

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ноябре 1980 г. отмечается шестидесятилетие установления Советской власти в Армении.

В связи с этой знаменательной датой в «Армянском химическом журнале» будут опубликованы обзорные статьи, охватывающие деятельность крупных ученых-химиков, работающих вне Армении.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. М. РОХЛИН и Н. П. ГАМБАРЯН

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступило 20 V 1980

Становление органической химии фтора как отдельной области науки датируется началом и серединой 40-х годов нашего века [1, 2], хотя первое фторорганическое вещество — фтористый бензоил, было синтезировано еще в 1862 г. Бородиным [3]. Развитие ее первоначально было вызвано непосредственными потребностями практики (необходимостью создания материалов, устойчивых к действию гексафторида урана). С тех пор фторорганические соединения все шире используются в самых различных отраслях, так что «сейчас трудно назвать область техники, которая могла бы обойтись без материалов, содержащих фтор» [2].

Возможности применения соединений фтора обусловлены особенностями свойств этого элемента. Фтор — самый электроотрицательный элемент периодической системы. Энергия диссоциации его молекулы крайне мала (такая же, как у иода), а прочность связи со многими элементами, напротив, велика. Это приводит к тому, что со фтором реагирует большинство веществ, даже инертные газы.

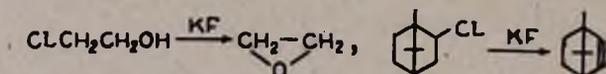
Перфторуглеродные цепи исключительно стабильны термически и химически. Это связано с высокой прочностью связи углерод-фтор (в среднем около 110 ккал/моль), а также с исключительно благоприятным соотношением между длиной углерод-углеродной связи и разме-

ром атома фтора. Радиус Ван-дер-Ваальса для фтора ненамного меньше, чем длина связи С-С; поэтому, с одной стороны, накопление атомов фтора в перфторуглеродах не приводит к растягиванию и ослаблению этой связи (как в перхлоруглеродах), а с другой—атомы фтора создают плотную оболочку, надежно защищая углеродную цепь от внешних воздействий и, в частности, делая ее устойчивой к окислению.

Все это привело к тому, что широкое распространение получили соединения самых разных классов, в которых все атомы водорода заменены на фтор. Создана фторорганическая химия, которая как бы повторяет органическую химию. Однако это повторение настолько своеобразно, а получаемые результаты порой настолько неожиданны, что они обогащают органическую химию и значительно расширяют ее теоретические представления.

Первые работы Кнунянца с сотрудниками, относящиеся к химии фторорганических соединений, посвящены синтезу фторгидринов. Прочно установившееся мнение о невозможности раскрытия α -окисей фтористым водородом было опровергнуто с помощью простого приема—использования высокого разбавления; при этом удалось получить фторгидрины с хорошим выходом [4]. Эта реакция нашла широкое применение, например, в синтезе фторсодержащих стероидов [5, 6].

С этим же циклом работ связано очень важное наблюдение—оказалось, что некоторые хлорзамещенные органические соединения способны отщеплять хлористый водород при действии фторида калия [4]



Обнаруженная таким образом высокая основность фторид-аниона теперь широко используется в синтетических целях [1].

С конца 40—начала 50 годов Кнунянец систематически изучает химию фторорганических соединений. С момента создания Института элементоорганических соединений Академии наук СССР (ИНЭОС АН СССР) в 1954 г. в нем организуется лаборатория фторорганических соединений, которую возглавляет Иван Людвигович Кнунянец.

В настоящей статье предпринята попытка обобщить наиболее интересные и важные результаты, полученные сотрудниками этой лаборатории за четверть века ее существования. Многие из этих результатов освещены в ряде обзорных работ [1, 2, 7—19]. При изложении материала мы, как правило, будем ссылаться на эти обзоры и лишь для новейших исследований—на оригинальные статьи.

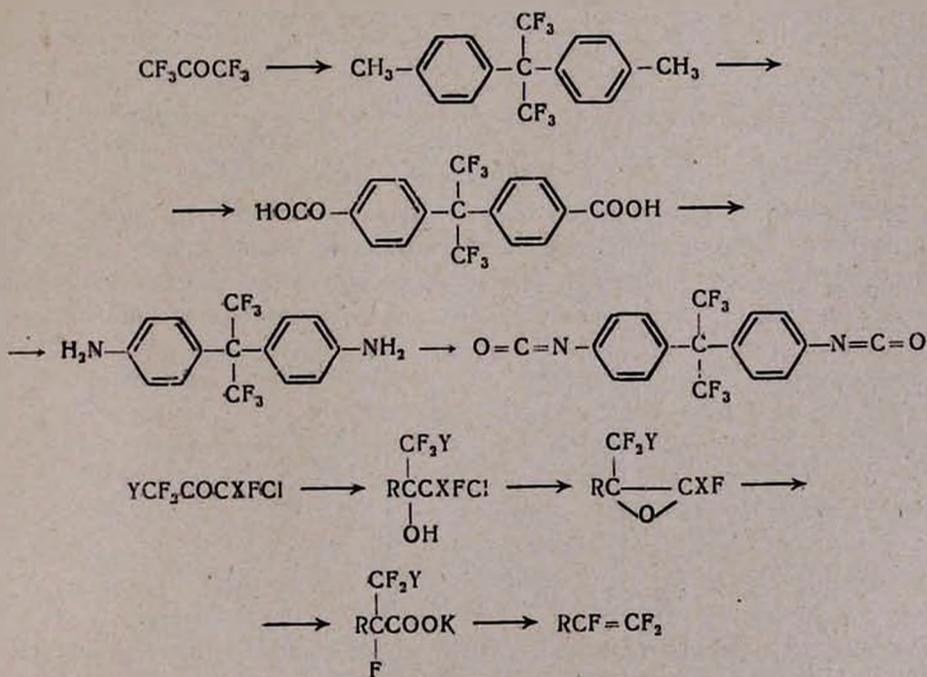
Основное направление работ лаборатории—исследование реакционной способности различных кратных связей во фторорганических соединениях, таких как фторолефины ($\text{C}=\text{C}$) (в том числе функционально-замещенные), карбонильные соединения и их производные ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и др.), нитро- и нитрозосоединения ($\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$), кумулены

и гетерокумулены ($C=C=C$, $C=C=O$, $C=C=N$, $N=C=O$ и др.). Этим работам и будет в основном посвящен данный обзор.

Однако, помимо изучения кратных связей, в работах лаборатории важное место занимают и другие области фторорганической химии. Часто эти исследования генетически связаны с основным направлением. Так, обнаружены многочисленные реакции фторсодержащих ненасыщенных соединений, приводящие к образованию карбо- и гетероциклических систем, в том числе малых циклов. Изучение свойств этих циклических систем, часто необычных, составило большой раздел работ лаборатории фторорганических соединений [2].

При различных реакциях фторолефинов и родственных соединений в присутствии аниона F^- промежуточно образуются фторкарбанионы, имеющие очень большое синтетическое значение. Исследования в области химии фторкарбанионов широко представлены в работах лаборатории [2, 13].

При исследовании реакционной способности фторкетонов были получены функциональные производные 2,2-дифенилгексафторпропана и арил- или алкил-бис(фторалкил)карбинолы. Эти типы соединений оказались объектами для двух больших циклов работ—получения мономеров для поликонденсационных полимеров, обладающих ценными свойствами [20, 21], и фторсодержащих α -окисей, которые являются полупродуктами в ряде синтезов фторорганических веществ [2], например:



R=арил, алкил X, Y=F, Cl

Значительное внимание уделено методам введения фтора в органическую молекулу. Сюда, в частности, относится раскрытие α -окисей под действием HF [2, 4] и сопряженное присоединение к олефинам во фтористом водороде [17]. Ряд работ посвящен фторированию органических соединений [28—31]. В лаборатории разработан и внедрен удобный синтез противоракового препарата—5-фторурацила—прямым фторированием доступного урацила [28].

Особый интерес представляет способ мягкого парциального введения атомов фтора в органические молекулы с помощью анодного окисления в присутствии фторид-аниона при низких потенциалах [15, 32]. Это направление сейчас интенсивно развивается. Интересен также способ электрохимического трифторметилирования органических соединений (олефинов, производных α , β -ненасыщенных карбоновых кислот, ароматических соединений) с помощью радикала CF_3 , генерируемого при анодном окислении трифторуксусной кислоты [33, 34].

Однако, как уже говорилось, основные работы лаборатории посвящены изучению реакций кратных связей во фторорганических соединениях, причем особый упор делается на исследование связи $C=C$.

Фторолефины и родственные соединения

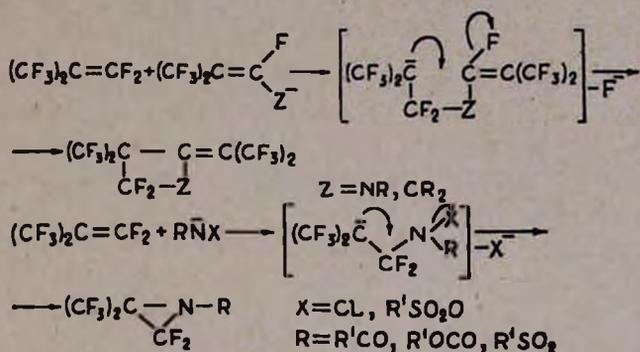
Сравнительно доступные фторолефины могут рассматриваться как «ключевые» соединения в органической химии фтора. Из них может быть получен огромный массив самых разнообразных фторорганических соединений; кроме того, изучение реакционной способности фторолефинов и родственных соединений позволило выяснить ряд важных теоретических вопросов, имеющих значение для фторорганической химии (да и для органической химии вообще).

