

УДК 542.91:547.416

α -ФТОРАЛКИЛАМИНЫ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКОВ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ФТОР-ИОНА

В.Э. Бойко^{а,б}, В.Л. Дон^{а,б}

^а*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.
e-mail: boykii@mail.ru*

^б*ООО НПО «ПиМ-Инвест», 119991, Москва, Ленинский проспект, 47.*

Аннотация: Мини-обзор посвящен α -фторалкиламинам, в том числе соединениям, содержащим более одного атома азота в α -положении к фтору, их получению, свойствам и применению в синтезе фторалифатических и фторароматических соединений в качестве источников нуклеофильного фтор-иона.

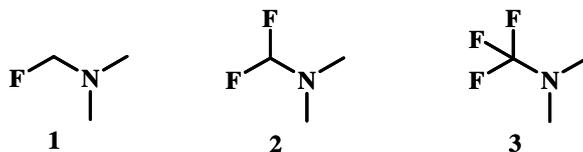
Ключевые слова: фтор-ион, α -фторалкиламины, фторметилдиметиламин, дифторметилдиметиламин, трифторметилдиметиламин, бис-(диметиламино)дифторметан, формамидиний гидрофторид, гуанидиний фторид, трис-(диметиламино)фторметан.

Фтор-ион играет большую роль в химии фторорганических соединений. Он не только способен замещать другие галогены и различные уходящие группы на фтор, но, что особенно важно, способен генерировать фторсодержащие анионы из электрофильных ненасыщенных соединений. Нуклеофильность фтор-иона кардинальным образом зависит от среды. В протонных растворителях, а особенно в воде, фтор-ион в силу своего малого радиуса и высокой плотности заряда образует сильные водородные связи и вследствие этого является слабым нуклеофилом. Внутренняя сфера гидратированного фтор-иона содержит пять прочно связанных молекул воды, в отличие от ионов хлора (три) брома (две). [1]. Этим объясняется порядок нуклеофильности галогенид ионов в воде $I^- < Br^- < Cl^- >> F^-$ [2, 3]. В полярных апротонных растворителях порядок силы нуклеофила меняется на обратный: $F^- >> Cl^- > Br^- > I^-$ [1]. В полярных апротонных растворителях нуклеофильность фтор-иона зависит в том числе и от катиона. Зависимость обусловлена преимущественно радиусом катиона, определяющим способность к диссоциации [4, 5]. Источники фтор-иона для большинства реакций это в первую очередь фториды щелочных металлов. Растворимость

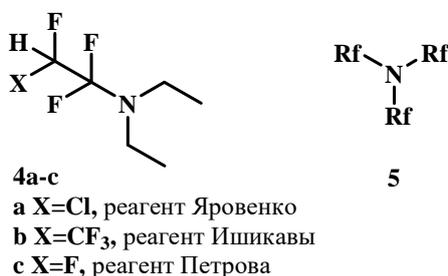
неорганических фторидов в полярных апротонных растворителях мала. Увеличивает нуклеофильность фтор-иона специфическая сольватация катиона, как например комплексообразование с краун эфирами [6]. Значительно больше растворимость тетраалкиламмониевых солей, и они являются очень эффективными источниками фтор-иона для многих реакций, однако их чрезвычайно сложно получить в безводном виде, а наличие воды снижает активность фтор-иона [7]. Из экономических соображений, для масштабных промышленных синтезов в 70-80 годы этот выбор ограничивался фторидом калия. Задача поиска новых альтернативных источников фтор-иона была крайне актуальна в 70-80 годы прошлого века, когда И. Л. Кнунянц обратил свое внимание на α -фторалкиламины, и продолжает оставаться актуальной сейчас.

