (1996)
361. Т.М.Касумов, В.К.Брель, К.А.Потехин, А.С.Козьмин, Е.В.Балашова, Ю.С.Стручков, Н.С.Зефиров. *Докл. АН*, **349**, 634 (1996)
362. Т.М.Касумов, В.К.Брель, К.А.Потехин, Е.В.Балашова, Н.С.Зефиров, П.Дж.Стэнг. *Докл. АН*, **353**, 770 (1997)
363. Н.Ш.Пиркулиев, В.К.Брель, Т.М.Касумов, Н.Г.Ахмедов, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **35**, 1633 (1999)
364. N.Sh.Pirgulyev, V.K.Brel, T.M.Kasumov, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Synthesis*, 1297 (1999)
365. Н.Ш.Пиркулиев. Дис. канд. хим. наук, МГУ, Москва, 1999
366. Т.М.Касумов, V.K.Brel, A.S.Koz'min, N.S.Zefirov, K.A.Potekhin, P.J.Stang. *New J. Chem.*, **21**, 1347 (1997)
367. N.Sh.Pirgulyev, V.K.Brel, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Mendeleev Commun.*, 189 (1999)
368. T.Kitamura, R.Furuki, K.Nagata, H.Taniguchi, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **57**, 6810 (1992)
369. T.Kitamura, R.Furuki, H.Taniguchi, P.J.Stang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 703 (1990)
370. T.Kitamura, R.Furuki, H.Taniguchi, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **48**, 7149 (1992)
371. P.J.Stang, V.V.Zhdankin, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 159 (1992)
372. T.Kitamura, R.Furuki, H.Taniguchi, P.J.Stang. *Mendeleev Commun.*, 148 (1991)
373. T.Kitamura, R.Furuki, K.Nagata, L.Zheng, H.Taniguchi. *Synlett*, 193 (1993)
374. В.И.Уваров, В.К.Брель. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1629 (1994)
375. В.И.Уваров, В.К.Брель. *Журн. общ. химии*, **64**, 2060 (1994)
376. Т.М.Кlapötke. *Heteroatom. Chem.*, **8**, 473 (1997)
377. А.Н.Несмеянов, И.Н.Лисичкина, А.С.Куликов, А.Н.Ванчиков, Т.П.Толстая, В.А.Чертков. *Докл. АН СССР*, **243**, 1463 (1978)
378. M.Zupan. *J. Fluorine Chem.*, **8**, 305 (1976)