Необычные химические свойства перфторолефинов вызваны высокой электроотрицательностью атома фтора и способностью его электронов к различным типам сопряжения в молекуле. Перфторолефины, в отличие от обычных водородсодержащих олефинов, очень легко реагируют с нуклеофилами [6, 35].

Вскоре после первых публикаций по присоединению нуклеофильных реагентов к фторзамещенным этиленам [36, 37] появились работы Кнунянца с сотр. [38—40], посвященные взаимодействию различных фторолефинов с нуклеофилами. Особенно активным в этих реакциях оказался перфторизобутилен*. Продолжающееся до сих пор изучение его химических свойств показало поистине неисчерпаемые синтетические возможности, открываемые использованием этого фторолефина [2, 13]. В последнее время значительное внимание привлекли другие разветвленные перфторолефины, в частности, димеры и тримеры перфторпропилена, например, $(CF_3)_2C=CFC_2F_3$ и $CF_3CF=C[CF(CF_3)]_2$ [41—46].

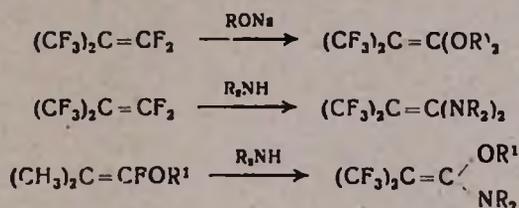
* Перфторизобутилен легко (на холоду и без катализатора) реагирует даже с таким слабым нуклеофилом, как вода, превращаясь в α -гидрогексафторизомасляную кислоту [11].

Особый интерес представляют случаи стабилизации промежуточно образующихся карбанионов за счет внутримолекулярной циклизации [56, 61—66].

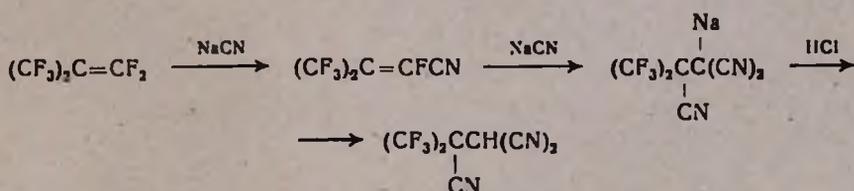


С помощью реакции такого типа удалось впервые «перехватить» анион RCO^-NCl , образующийся при перегруппировке Гофмана [2].

Значительное электрооакцепторное действие трифторметильных групп в перфторизобутилене и родственных соединениях приводит к возможности получения геминальных соединений за счет «двойного винильного замещения» [40, 67—71], например*:

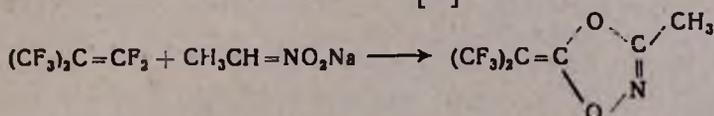


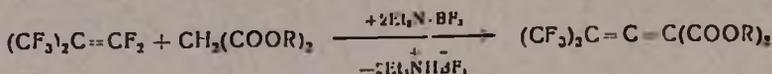
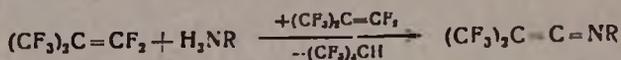
При реакциях с цианистым натрием получены как моно-, так и полнцианзамещенные соединения [73], например:



На замещении обоих атомов фтора в группе $=\text{CF}_2$ основаны также оригинальные способы получения фторсодержащих кумуленов и гетерокумуленов [14, 56, 74—76], например:

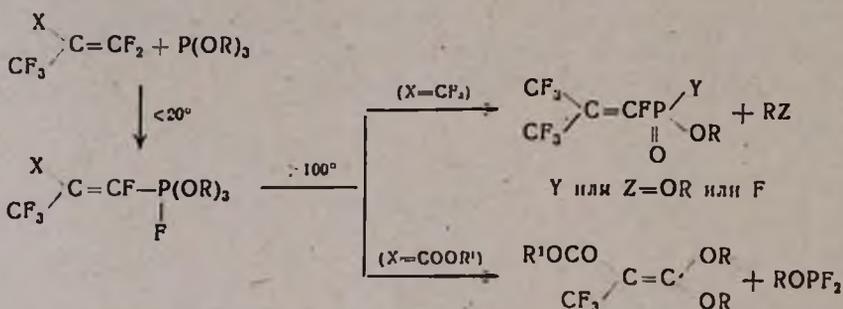
* При взаимодействии перфторизобутилена с натриевой солью нитроэтана образуется циклическое геминальное соединение [72].





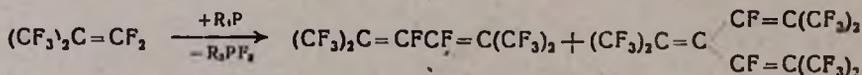
Интересно, что в первой из приведенных реакций роль дегидрофторирующего агента играет сам перфторизобутилен; во второй реакции, как и в ряде других случаев [12, 77, 78], для гладкого отщепления HF с успехом применяется своеобразный агент—аддукт триэтиламина с трехфтористым бором*.

При взаимодействии высокоэлектрофильных фторолефинов с триалкилфосфитами получены устойчивые аддукты—фосфораны со связью P-F, которые лишь при нагревании расщепляются. В зависимости от строения «фторолефиновой» части фосфорана это расщепление направляется либо в сторону реакции Арбузова, либо по необычному пути с образованием соединения трехвалентного фосфора и фторсодержащего кетенацетала [12].



В последнем случае нуклеофилом (RO) атакуется сильно электрофильный β-атом углерода «акриловой» системы, что в конечном счете и приводит к расщеплению связи C—P.

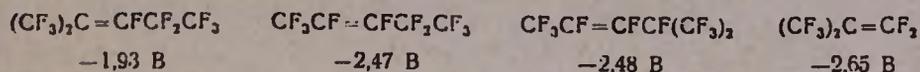
При действии третичных фосфинов на перфторизобутилен обнаружены интересные реакции дефтордимеризации и дефтортримеризации, приводящие к сопряженному перфтордиену и кросс-конъюгированному перфтортриену [79].



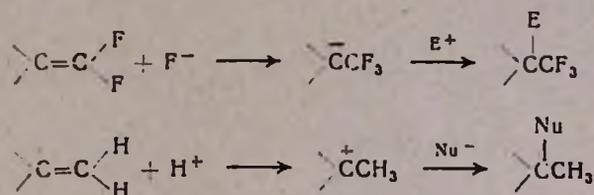
Реакция, вероятно, включает промежуточное образование кумулированного фосфорильда $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{PR}_3$.

* Дегидрофторирующее действие аддукта $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ использовано для разработки нового и, по-видимому, самого удобного способа получения производных перфторметакриловой кислоты (потенциальных мономеров) [12]. Другие дегидрофторирующие агенты, как правило, в этом случае непригодны.

Ярко выраженный электрофильный характер фторолефинов проявляется в их способности к электрохимическому восстановлению*, при котором в роли нуклеофила выступает электрон. Потенциал восстановления зависит от количества перфторалкильных групп и от их расположения в молекуле фторолефина [66].

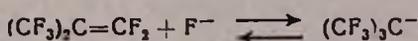


При использовании в качестве нуклеофила аниона F^- (в виде фторидов щелочных металлов) из перфторолефинов получают соответствующие фторкарбанионы. Реакции с промежуточным образованием фторкарбанионов занимают значительное место в химии фторолефинов [81, 82]. Здесь, как это часто бывает во фторорганической химии, имеет место «обратная аналогия» между реакциями фторолефинов в присутствии аниона F^- и реакциями нефторированных олефинов в присутствии катиона H^+ (или кислоты Льюиса) [83].



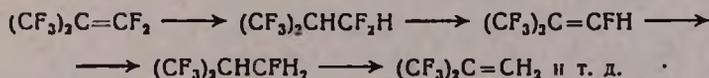
Основной вклад лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС в эту важную область—изучение реакционной способности высокоразветвленных фторкарбанионов (в частности, перфтор-трет-бутил-аниона [13] и перфтор-трет-гексил-аниона [41, 44]), разработка «нуклеофильного меркурирования» фторолефинов [13, 84], развитие химии мезомерных фторкарбанионов [9, 50, 52, 85—87], а также вовлечение фторкарбанионов в новые типы превращений—азосочетание, дифтораминарование [13], сульфенилирование [54] и т. п.

Было показано [13], что в случае перфторизобутилена, в отличие от менее электрофильных фторолефинов, образование карбаниона при обратимом присоединении фторид-аниона может быть зафиксировано с помощью спектра ЯМР ^{19}F .