1. α -Фторалкиламины

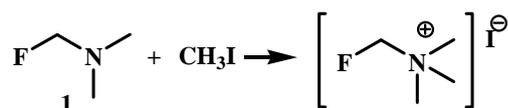
Известен целый ряд α -фторалкиламинов, к которым относятся фторметилдиалкиламины, в том числе фторметилдиметиламин (1) [8], дифторметилдиметиламин (2) [9-10], трифторметилдиалкиламины (3) [11-14],



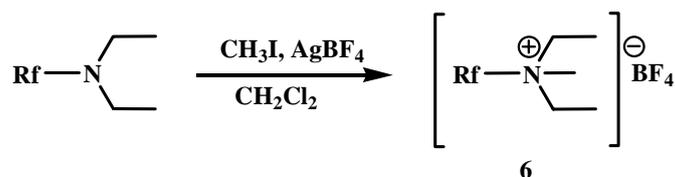
полифторалкиламины - наиболее изученные из них, получаемые взаимодействием фторолефинов с диалкиламинами, которые называют иначе фторалкиламино реагенты (ФАР) (4a-c) [15-17], а также перфтортриалкиламины (5) [18-22].



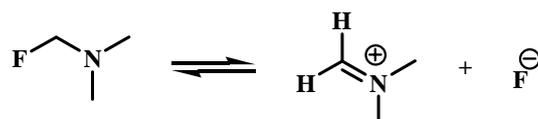
Подобно остальным третичным аминам α -фторалкиламины, за исключением перфторалкиламинов, лишенных основных свойств [23], образуют четвертичные аммониевые соли при действии алкилирующих агентов. Кристаллический йодистый фторметил(триметил)аммоний образуется при смешении фторметилдиметиламина (1) с йодистым метилом [8], такая же соль получена из дифторметилтриметиламина (2) [24].



Четвертичные соли трифторотриметиламина и полифторотриалкиламинов (**6**) получены взаимодействием с йодистым метилом в присутствии тетрафторбората серебра [23].



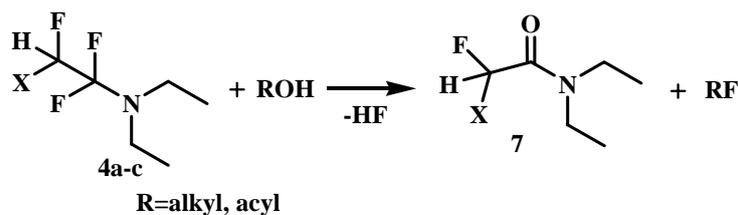
Общим свойством α -фторалкиламинов является высокая подвижность α -атомов фтора. Причиной подвижности α -атомов фтора является стабилизация катиона, образующегося при отрыве фтор-иона, неподеленной парой азота [25].



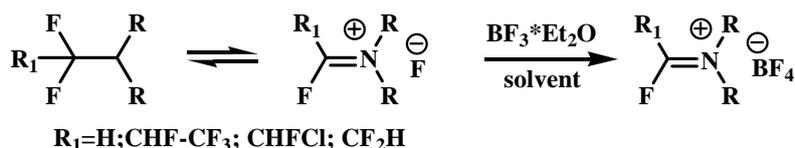
Все α -фторалкиламины легко гидролизуются водой и энергично взаимодействуют с различными гидроксилсодержащими соединениями. Это их свойство нашло широкое применение для замещения гидроксильных групп на фтор.

Наиболее широко для этой цели применяются ФАР: реагенты Яровенко (**4a**) и Ишикавы (**4b**), получаемые соответственно взаимодействием хлортрифторэтилена и перфторпропилена с диэтиламино, а также продукт взаимодействия с диэтиламино тетрафторэтилена, называемый также реагентом Петрова (**4c**).

Из спиртов взаимодействием с ФАР получают монофторалканы [15-17, 28], а из кислот и из сульфокислот - фторангидриды и сульфонилфториды [15, 26-28]. Вторым продуктом этой реакции является соответствующий амид (**7**), в случае реактива Яровенко - диэтиламид хлорфторуксусной кислоты, Ишикавы - диэтиламид 2,3,3,3-тетрафторпропионовой кислоты, и диэтиламид дифторуксусной кислоты в случае реагента Петрова.