379. R.K.Marar, A.F.Janzen. *Can. J. Chem.*, **55**, 3031 (1977)
380. M.Zupan, B.Zajc. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **9**, 965 (1978)
381. A.M.Forster, A.J.Downs. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2827 (1984)
382. T.B.Patrick, S.Nadji. *J. Fluorine Chem.*, **39**, 415 (1988)
383. Ю.Л.Ягупольский, Т.И.Савина. *Журн. орг. химии*, **15**, 438 (1979)
384. A.Gregorčič, B.Zajc, M.Zupan. *Phosphorus Sulfur*, **6**, 107 (1979)
385. X.Ou, A.F.Janzen. *Can. J. Chem.*, **74**, 2002 (1996)
386. K.O.Christe, W.W.Wilson. *J. Fluorine Chem.*, **47**, 117 (1990)
387. Дж.Гордон. *Органическая химия растворов электролитов*. Мир, Москва. 1979. С. 367
388. G.Zerza, G.Sliwinski, N.Schwentner, G.J.Hoffman, D.G.Imre, V.A.Apkarian. *J. Chem. Phys.*, **99**, 8414 (1993)
389. X.Ou, G.M.Bernard, A.F.Janzen. *Can. J. Chem.*, **75**, 1878 (1997)
390. C.W.Perkins, J.C.Martin, A.J.Arduengo, W. Lau, A.Alegria, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7753 (1980)
391. X.Ou, A.F.Janzen. *Inorg. Chem.*, **36**, 392 (1997)
392. A.F.Janzen, P.M.C.Wang, A.E.Lemire. *J. Fluorine Chem.*, **22**, 557 (1983)
393. K.Hatano. *Chem. Pharm. Bull.*, **46**, 1337 (1998)
394. X.Huang, B.J.Blackburn, A.F.Janzen. *J. Fluorine Chem.*, **47**, 145 (1990)
395. M.J.J.Robins, S.F.Wnuk, K.B.Mullah, N.K.Dalley. *J. Org. Chem.*, **56**, 6878 (1991)
396. M.J.J.Robins, K.B.Mullah, S.F.Wnuk, N.K.Dalley. *J. Org. Chem.*, **57**, 2357 (1992)
397. G.Guillerm, M.Gatel. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 153 (1994)
398. M.J.J.Robins, S.F.Wnuk, K.B.Mullah, N.K.Dalley, C.-S.Yuan, Y.Lee, R.T.Borchardt. *J. Org. Chem.*, **59**, 544 (1994)
399. А.М.Сипягин, И.А.Помыткин, Н.Н.Алейников, С.В.Пальцун, В.Г.Карцев. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений*. Новосибирск, 1990
400. А.М.Сипягин, И.А.Помыткин, С.В.Пальцун, Н.Н.Алейников. *Химия гетероцикл. соединений*, 58 (1994)
401. А.М.Сипягин, И.В.Ефремов, И.А.Помыткин, С.А.Каштанов, Н.Н.Алейников. *Химия гетероцикл. соединений*, 1291 (1994)
402. А.М.Сипягин, З.Г.Алиев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1278 (1994)
403. А.М.Сипягин, З.Г.Алиев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1495 (1993)
404. А.М.Сипягин, И.А.Помыткин, S.V.Pal'tsun, N.N.Aleynikov. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **30**, 52 (1994)
405. В.Н.Бойко, Г.М.Шупак, Н.В.Игнатьев, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **15**, 1245 (1979)
406. В.С.Ершов, С.А.Каштанов, И.В.Ефремов, И.А.Помыткин, А.М.Сипягин, Н.Н.Алейников. *Химия гетероцикл. соединений*, 1703 (1995)
407. J.Varwing, R.Mews. *J. Chem. Res. (S)*, 245 (1977)
408. H.Steinbeisser, R.Mews. *J. Fluorine Chem.*, **17**, 505 (1981)
409. R.Maggiulli, R.Mews, H.Oberhammer, W.-D.Stohrer. *J. Fluorine Chem.*, **45**, 77 (1989)
410. E.Jaudas-Presel, R.Maggiulli, R.Mews, H.Oberhammer, T.Paust, W.-D.Stohrer. *Chem. Ber.*, **123**, 2123 (1990)
411. W.Leidinger, W.Sundermeyer. *Chem. Ber.*, **115**, 2892 (1982)
412. С.А.Волкова, З.М.Синютина, Л.Н.Николенко. *Журн. общ. химии*, **44**, 2592 (1974)
413. R.Minkwitz, G.Nowicki, H.Preut. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **573**, 185 (1989)
414. R.Minkwitz, A.Werner. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **43**, 403 (1988)
415. R.Minkwitz, G.Nowicki. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **44**, 1343 (1989)
416. R.Minkwitz, G.Nowicki. *Inorg. Chem.*, **31**, 225 (1992)
417. R.Minkwitz, G.Nowicki. *Inorg. Chem.*, **30**, 4426 (1991)
418. R.Minkwitz, W.Molsbeck. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 35 (1992)
419. A.J.Downs, G.S.McGrady, E.A.Barnfield, D.W.H.Rankin, H.E.Robertson, J.E.Boggs, K.D.Dobbs. *Inorg. Chem.*, **28**, 3286 (1989)
420. R.Minkwitz, U.Lohmann, H.Bormann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 889 (1996)
421. S.Sato, H.Ameta, E.Horn, O.Takahashi, N.Furukawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12374 (1997)
422. T.Kawashima, F.Ohno, R.Okazaki, H.Ikeda, S.Inagaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12455 (1996)
423. M.Pettersson, J.Lundell, L.Khriachtchev, E.Isoniemi, M.Räsänen. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7979 (1998)