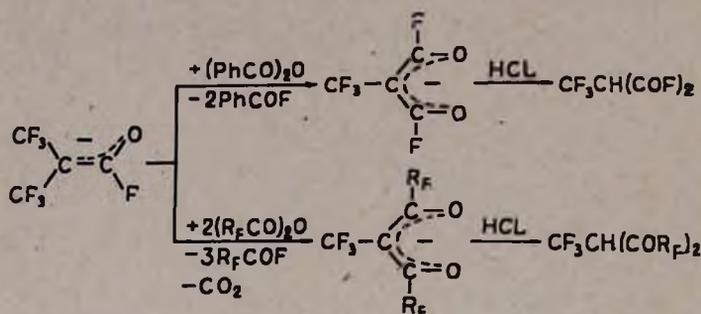


Реакции перфтор-трет-бутил-аниона весьма разнообразны, например [13, 54]:

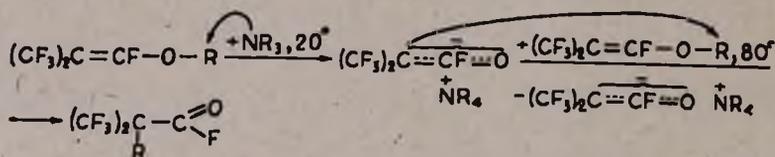
* Для восстановления фторолефинов с успехом используется каталитическое гидрирование [80]. Комбинация гидрирования и дегидрофторирования позволяет получить целый ряд водородсодержащих фторолефинов, например:



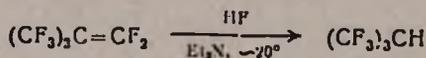
Устойчивые соли, образованные мезомерными фторкарбанионами вступают в разнообразные реакции—галогенирование, алкилирование, парциальное омыление групп CF_3 [2, 9]. При действии ангидридов карбоновых кислот трифторметильные группы превращаются во фторкарбонильные или перфторацильные [86, 87].



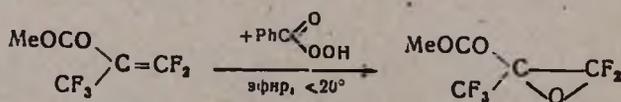
Мезомерные фторкарбанионы образуются промежуточно при перегруппировке алкилполифторалкениловых эфиров во фторангидриды α -алкилзамещенных карбоновых кислот в присутствии каталитических количеств третичного амина [9, 88]. Эта реакция основана на том, что фторсодержащим ненасыщенным эфиром может алкилироваться как третичный амин (на холоду), так и образующийся мезомерный фторкарбанион (при нагревании), например:



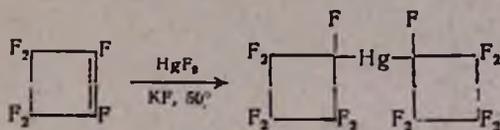
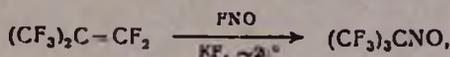
Некоторые реакции перфторолефинов с промежуточным образованием фторкарбанионов представляют собой характерные примеры инверсии механизма присоединения, когда агенты, обычно рассматриваемые как электрофилы, реагируют по нуклеофильному механизму*. Так, фтористый водород легко присоединяется к перфторизобутилену в присутствии оснований [8, 13] (ср. [91]).



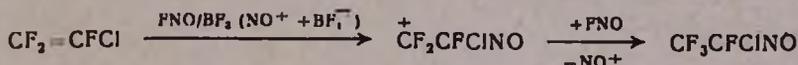
* Инверсия механизма имеет место и в других случаях, например, при эпексидировании перфторолефинов и родственных соединений по Прилежаеву [12, 63]—высокоэлектрофильные фторсодержащие ненасыщенные соединения необычайно легко реагируют с надкислотами, которые здесь выступают в необычной роли нуклеофилов (в отсутствие основания).



К такому же типу реакций относится нуклеофильное присоединение фтористого нитрозила [2, 8, 10, 19] или фторида ртути [2, 13] к электрофильным фторолефинам в присутствии аниона F^- , например:

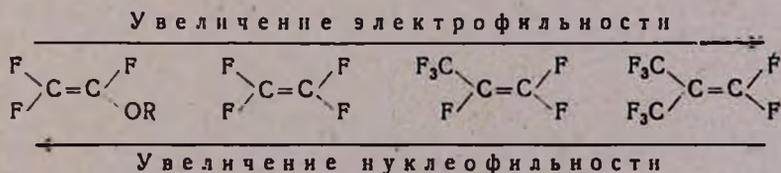


Однако взаимодействие фтористого нитрозила с полифторэтиленами, в отличие от аналогичных реакций перфторпропилена и перфторизобутилена, катализируется трехфтористым бором [8].



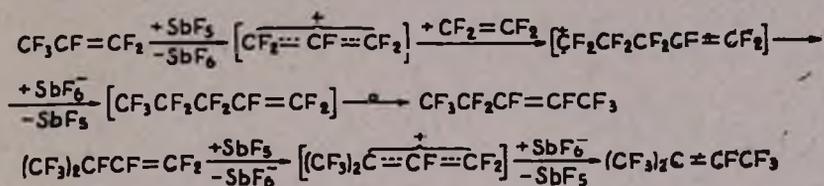
Этот пример показывает, что в случае фторолефинов возможны и реакции по обычному для олефинов электрофильному механизму [1, 10, 19]. Такие превращения мало исследовались на первом этапе изучения реакционной способности фторолефинов, когда основное внимание уделялось взаимодействию с нуклеофилами. Вместе с тем, фторолефины, несмотря на свою малую реакционную способность (или, вернее, именно благодаря ей), в реакциях с сильными электрофилами имеют преимущества перед обычными нефторированными олефинами, поскольку замена атомов водорода на атомы фтора, как правило, препятствует нежелательным побочным процессам—окислению, полимеризации и т. п.

Широкое изучение реакций фторолефинов с нуклеофилами и электрофилами позволило обобщить полученные результаты и сформулировать тезис об электроноамфотерном характере двойной связи в этих соединениях [2, 8]. Порядок увеличения электрофильности (и, соответственно, уменьшения нуклеофильности) фторолефинов объясняется электроноакцепторным эффектом атомов фтора и трифторметильных групп, а также противоположно действующим электронодонорным мезомерным эффектом атомов фтора (а в случае алкилполифторалкениловых эфиров—и атомов кислорода) в винильном положении.

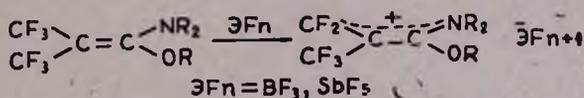


Для первых членов этого ряда более, чем для последних, характерны реакции с электрофилами. Особенно легко такие реакции осуществляются для фторолефинов, содержащих электронодонорные заместители

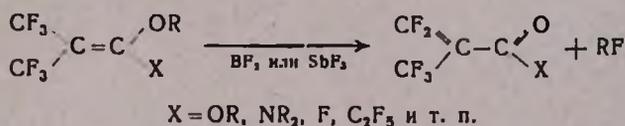
Реакционноспособные катионоидные частицы—карбокатионы—могут образоваться не только из галогеналкана или галогенкетона, но и из фторолефина за счет отщепления фтора из аллильного положения. Возникающие фторзамещенные аллил-катионы способны реагировать с другой молекулой фторолефина, что приводит к димеризации (в том числе, к смешанной) [99]. Другое интересное направление—изомеризация фторолефина в присутствии пятифтористой сурьмы, также через аллил-катионный интермедиат [100, 101].



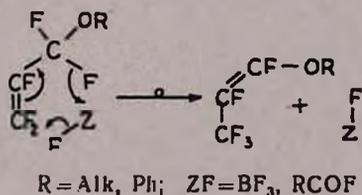
Мезомерный карбокатионный интермедиат удается выделить в виде соли при реакции кислоты Льюиса со фторолефином, несущим электронодонорные заместители [12].



Подобные катионы, очевидно, образуются промежуточно при электрофильном отщеплении фтористого алкила от алкилполифторалкениловых эфиров под действием кислот Льюиса. Эта реакция применяется для получения α , β -ненасыщенных фторкарбонильных соединений [1, 2, 12, 46, 102], например:

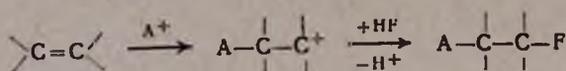


Перегруппировка перфтораллиловых эфиров в перфторпропениловые также катализируется фторсодержащими кислотами Льюиса [103]. Для нее предполагается синхронный циклический механизм.



Движущая сила этой и подобных перегруппировок—выигрыш энергии при образовании соединений с более сопряженной системой [2]. В качестве катализатора для генерирования катионоидной частицы и источника аниона F⁻, помимо кислот Льюиса, может использоваться

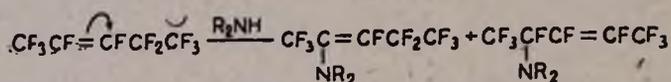
ся и фтористый водород. Значительную синтетическую ценность представляет сопряженное присоединение различных реагентов в HF к олефинам, в том числе, к фторолефинам [2, 17].



Таким образом получены продукты фторнитрования, фтороксиметилирования, фтораминометилирования, фторгидроксилирования и т. п.

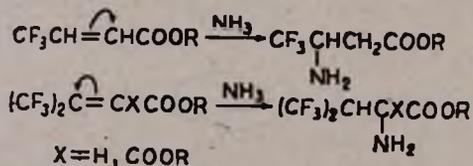
Целый ряд работ, выполненных в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС, посвящен исследованию ориентации присоединения или замещения при реакциях фторсодержащих ненасыщенных соединений с нуклеофильными и электрофильными соединениями. Изучены реакции нуклеофилов с несимметричными фторолефинами [42, 54, 104], α , β -ненасыщенными карбонильными соединениями [2, 7, 105], нитрофторолефинами [7, 105], фторалкенилфосфонатами [7, 106].

В частности, было показано [104, 107], что при реакциях интернального перфторолефина—перфторпентена-2—атака нуклеофила направляется в положение 2, причем образуются продукты «винильного» и «аллильного» ($S_N 2'$) замещения.