С кислотами Льюиса фторалкиламины, в частности ФАР, образуют иминиевые соли (8) [29].



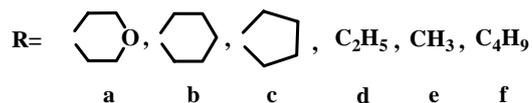
Такие иминиевые соли используют в синтезе фторсодержащих гетероциклов [29-31].

Реакциям ФАР, наиболее часто используемых в качестве фторирующих реагентов для замены гидроксила на фтор: реактивам Яровенко, Ишикавы и Петрова, а также применению полученных из них взаимодействием с кислотами Льюиса иминиевых (иммониевых) ионов в синтезе гетероциклов посвящен ряд обзоров [30-38].

Здесь нам хотелось бы подробнее остановиться на других α-фторалкиламинах, как ковалентных соединений, которые однако могут рассматриваться как равновесные мезомерные иминиевые структуры, способные выступать в качестве источников фтор-иона, так и ионных бис- и трис-(диамино)фторметанах, где фтор-ион координирован с алкилиминиевым катионом, которые также представляют огромный интерес в качестве источников фтор-иона.

1.1. Фторметилдиметиламин

Фторметилдиалкиламины были впервые получены в 1970 г. расщеплением соответствующих аминалей (9) фторангидами карбоновых кислот [8].



В отличие от полученных ранее хлорметил-, бромметил- и йодметилдиалкиламинов, которые проявляли солеобразные свойства и рассматривались как карбиминиевые соединения [39], фторметилдиалкиламины оказались жидкостями с невысокой температурой кипения, растворимыми в полярных и неполярных органических растворителях, типичными

ковалентными соединениями [8]. Однако в ^{19}F спектре фторметилдиалкилмина (**1b**) спин-спиновое взаимодействие F-H наблюдалось только при отрицательных температурах, при повышении температуры оно исчезало, во фторном спектре триплет переходил в синглет, а, соответственно, в протонном спектре дублет в синглет, что свидетельствовало о быстром обмене фторов между молекулами, т.е. о преобладании ионной структуры [8].

Простейший из фторметилдиалкиламинов фторметилдиметиламин представляет собой бесцветную жидкость, кипящую 46°C при нормальном давлении, растворимую в пентане, эфире и других полярных и неполярных органических растворителях. В начале двухтысячных фторметилдиметиламин явился объектом исследований молекулярной структуры и квантово-химических расчетов, была построена модель молекулы в газовой фазе [25].

Исследование FCH_2NMe_2 газовой электронографией показало его существование в виде единственного конформера с антиперепланиарной ориентацией C–F связи по отношению к неподеленной паре N (см. Рис.1).

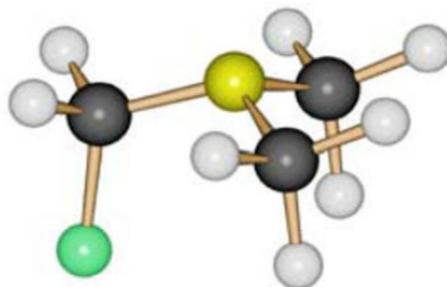
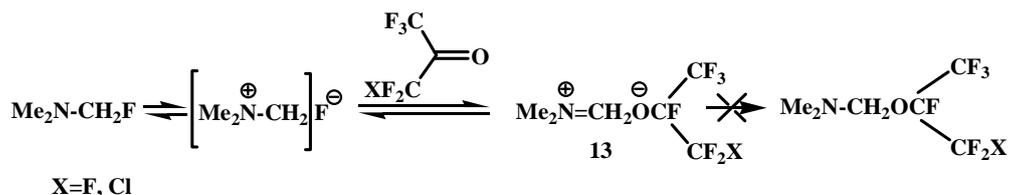