424. M.Yamanishi, K.Hirao, K.Yamashita. *J. Chem. Phys.*, **108**, 1514 (1998)
425. M.Pettersson, J.Lundell, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **102**, 6423 (1995)
426. M.Pettersson, J.Lundell, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **103**, 205 (1995)
427. M.Pettersson, J.Nieminen, L.Khriachtchev, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **107**, 8423 (1997)
428. M.Pettersson, J.Lundell, L.Khriachtchev, M.Räsänen. *J. Chem. Phys.*, **109**, 618 (1998)
429. R.Kasemann, D.Naumann. *J. Fluorine Chem.*, **41**, 321 (1988)
430. H.Poleschner, M.Heydenreich, K.Spindler, G.Haufe. *Synthesis*, 1043 (1994)
431. Y.Usuki, M.Iwaoka, S.Tomoda. *Chem. Lett.*, 1507 (1992)
432. H.Poleschner, M.Heydenreich, U.Schilde. *Liebigs Ann. Chem.*, 1187 (1996)
433. K.K.Laali, W.Fiedler, M.Regitz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1641 (1997)
434. K.Uneyama, M.Kanai. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3583 (1990)
435. S.Sato, H.Arakawa, E.Horn, N.Furukawa. *Chem. Lett.*, 213 (1998)
436. K.Alam, A.F.Janzen. *J. Fluorine Chem.*, **27**, 467 (1985)
437. D.Naumann, S.Herberg. *J. Fluorine Chem.*, **19**, 205 (1982)
438. J.Bergman, L.Engman. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2715 (1981)
439. A.F.Janzen, O.C.Vaidya. *Can. J. Chem.*, **51**, 1136 (1973)
440. J.A.Gibson, A.F.Janzen. *Can. J. Chem.*, **49**, 2168 (1971)
441. S.A.Lermontov, A.V.Popov, S.I.Zavorin, I.I.Sukhojenko, N.V.Kuryleva, I.V. Martynov, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *J. Fluorine Chem.*, **66**, 233 (1994)
442. A.H.Cowley, R.C.-Y.Lee. *Inorg. Chem.*, **18**, 60 (1979)
443. С.А.Лермонтов, А.В.Попов, В.О.Завельский, И.И.Сухоженко, И.В.Мартьянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 682 (1990)
444. Л.М.Ягупольский, В.И.Попов, Н.В.Кондратенко, Б.Л.Корсунский, Н.Н.Алейников. *Журн. орг. химии*, **11**, 459 (1975)
445. D.Naumann, W.Tyrra. *J. Organomet. Chem.*, **334**, 323 (1987)
446. И.Г.Раков. Дис. канд. хим. наук. ИФАН РАН, Черноголовка, 1997
447. S.A.Lermontov, D.M.Rakov, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **92**, 225 (1994)
448. R.Minkwitz, V.Baeck. *ACS Symp. Ser.*, **555**, 90 (1994)
449. И.В.Мартьянов, Р.Г.Гафуров, А.К.Устинов, Н.Н.Алейников, С.А.Каштанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1437 (1987)
450. В.В.Бардин, И.В.Стенникова, Г.Г.Фурин, Т.В.Лешина, Г.Г.Якобсон. *Журн. общ. химии*, **58**, 2580 (1988)
451. V.V.Bardin, H.J.Frohn. *J. Fluorine Chem.*, **90**, 93 (1998)
452. A.P.Lothian, C.A.Ramsden. *Synlett*, 753 (1993)
453. G.W.M.Visser, R.E.Herder, F.J.J. de Kanter, J.D.M.Herscheid. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1203 (1988)
454. M.J.J.Robins, S.Manfredini. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5633 (1990)
455. С.А.Ключинский, М.-А.М.Абид-Албаки, В.С.Завгородний. *Журн. общ. химии*, **64**, 161 (1994)
456. M.A.Tius, J.K.Kawakami. *Synth. Commun.*, **22**, 1461 (1992)
457. M.A.Tius, J.K.Kawakami. *Synlett*, 207 (1993)
458. D.P.Matthews, S.C.Miller, E.T.Jarvi, J.S.Sarbol, J.R.McCarthy. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3057 (1993)
459. H.F.Hodson, D.J.Madge, D.A.Widdowson. *Synlett*, 831 (1992)
460. M.A.Tius, J.K.Kawakami. *Tetrahedron*, **51**, 3997 (1995)
461. M.A.Tius, G.S.Kannangara. *Tetrahedron*, **48**, 9173 (1992)
462. M.A.Tius, G.S.Kannangara, M.A.Kerr, K.J.S.Grasce. *Tetrahedron*, **49**, 3291 (1993)
463. A.L.J.Beckwith, D.M.O'Shea. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4525 (1986)
464. Г.А.Толстикова, С.К.Минскер, З.Г.Булгаков, Г.Я.Майстренко, А.В.Кучин, У.М.Джемилев, В.П.Казаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2631 (1979)
465. Р.Г.Булгаков, В.Н.Яковлев, Г.Я.Майстренко, Г.А.Толстикова, В.П.Казаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 490 (1986)
466. Р.Г.Булгаков, В.Н.Яковлев, Р.А.Садыков, Г.Я.Майстренко, В.П.Казаков, Г.А.Толстикова. *Металлоорг. химия*, **2**, 339 (1989)
467. Г.А.Толстикова, Р.Г.Булгаков, С.К.Минскер, Г.Я.Майстренко, А.В.Кучин, У.М.Джемилев, В.П.Казаков. *Химия высоких энергий*, **15**, 248 (1981)