Направление атаки определяется группой C_2F_5 , а не CF_3 , благодаря согласованно действующим факторам—большему электроноакцепторному эффекту и большому объему пентафторэтильной группы по сравнению с трифторметильной.

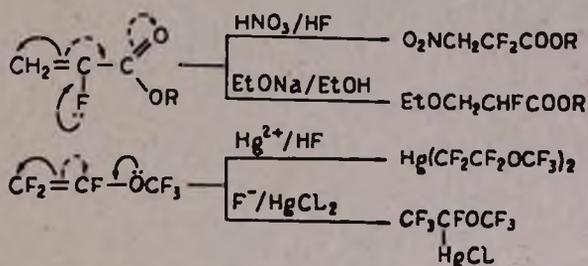
Карбалкоксильная группа при конкуренции за сопряжение со связью $\text{C}=\text{C}$ «пересиливает» одну трифторметильную, но при наличии двух групп CF_3 именно они определяют направление присоединения нуклеофила; интересно, что даже две карбалкоксильные группы не способны конкурировать с двумя трифторметильными, очевидно, из-за нарушения копланарности [2, 7].



В то же время небольшие по объему нитрильные группы в соединении $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ успешно конкурируют с трифторметильными за сопряжение с двойной связью [108]. Позднее было показано [109], что в дисульфоне $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{SO}_2\text{R})_2$ ориентация атаки нуклеофилом определяется сульфонильными группами; в этом случае, в отличие от карбалкоксильных групп, копланарность молекулы не является необ-

ходимым условием для проявления электроноакцепторного действия соответствующих групп.

Присутствие атомов или групп, обладающих положительным мезомерным эффектом, иногда приводит к своеобразному поведению фторсодержащего ненасыщенного соединения в реакциях гетеролитического присоединения. Так, показано [2], что в молекуле эфира α -фторакриловой кислоты как нуклеофильная, так и электрофильная атака направляется на β -атом углерода. Аналогично ведет себя и перфторметилвиниловый эфир [110].

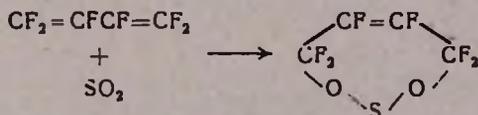


Порядок электрофильного присоединения здесь, очевидно, определяется стабилизацией карбокатионного интермедиата за счет мезомерного электронодонорного эффекта атома фтора или кислорода.

Интересные данные получены при изучении реакционной способности фторсодержащих диенов. При реакциях перфтор-1,3-бутадиена с нуклеофилами π, π -сопряжение в молекуле диена обычно не обнаруживается [8]*. Однако взаимодействие с сернистым ангидридом при облучении УФ светом приводит к продукту 1,4-присоединения [48]. Особый интерес в этой реакции представляет то, что сернистый ангидрид здесь реагирует совершенно необычным образом, являясь источником фрагмента $-\text{O}-\text{S}-\text{O}-$, а не $-\text{O}-\text{S}-$. В результате образуется но-

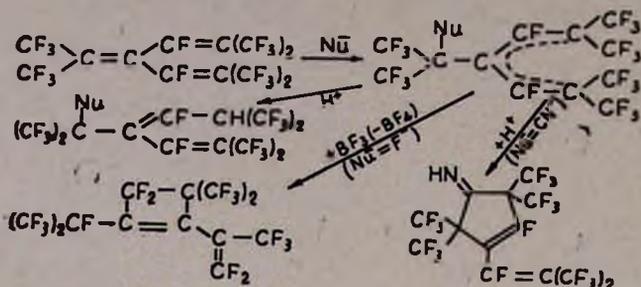


вый тип гетероциклического соединения—семичленный циклический эфир сульфоксиловой кислоты.

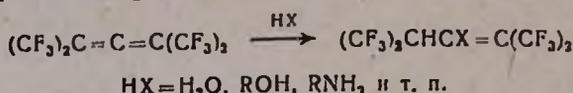


При взаимодействии кросс-конъюгированного перфтортриена с нуклеофилами имеет место 1,4-присоединение, причем атака нуклеофильной частицы направляется на C^1 [111]. В некоторых случаях карбанионный интермедиат стабилизируется циклизацией [112, 113].

* Аналогично ведет себя и перфтор-2,3-диметилбутадиен [47].

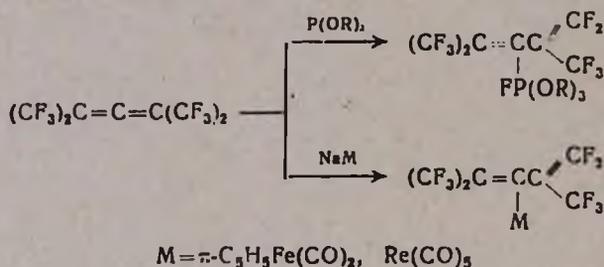


Кумулированный перфтордиен—перфтортетраметилаллен—оказался весьма реакционноспособным соединением. Он легко присоединяет нуклеофильные реагенты [2].



Интересно, что 1,2-диеновую систему этого соединения, как правило, не удастся перевести в сопряженную 1,3-диеновую [2]. Это связано, очевидно, с особой выгодностью накопления трифторметильных групп у двойной связи, что приводит к максимальному количеству связей С—F, сопряженных со связью С=С.

Исключение составляют реакции с триалкилфосфитами и с анионами карбониллов металлов [114—116].



Полифторкарбонильные соединения и их аналоги

Обширный цикл работ, выполненных в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС, посвящен изучению влияния фторсодержащих группировок на реакционную способность гетероатомных кратных связей. Эти работы внесли решающий вклад в исследование химических свойств фторсодержащих кетонов, кетенов, их производных, а также таких аналогов карбонильных соединений, как алифатические фторнитрозо- и фторнитросоединения.

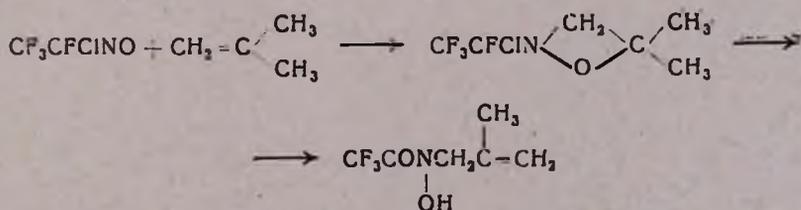
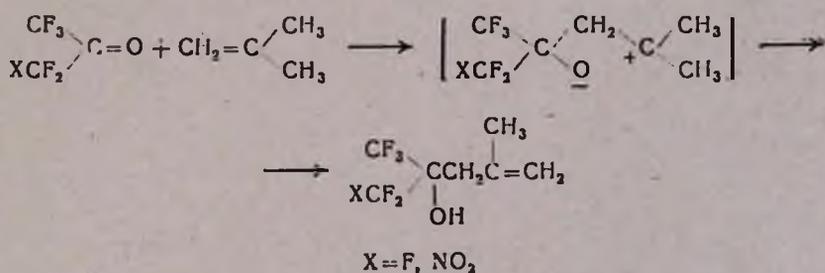
Введение перфторалкильных групп увеличивает электрофильность и уменьшает нуклеофильность кратных связей. Кроме того, перфторалкильные группы повышают стабильность соответствующих соединений и разнообразных производных, полученных на их основе, так что

вполне устойчивыми становятся структуры, в обычной химии не ста-
 бильные или не существующие вовсе. Наиболее яркий пример—крайне
 стабильный енол пентафторацетона [117]. Геминальные диолы, окси-
 амины, диамины—все эти соединения, существование которых противоречит
 правилу Эльтекова-Эрленмейера, оказались устойчивыми в ря-
 ду фторорганических соединений [16]. Далее, вполне стабильны такие
 необычные структуры, как «енолы» N-фтораимидов [118], N-фторазок-
 сисоединения [119], производные α -фторимино- и α -дифтораминофтор-
 карбоновых кислот [118] и многие другие.

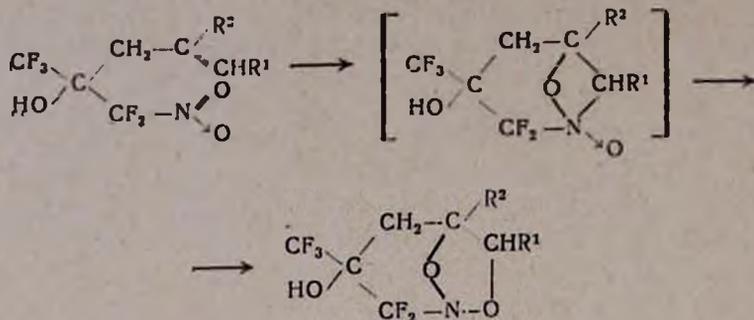
Все это придает фторкарбонильным соединениям и их аналогам
 большое своеобразие, причем не только коренным образом изменяется
 их активность в обычных реакциях, но и появляется возможность реак-
 ций, совершенно несвойственных нефторированным соединениям. В
 данном разделе рассматриваются главным образом превращения по-
 следнего типа, причем особое внимание уделяется сведениям, не во-
 шедшим в обзоры [2, 14, 16, 18], посвященные свойствам фторсодер-
 жащих кетонов, кетенов и их производных.

Известная аналогия в реакционной способности между кетонами,
 кетенами, нитрозо- и нитросоединениями удобнее всего прослеживается
 на примере устойчивых полифторированных соединений, поскольку
 алифатических кетоны и нитросоединения, не содержащие фтора, не-
 стабильны.