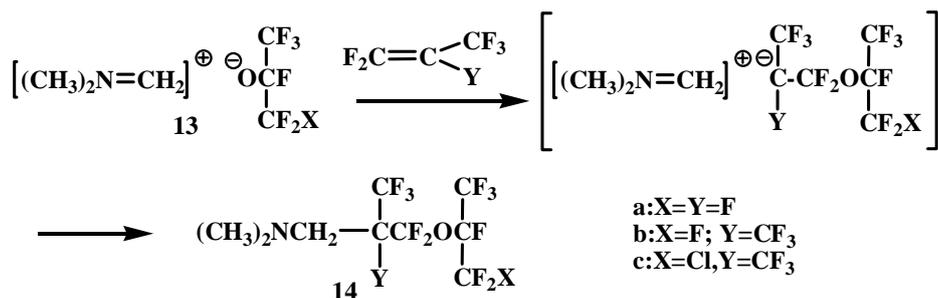
Рисунок 1. Молекулярная модель FCH_2NMe_2 .

Донорно-акцепторное взаимодействие между неподеленной электронной парой и вицинальными σ^* орбиталями - так называемое аномерное взаимодействие, рассматриваемое в классическом варианте как резонансные структуры амин - ион иминия, приводит к ожидаемым структурным последствиям - укорочению связи между атомом азота и связанным со фтором атомом углерода [$\text{N}-\text{CF} = 1,408\text{\AA}$], по сравнению с длиной связи азот - метильная группа [$\text{N}-\text{CMe} = 1,466\text{\AA}$], удлинению связи C–F до $1,410\text{\AA}$ и увеличению углов связей азота и углерода. Рассчитанные квантово-химическим путем величины близки к экспериментальным. Рассчитанная квантово-химическим путем энергия взаимодействия неподеленной пары азота с σ^* орбиталью C–F связи в антиперепланиарной ориентации составляет $28,2$ ккал/моль [25].

Эти исследования хорошо согласуются с открытыми в 80-х годах в лаборатории Кнунянца реакциями.



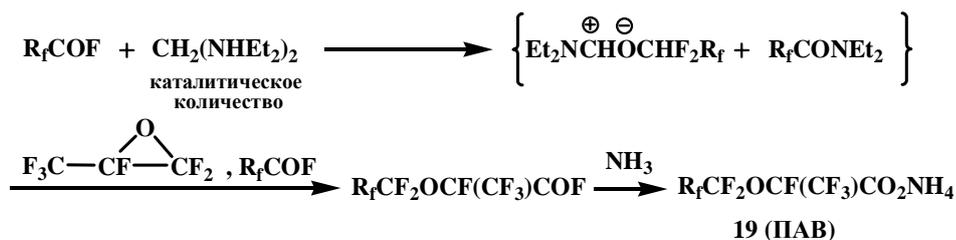
Эти соли легко реагируют с перфторпропиленом и перфторизобутиленом, образуя продукты присоединения перфторалкокси-аниона и метилениминиевого катиона по кратной связи олефина. Поскольку легкость присоединения уменьшается от перфторизобутилена к перфторпропилену и тетрафторэтилену, который совсем не удалось вовлечь в эту реакцию, авторы предположили нуклеофильный механизм присоединения соли, когда сначала происходит атака перфторалкоксианиона на олефин, а затем полученный β-алкоксикарбанион ковалентно связывается с метилениминиевым катионом, образуя перфтор(алкоксиалкил)амин (**14**).