468. В.П.Казаков, В.Н.Яковлев, Г.Я.Майстренко. *Химия высоких энергий*, **31**, 133 (1997)
469. Z.Bregar, S.Stavber, M.Zupan. *J. Fluorine Chem.*, **44**, 187 (1989)
470. Z.Bregar, M.Zupan. In *The 8th International Conference on Organic Synthesis. (IUPAC)*. Helsinki, 1990. P. 123
471. M.Zupan, Z.Bregar. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3357 (1990)
472. K.P.Butin, Yu.M.Kiselev, T.V.Magdesieva, O.A.Reutov. *J. Organomet. Chem.*, **235**, 127 (1982)
473. R.C.Burns, I.D.MacLeod, T.A.O'Donnell, T.E.Peel, K.A.Phillips, A.W.Waugh. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1737 (1977)
474. A.J.Blake, R.W.Cockman, E.A.V.Ebsworth, J.H.Holloway. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 529 (1988)
475. M.C.Crossman, E.G.Hope, L.J.Wootton. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1813 (1998)
476. S.A.Brewer, J.H.Holloway, E.G.Hope. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1067 (1994)
477. S.A.Brewer, A.K.Brisdon, J.H.Holloway, E.G.Hope, L.A.Reck, P.G.Watson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2945 (1995)
478. S.A.Brewer, J.H.Holloway, E.G.Hope, P.G.Watson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1577 (1992)
479. K.S.Coleman, J.H.Holloway, E.G.Hope. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 11713 (1997)
480. В.П.Зубов, С.Д.Ставрова, И.П.Чихачева, О.А.Прудникова, Г.А.Федорова, Г.Б.Барсамян, В.Б.Соколов. *Журн. прикл. химии*, **71**, 848 (1998)
481. Ю.Н.Козлов, А.П.Моравский, А.М.Усков, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **31**, 251 (1990)
482. А.И.Юртанов, В.А.Пивень, С.К.Байдилдаева, А.В.Слизький, В.К.Брель. *Журн. орг. химии*, **32**, 848 (1996)
483. D.L.Shellhamer, B.C.Jones, B.J.Pettus, T.L.Pettus, J.M.Stringer, V.L.Heasley. *J. Fluorine Chem.*, **88**, 37 (1998)
484. T.B.Patrick, L.Zhang. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8925 (1997)
485. T.B.Patrick, L. Zhang, Q. Li. *J. Fluorine Chem.*, **102**, 11 (2000)
486. T.B.Patrick, S.Qian. *Org. Lett.*, **2**, 3359 (2000)
487. Р.Тэйлор. *Изв. АН. Сер. хим.*, 852 (1998)
488. O.V.Boltalina, A.K. Abdul-Sada, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 981 (1995)
489. L.G.Bulusheva, A.V.Okotrub. *Rev. Inorg. Chem.*, **19**, 79 (1999)

## CHEMISTRY OF XENON DERIVATIVES. SYNTHESIS AND CHEMICAL PROPERTIES

**V.K.Brel, N.Sh.Pirgulyiev, N.S.Zefirov**

*Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences*

*142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)913-2113*

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University*

*Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-8846*

Data on the syntheses and chemical transformations of xenon compounds are generalised and analysed.

Bibliography — 489 references.

*Received 5th September 2000*