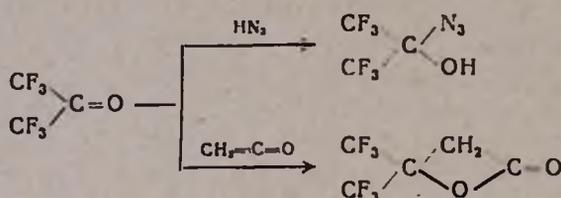
Даже с таким слабым нуклеофилом, как изобутилен, перфторкетон-
 ны [16, 120], бис(трифторметил)кетен [18] и α -хлорперфторнитрозо-
 алканы [121] взаимодействуют на холоду и, в отличие от нефториро-
 ванных аналогов, без катализаторов.



Подобным образом реагирует с oleфиновой кратной связью и нитро-
 группа, однако первоначально образующийся циклоаддукт в этом
 случае изомеризуется в производное 1,3,2-диоксазолина [122].

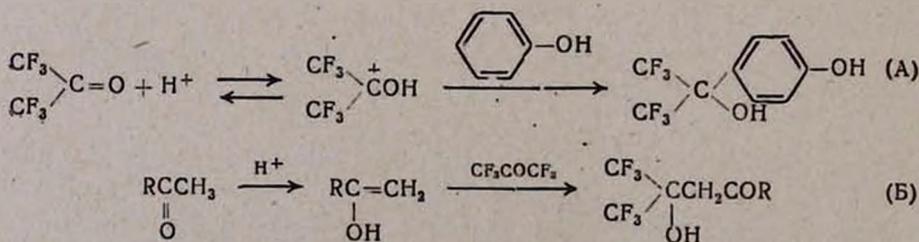


Азотистоводородная кислота и кетен, которые с нефторированными кетонами реагируют лишь в присутствии кислот (протонных или апротонных), с фторкетонами легко взаимодействуют без катализатора [16].



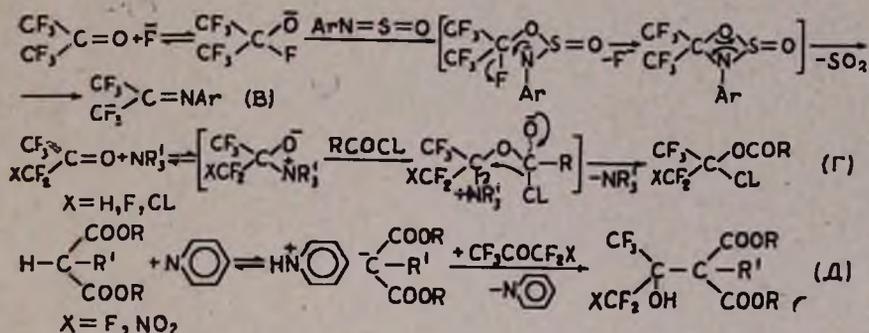
Таким образом, было обнаружено, что повышение электрофильной и понижение нуклеофильной активности приводит к «обращению» механизма реакции: электрофильное присоединение (для нефторированных кетонов) превращается в нуклеофильное (для фторкетонов) [16]. Интересно отметить, что трифторацетон реагирует с кетеном только в присутствии BF_3 , причем эта реакция затруднена по сравнению с ацетоном. Очевидно, наличие одной трифторметильной группы еще недостаточно, чтобы превратить кетон из нуклеофильного партнера в электрофильный [16].

Несмотря на высокую электрофильность перфторкарбонильных соединений, они часто оказываются не способными к реакциям с очень слабо нуклеофильными реагентами. В таких случаях удалось добиться успеха при помощи кислотного катализа; при этом катализатор активирует либо фторкетон (А), либо атакующий агент (В), например [16, 123]:

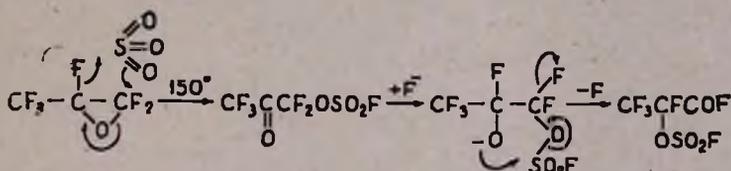


Ввиду пониженной основности, электрофильное присоединение типа (А) к фторкетонам и их имидам затруднено [2, 16].

Не менее успешным оказалось использование основных катализаторов в случае реакций с электрофильными соединениями. При этом, аналогично кислотному, основной катализатор может активировать либо фторкарбонильное соединение, превращая его в нуклеофильный α -замещенный алколят (В, Г) [63, 124, 125], либо атакующий агент, переводя его в нуклеофильное сопряженное основание (Д) [16, 126]:



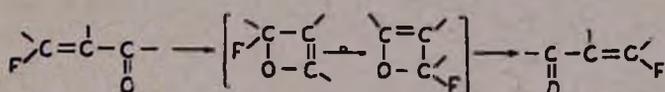
Такое основание, как анион фтора, катализирует перегруппировку фторсульфата оксипентафторацетона в α -фторсульфоноксифторангидрид [2, 127], вероятно, благодаря внутримолекулярному ацилированию промежуточно образующегося α -фторалколята.



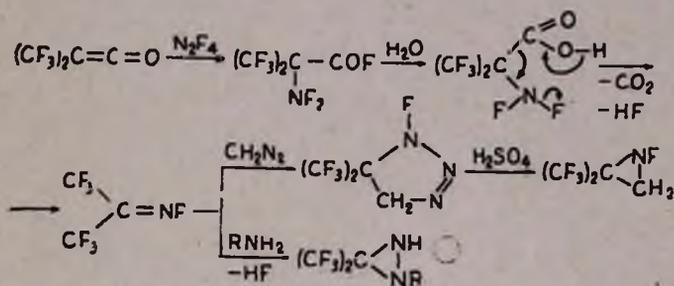
Сильнейшая электрофильность групп $\text{C}=\text{O}$ во фторкетонах [16] и в производных фторкарбонновых кислот [2, 128], групп $\text{C}=\text{N}$ в ацилимидах гексафторацетона [129] и связи $\text{C}=\text{C}$ в перфтортетраметилаллене [2] проявляется в окислительно-восстановительных реакциях с третичными аминами*. Образующийся в результате дегидрирования третичного амина виниламин дает с галондангидридами кислот винилкетоны, с алленом—продукт присоединения, а с ацилиминами—циклоаддукты.

* Бис(трифторметил)кетен и его имины под действием третичных аминов димеризуются [14], а бис(трифторметил)тиокетен дает с диметилаллином продукт присоединения по связи $\text{C}=\text{S}$ [130].

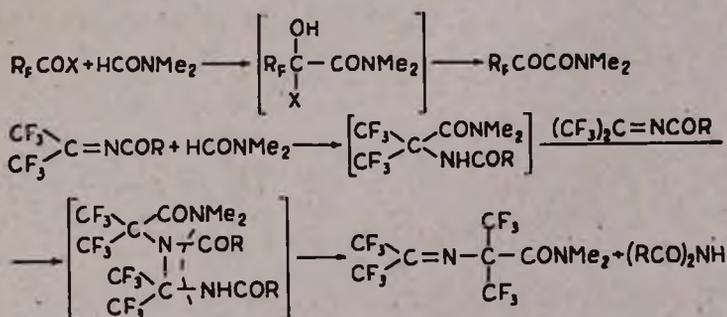
ильных соединениях. При этом происходит своеобразная перегруппировка, в результате которой атомы кислорода и фтора меняются местами [12, 136].



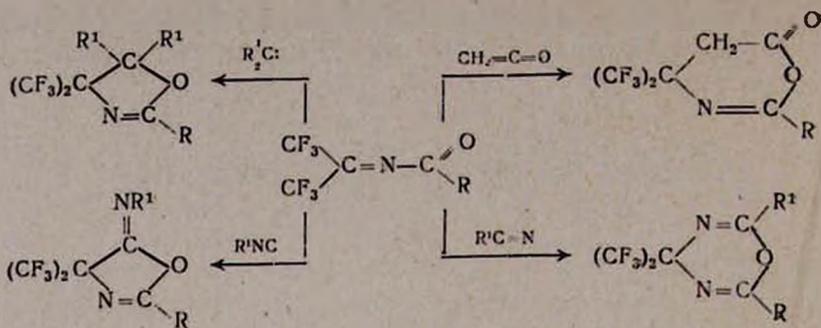
Имины фторкетонов также вступают в реакции циклоприсоединения с диенами и диазосоединениями [126, 137]. Особенно активны имины с электрооакцепторными заместителями как у углерода, так и у азота. Например, N-фторимин, легко получаемый из бис(трифторметил)кетена, реагирует с первичными и вторичными аминами при -70° , а с диазометаном — при -50° [118]



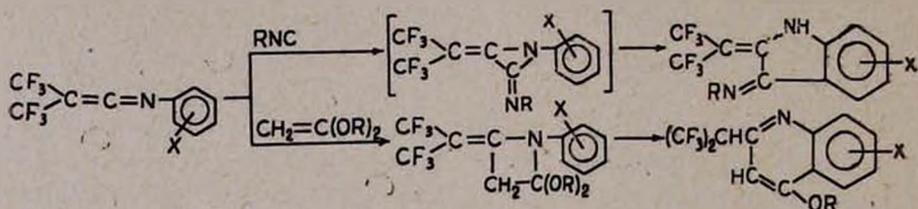
Ацилимины фторкетонов настолько активны, что, подобно галогенангидридам фторкарбоновых кислот [138], реагируют при комнатной температуре и без катализаторов с таким растворителем, как диметилформамид.



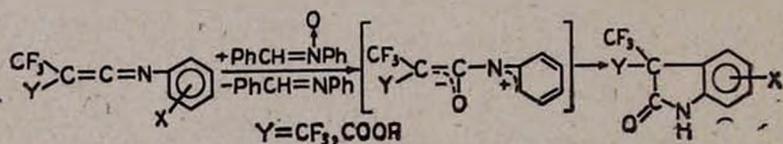
Особенно характерны не известные ранее для ацилиминов реакции 1,4-диполярного циклоприсоединения N-ацилиминов фторкетонов с диазометаном, карбенами, изонитрилами и соединениями, содержащими кратные связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ [139, 140]



Для N-арилиминов бис(трифторметил)кетена обнаружены характерные реакции циклоприсоединения с участием ароматического кольца, в которых N-арилкетенимины ведут себя формально как 1,4-дипольные соединения. Однако для реакций, структурно подобных реакции Дильса-Альдера, в которых одна из кратных связей диена входит в состав ароматического цикла, более вероятен не синхронный, а двухстадийный механизм: сначала образуются бетайны или малые циклы, которые затем стабилизируются за счет реакции с ароматическим кольцом [14, 141], например:

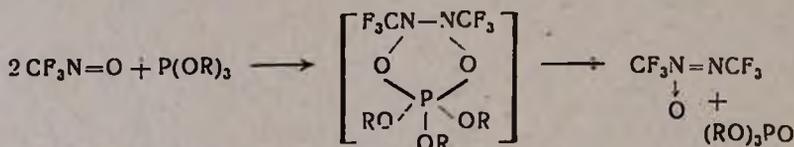
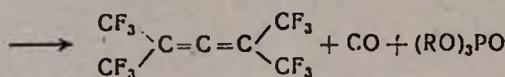
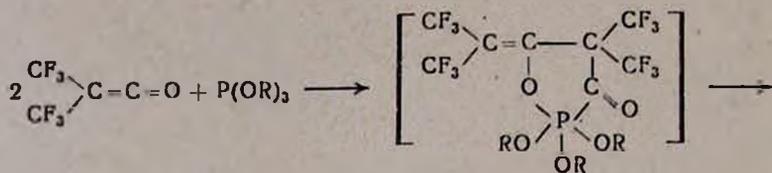
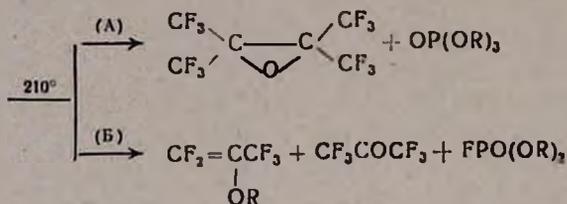
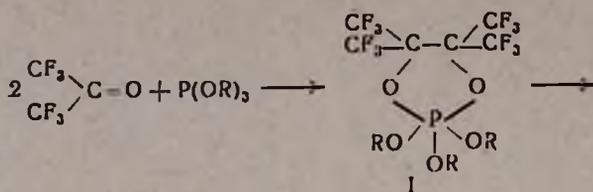


К превращениям такого типа относятся и необычная реакция N-арилкетениминов с нитронами, которые здесь выступают в роли источников кислорода [14, 142].

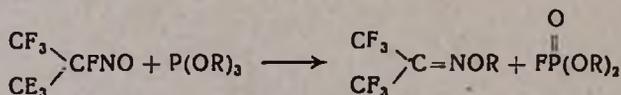


В случае N-бензолсульфонил-бис(трифторметил)кетенимина, в котором арильное кольцо не сопряжено со связью C=N, так же как и в реакции с бис(трифторметил)кетеном замещенные оксиндолы образуются за счет N-фенильного кольца нитрона [142].

В роли окислителей нитроны выступают и в реакции с уникально стабильным перфтор- α -лактамом, полученным элиминированием бис(трифторметил)кетена [134, 143].

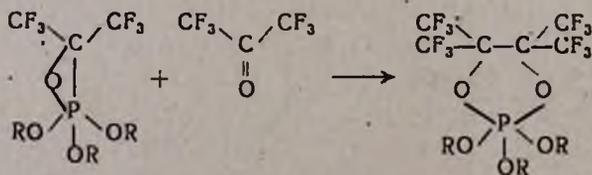


Циклический фосфоран (I) разлагается лишь при нагревании, причем реакция идет по двум направлениям (А) и (Б); второй путь распада (Б) аналогичен образованию эфиров оксимов из вторичных перфторнитрозоалканов [147].



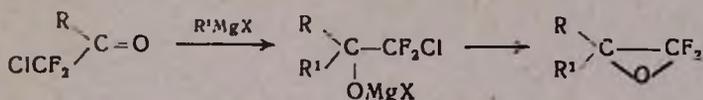
Полная аналогия наблюдается в случае реакций Аллена для α -хлорперфторнитрозоалканов и Перкова для α -хлорфторкетонев [147].

Первым актом всех этих реакций является атака фосфита на электрофильный атом углерода или азота [16, 147]. Образующийся затем напряженный трехчленный фосфоран либо изомеризуется, либо присоединяет следующую молекулу электрофильного непредельного соединения с разрывом связи С—Р, а не Р—О [16, 119] (так же, как при распаде четырехчленных циклических интермедиатов в реакции Виттига), например:



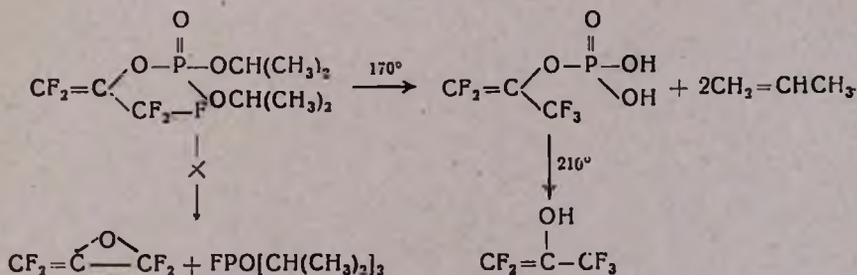
Поэтому в реакции с фосфитами две молекулы фторсодержащего кетона или кетена соединяются между собой за счет образования связи C—C, в отличие от реакции с изонитрилами, в которой образуется связь C—O [16, 148]. !

Трифторметильные группы в гексафторацетоне и его производных инертны и не вступают в превращения*. Это хотя и ограничивает синтетические возможности перфторкетонов, но удобно тем, что реакции карбонильной группы не осложняются участием других реакционных центров молекулы [16, 126]. Однако замена некоторых атомов фтора на хлор заметно «оживляет» фторалкильные группы, так что хлорфтор-



кетоны уже вступают в реакцию Перкова [46]. Оказалось, что атомы хлора легко подвергаются также внутримолекулярному нуклеофильному замещению в случае алколюатов третичных полифторкарбинолов**. В результате получен широкий круг полифторированных α -окисей [2].

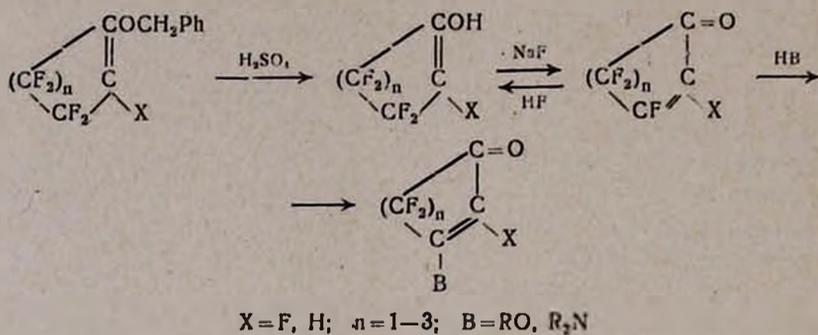
Одно из самых выдающихся исследований, выполненных в лаборатории фторорганических соединений в последнее время, посвящено метастабильным енолам [117, 150]. Примечательно, что новый вид десмотропии был обнаружен случайно при изучении термоллиза диизопропилперфторизопропилфосфата, полученного из хлорпентафторацетона по реакции Перкова. Большое родство фосфора к фтору давало основание ожидать, что этот фосфат при нагревании будет расщепляться на диизопропилфторфосфат и окись тетрафтораллена. Однако на самом деле отщепляется пропилен, а образующийся моноэфир фосфорной кислоты подвергается аутокатализируемому кислотному расщеплению с образованием перфторпролен-2-ола—первого представителя пространственно-незатрудненных метастабильных енолов с исключительно высокой кинетической устойчивостью [117].



* Напротив, подвижность аллильных атомов фтора в бис(трифторметил)кетене и в N-перфторпропилдифенилкетениimine обуславливает легкую изомеризацию этих гетерокумуленов в гетеродиены [14].

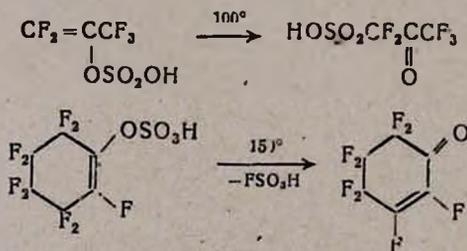
** Известны также аналогичные межмолекулярные реакции [149].

В дальнейшем этим же методом, а также кислотным гидролизом соответствующих фосфатов или бензиловых эфиров был получен ряд алифатических и алициклических енолов. При этом установлено, что необычайно высокий барьер перехода в кетоформу сохраняется и при замене одного атома фтора в трифторметильной группе (но не в дифторметиленовой) на хлор или водород [151]. Алициклические енолы сохраняют стабильность даже при замене винильного атома фтора на хлор или перфторэтильную группу [152—154]. Наиболее характерной особенностью алициклических енолов является легкое дегидрофторирование под действием слабых оснований* и последующее винильное замещение β-атома фтора [150].



Интересно, что дегидрофторирование обратимо, чем экспериментально подтверждается гипотеза о 1,4-присоединении галоидоводородов к α,β-ненасыщенным карбонильным соединениям [157].

Общее свойство алифатических и алициклических енолов—способность давать O-производные за счет замещения подвижного водорода на алкил, ацил или группу SO₃H. Сульфат перфторпропенола при нагревании изомеризуется в сульфокетон, алициклический же сульфат элиминирует фторсульфоновую кислоту [154, 158].



Перфторпропен-2-ол дает и другие O-производные CF₂=C(CF₃)OX (X=Li, R₃Si, R₃Ge, R₃Sn, R₂P) или C-производные XCF₂COCF₃ (X=Hal, NO, ArN=N, RHg) [158, 159]. При действии кислот на меркурпентафторацетон регенерируется исходный енол; таким образом подтвержден предполагавшийся ранее перенос реакционного центра при протодемеркурировании α-меркуржкарбонильных соединений [159].

* В присутствии водной гидроокиси калия фторциклоалкеноны подвергаются галоформному распаду с образованием кислот с концевой кратной связью [155, 156].

Метастабильный перфторпропен-2-ол нацело изомеризуется в пентафторацетон при нагревании до 180°, а также в присутствии слабых оснований [150]. В отличие от этого, α -гидрогексафторизомасляный альдегид находится в таутомерном равновесии с соответствующим енолом, содержание которого увеличивается (вплоть до 100 %) с увеличением основности растворителя [9]. Здесь присутствие электрооакцепторных трифторметильных групп, как и следовало ожидать, значительно увеличивает склонность к енолизации.

Однако оказалось, что в случае бис(перфторацил)метанов, напротив, введение перфторалкильных или перфторацильных групп резко подавляет енолизацию, так что соединения $(CF_3CO)_2CHCF_3$ и $(C_3F_7CO)_3CH$ существуют нацело в виде ди- или, соответственно, трикетонной формы [86, 87]. Очевидно, объемистые группировки препятствуют созданию плоского хелатного цикла *цис*-енола.

Интересно, что для гептафторацетилацетона $(CF_3CO)_2CHF$ наблюдается довольно значительный энергетический барьер енолизации метастабильной дикетонной формы. В состоянии равновесия этот β -дикетон енолизирован на 90% [107], в отличие от нацело енолизированного гексафторацетилацетона $(CF_3CO)_2CH_2$.

Изложенное выше, как нам кажется, дает представление (хотя и не полное) о том вкладе, какой внесла лаборатория в развитие химии фторорганических соединений. Закончим цитатой: «Когда оглядываешься на путь, который прошла химия фтора, то видишь, что многое, ранее поражавшее воображение химика, стало обычным... Однако своеобразие этой области химии так велико, что она до сих пор дарит новые явления и факты, которые, с одной стороны, расширяют теоретические представления в химии, а с другой—приводят к важным практическим результатам. Обе эти стороны доставляют огромное удовлетворение исследователю» [2].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1098.
2. И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук, Усп. хим. 44, 685 (1975).
3. И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук, Усп. хим. 45, 1139 (1976).
4. И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская, ДАН СССР 57, 49 (1947).
5. Н. Ф. Тейлор, П. В. Кент, в сб. «Успехи химии фтора», т. 3—4, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 374.
6. M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976.
7. И. Л. Кнунянц, ВХО им. Менделеева, 7, 276 (1962).
8. Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Там же, 15, 5 (1970).
9. И. Л. Кнунянц, Е. М. Рохлин, Ю. А. Чебурков, Там же, 15, 15 (1970).
10. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц, Усп. хим., 35, 979 (1966).
11. Синтезы фторорганических соединений, под ред. И. Л. Кнунянца, Г. Г. Якобсона, Изд. «Химия», М., 1973.
12. Е. М. Рохлин, Е. Г. Абдуганиев, У. Утебаев, Усп. хим., 45, 1177 (1976).
13. Б. Л. Дяткин, Н. И. Деягина, С. Р. Стерлин, Там же, 45, 1205 (1976).
14. Н. П. Гамбарян, Там же, 45, 1251 (1976).
15. И. Н. Рсжков, Там же, 45, 1222 (1976).

16. N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zelfman, Cheng Ching-yun, I. L. Knunyants, *Angew. Chem.*, **78**, 1008 (1966).
17. L. S. German, I. L. Knunyants, *Там же*, **81**, 321 (1969).
18. Yu. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, *Fluor. Chem. Revs.*, **1**, 107 (1967).
19. B. L. Dyaikin, E. P. Mochalina, I. L. Knunyants, *Там же*, **3**, 45 (1969).
20. Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымищ, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, *Франц. пат.* 2212361 (1974); *С. А.* **82**, 157007 (1975).
21. Б. Р. Лившиц, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, Г. Л. Берестнева, Т. Х. Дымищ, *ВМС*, **15А**, 961 (1973).
22. В. Р. Полищук, Н. Н. Бубнов, Л. С. Герман, Э. П. Лурье, С. П. Солодовников, Б. Л. Туманский, И. Л. Кнунянц, *ДАН СССР*, **241**, 373 (1978).
23. В. Р. Полищук, М. Ю. Антипин, В. И. Бахмутов, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, Т. В. Тимофеева, Ю. Т. Стручков, Б. Л. Туманский, И. Л. Кнунянц, *Там же*, **249**, 1125 (1979).
24. И. Л. Кнунянц, М. Д. Баргамова, *Там же*, **223**, 1371 (1975).
25. И. Л. Кнунянц, М. Д. Баргамова, С. И. Плетнев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1980**,
26. М. Д. Баргамова, Н. С. Мирзабекянц, Ю. А. Чеburkov, И. Л. Кнунянц, *Там же*, **1978**, 1326.
27. K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, P. K. Phleme, *Angew. Chem.*, **88**, 311 (1976),
28. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Н. Б. Казьмина, *Пат. ФРГ* 2014216 (1971); *С. А.* **78**, 25310 (1972).
29. В. Р. Полищук, Б. Я. Медведев, Н. Н. Бубнов, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 2805.
30. V. R. Pollshchuk, L. S. German, *Tetrah. Lett.*, **1972**, 5169.
31. Н. Б. Казьмина, Л. С. Герман, И. Д. Рубин, И. Л. Кнунянц *ДАН СССР*, **194**, 1329 (1970).
32. Н. Н. Рожков, В. А. Шрейдер, *Там же*, **250**, 396 (1980).
33. В. А. Гринберг, В. Р. Полищук, Л. С. Каневский, Л. С. Герман, Ю. Б. Васильев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1979**, 2356.
34. Ю. Б. Васильев, В. А. Гринберг, Л. С. Герман, Л. С. Каневский, В. Р. Полищук, III Всесоюзн. конф. по химии фторорганич. соед., Тезисы докладов, Одесса, 1973, стр. 104.
35. Р. Д. Чамберс, Р. Г. Моббс, в сб. «Успехи химии фтора», т. 3—4, «Химия», Л., 1970, стр. 255.
36. Пат. США 2409274 (1946); *С. А.* **41**, 982 (1947).
37. Пат. США 2409315 (1946); *С. А.* **41**, 987 (1947).
38. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 261.
39. И. Л. Кнунянц, А. И. Щекотихин, А. В. Фокин, *Там же*, **1953**, 282.
40. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, *Там же*, **1956**, 1353.
41. К. Н. Макаров, L. L. Gerulits, I. L. Knunyants, *J. Fluor. Chem.*, **10**, 157 (1977).
42. К. Н. Макаров, L. L. Gerulits, Yu. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, *Там же*, **10**, 323 (1977).
43. Ю. А. Южелевский, Н. Н. Федосеева, К. Н. Макаров, Л. Л. Гервиц, *ВМС*, **19Б**, 874 (1977).
44. Л. Л. Гервиц, К. Н. Макаров, И. Л. Кнунянц, III Всесоюзн. конф. по химии фторорганич. соед., Тезисы докладов, Одесса, 1978, стр. 34.
45. Л. Л. Гервиц, К. Н. Макаров, Ю. А. Чеburkov, *Там же*, стр. 51.
46. К. Н. Макаров, В. Ф. Сиггирев, *Там же*; стр. 54.
47. Н. Б. Казьмина, Г. С. Красникова, Э. П. Лурье, Е. И. Мысов, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 2525.
48. Н. Б. Казьмина, И. Л. Кнунянц, Е. И. Мысов, Г. М. Кузьянц, *Там же*, **1978**, 163.
49. Н. Б. Казьмина, И. Л. Кнунянц, Г. М. Кузьянц, Е. И. Мысов, Э. П. Лурье, *Там же*, **1979**, 118.

50. Л. Л. Гервиц, Л. А. Розов, Н. С. Мирзабекянц, К. Н. Макароз, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1976, 1676.
51. Н. С. Мирзабекянц, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1977, 2517.
52. Н. С. Мирзабекянц, Л. Л. Гервиц, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1977, 2772.
53. Ю. В. Зейфман, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 946.
54. Ю. В. Зейфман, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 2640.
55. Э. П. Лурье, Е. Г. Гальперн, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 619.
56. I. L. Knunyants, L. A. Rozov, Yu. V. Zelfman, Yu. A. Cheburkov, J. Fluor. Chem., 10, 351 (1977).
57. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, Ю. С. Константинов, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 185, 1305 (1965).
58. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунянц, Там же, 186, 106 (1966).
59. В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2024.
60. Л. А. Розов, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 2750.
61. Ю. В. Зейфман, Е. Г. Тер-Габриэлян, Л. А. Симомян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Там же, 1976, 1813.
62. Е. Г. Тер-Габриэлян, Н. П. Гамбарян, В. В. Зейфман, Там же, 1978, 1888.
63. Ю. В. Зейфман, Е. Г. Тер-Габриэлян, Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Там же, 1979, 396.
64. Л. А. Симомян, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Там же, 1980, 358.
65. Ю. В. Зейфман, Е. М. Рохлин, У. Утебаев, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 226, 1337 (1976).
66. И. Л. Кнунянц, И. Н. Рожков, А. А. Степанов, М. Ю. Антипин, М. А. Краверс, Ю. Т. Стручков, Там же, 248, 1128 (1979).
67. М. В. Урушадзе, Е. Г. Абдуганиев, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1347.
68. М. В. Урушадзе, Е. Г. Абдуганиев, З. Е. Самойлова, Х. Хафизов, Е. М. Рохлин, Р. Г. Костяновский, Там же, 1973, 176.
69. Ю. В. Зейфман, В. В. Тюленева, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 201, 1359 (1971).
70. С. Р. Стерлин, В. М. Измайлов, В. Л. Исаяев, А. А. Шаль, Р. Н. Стерлин, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева, 18, 710 (1973).
71. А. Ф. Елеев, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2360.
72. С. О. Коштоян, Ю. В. Зейфман, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 185, 837 (1969).
73. Б. Л. Дяткин, С. Р. Стерлин, Л. Г. Журавкоза, Б. И. Мартынов, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 9, 1786 (1973).
74. Ю. В. Зейфман, Д. П. Дельцова, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1795.
75. Л. А. Розов, Н. С. Мирзабекянц, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1974, 1355.
76. Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. П. Лурье, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Там же, 1975, 1380.
77. Ю. В. Зейфман, В. В. Тюленева, А. П. Плещикова, Р. Г. Костяновский, И. Л. Кнунянц, Там же, 1975, 2732.
78. Ю. В. Зейфман, Д. П. Дельцова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1976, 591.
79. И. Л. Кнунянц, Е. Г. Тер-Габриэлян, Ю. В. Зейфман, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, Е. И. Мысов, А. И. Луценко, П. В. Петровский, ДАН СССР, 228, 1344 (1976).
80. И. Л. Кнунянц, М. П. Красуская, Е. И. Мысов, И. А. Мухтаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 2141.
81. J. A. Young, Fluor. Chem. Revs, 1, 359 (1967).
82. У. Шеппард, К. Шаргс, Органическая химия фтора, Изд «Мир», М., 1972, стр. 236.

83. R. D. Chambers, R. A. Storey, W. K. R. Musgrave, Chem. Commun., 1966, 384.
84. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. I. Martynov, E. I. Mysov, I. L. Knunyants, Tetrah., 27, 2843 (1971).
85. L. L. Gervits, K. N. Makarov, Yu. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, J. Fluor. Chem., 9, 45 (1977).
86. И. Л. Кнунянц, Е. М. Рохлин, А. Ю. Волконский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 477.
87. Е. М. Рохлин, А. Ю. Волконский, Там же, 1979, 2156.
88. С. Т. Кочарян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
89. Ю. В. Зейфман, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1229.
90. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1980.
91. T. J. Brice, J. D. La Zerte, L. J. Hals, W. H. Pearlson, J. Am. Chem. Soc., 75, 2698 (1953).
92. I. L. Knunyants, G. A. Sokolski, Angew. Chem., 84, 623 (1972).
93. G. A. Olah, Y. K. Mo, Advances in Fluorine Chemistry, 7, 69 (1973).
94. Г. Г. Белецкий, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2365.
95. Г. Г. Белецкий, Г. И. Савичева, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Там же, 1978, 1430.
96. Г. Г. Белецкий, Г. И. Савичева, Л. С. Герман, Там же, 1978, 1433.
97. Г. Г. Белецкий, В. А. Петров, Л. С. Герман, Там же, 1980.
98. В. А. Петров, Г. Г. Белецкий, Л. С. Герман, Там же, 1980.
99. Г. Г. Белецкий, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Там же, 1975, 2728.
100. Г. Г. Белецкий, Г. И. Савичева, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Там же, 1978, 1640.
101. Т. И. Филякова, Г. Г. Белецкий, Э. П. Лурье, А. Я. Запелалов, И. П. Коленко, Л. С. Герман, Там же, 1979, 681.
102. В. М. Измайлов, Р. Н. Стерлин, В. Л. Исась, А. А. Листоз, И. В. Толпиков, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева 19, 354 (1974).
103. Б. Л. Дяткин, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 176, 1306 (1967).
104. М. А. Курыкин, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980.
105. Чень Цин-юнь, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 133, 1113 (1960).
106. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Перлова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1576.
107. И. И. Кротович, М. А. Курыкин, Ю. Н. Студнев, Л. С. Герман, А. В. Фокин, Симпозиум «Синтез, свойства и применение фторсодержащих кетонов и дикетонов», Тезисы докладов, Свердловск, 1979, стр. 29.
108. W. J. Middleton, J. Org. Chem., 30, 1402 (1965).
109. Ю. В. Самусенко, А. М. Александров, Л. М. Ягупольский, ЖОрХ, 11, 626 (1975).
110. Э. П. Лурье, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Там же, 7, 1835 (1971).
111. Е. Г. Тер-Габриелян, Н. П. Гамбарян, Э. П. Лурье, П. В. Петровский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 1061.
112. Е. Г. Тер-Габриелян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1980.
113. Е. Г. Тер-Габриелян, Н. П. Гамбарян, Э. П. Лурье, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 1980.
114. A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, I. V. Zlotina, B. V. Lokshin, I. F. Leshcheva, G. K. Znobina, K. N. Anisimov, J. Organomet. Chem., 110, 339 (1976).
115. А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, Б. В. Локшин, И. Ф. Лещева, Г. К. Знобина, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1124.
116. Г. Г. Александров, И. Б. Злотина, Г. К. Знобина, Н. Е. Колобова, Ю. Т. Стручков, Коорд. химия, 1, 1552 (1975).
117. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Э. П. Лурье, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 217, 1320 (1974).
118. B. L. Dyatkin, K. N. Makarov, I. L. Knunyants, Tetrah., 27, 51 (1971).
119. Б. Л. Дяткин, Докт. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
120. R. L. Adelman, J. Org. Chem., 33, 100 (1968).

121. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, А. А. Геворкян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 1377.
122. Л. А. Симомян, Н. П. Гамбарян, П. В. Петровский, И. Л. Кнунянц, Там же, 1968, 370.
123. Л. А. Симомян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
124. Z. Zibonics, N. Ishikawa, J. Fluor. Chem., 8, 43 (1976).
125. У. Утебаев, Е. Г. Абдуганиев, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 367.
126. Н. П. Гамбарян, Докт. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
127. И. П. Коленко, Т. И. Филякова, А. Я. Запечалов, Е. П. Мочалина, Л. С. Герман, В. Р. Полищук, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 667.
128. А. М. Кржижевский, Н. С. Мирзабекянц, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1974, 2513.
129. З. В. Сафронова, Л. А. Симомян, Н. П. Гамбарян, Арм. хим. ж., 32, 315 (1979).
130. M. S. Raasch, J. Org. Chem., 37, 1347 (1972).
131. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 12, 1371 (1976).
132. N. Shtimizu, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 100, 4260 (1978).
133. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2662.
134. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Э. П. Лурье, Там же, 1979, 1788.
135. А. А. Геворкян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
136. И. Л. Кнунянц, М. Д. Баргамова, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 2822.
137. R. G. Kostyanovsky, J. I. Tchervin, A. A. Fomichov, Z. E. Samojlova, S. N. Makarov, Yu. V. Zelfman, B. L. Dyatkin, Tetrah. Lett., 1969, 4021.
138. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., сер. хим., 1970, 2272.
139. З. В. Сафронова, Л. А. Симомян, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Там же, 1979, 1826.
140. Л. И. Крюков, Л. Ю. Крюкова, М. А. Курыкин, Р. Н. Стерлин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева, 24, 393 (1979).
141. Э. А. Аветисян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1976.
142. Д. П. Дельцова, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1881.
143. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Е. И. Мысов, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 1980.
144. Л. А. Симомян, Э. А. Аветисян, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2061.
145. Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1975, 1898.
146. Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1974, 1904.
147. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Ю. С. Константинов, С. Р. Стерлин, И. Л. Кнунянц, Там же, 1967, 2297.
148. Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1973, 2562.
149. С. G. Krespan, J. Org. Chem., 43, 637 (1978).
150. H. Hart, Chem. Revs., 79, 520 (1979).
151. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 11, 1370 (1975).
152. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 493.
153. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 1193.
154. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, Там же, 1978, 2775.
155. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 233, 591 (1977).
156. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 239, 330 (1978).
157. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 231, 864 (1976).
158. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Э. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 11, 1604 (1975).
159. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Там же, 12, 1379 (1976).