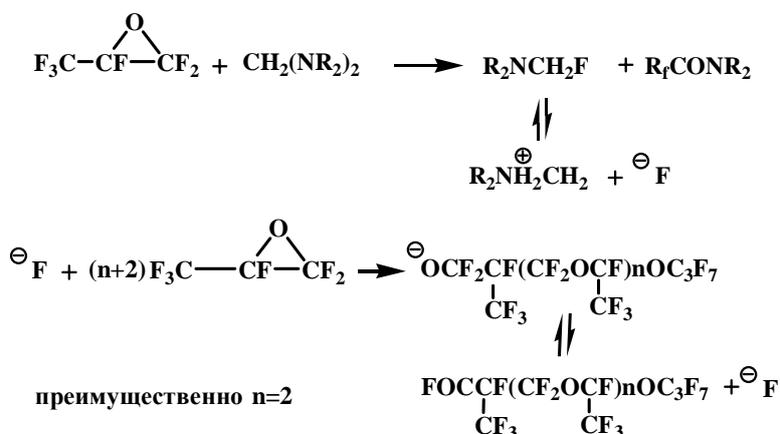
В пользу обратимости процесса присоединения фторметилдиметиламина к кетонам говорит и образование Me₂NCH₂C(CF₃)₃ в качестве побочного продукта наряду с (**14**) при присоединении соли (**13**) к перфторизобутилену при температуре выше -10°C [41].

Образование диалкиламинофторметанов, способных генерировать фтор-ион, при взаимодействии тетраалкилдиаминометанов - бис-(диметиламино)метана, бис-(диэтиламино)метана, бис-морфолино- и бис-пиперидинометанов с фторангидами перфторкарбоновых кислот, дало возможность использовать тетраалкилдиаминометаны в качестве катализаторов конденсации окиси перфторпропилена с фторангидами перфторкарбоновых кислот с целью получения фторангидридов перфторалкоксипропановых кислот (**16**) - исходных для получения перфторалкоксивиниловых мономеров - сырья для получения полимеров, обладающих специальными свойствами [42].

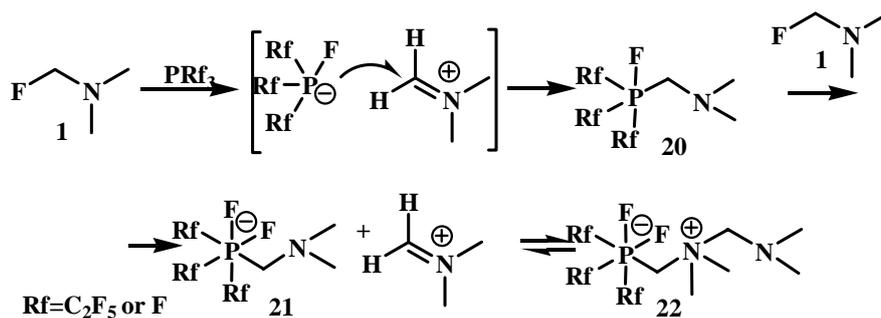
Конденсация в присутствии каталитического количества N,N,N',N'-тетраалкилдиаминометанов протекает с промежуточным образованием диалкиламинофторметана, который генерирует F-ион, инициирующий образование



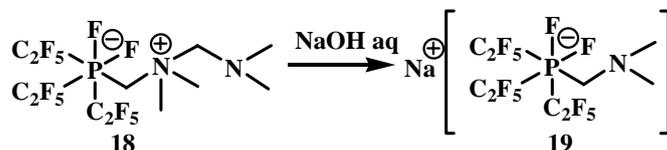
Тетраалкилдиаминометаны также были использованы в качестве катализаторов олигомеризации окиси перфторпропилена, при катализе тетраалкилдиаминометанами преимущественно получается тетрамер окиси.



Пример взаимодействия фторметил(диметил)амин с фосфорными электрофилами изучен Рошенталлером и Хоге, в результате взаимодействия фтортриметиламина с трифторидом фосфора или триалкилфосфинами получается твердое вещество, представляющее собой цвиттер-ион (22). Предполагаемый механизм взаимодействия включает первоначальный перенос фтор-иона от фторметилдиметиламина к PRf_3 с образованием-аниона $[\text{Rf}_3\text{PF}]^-$ и иминиевого катиона, атаку этим анионом атома углерода иминиевого катиона с образованием фосфорана $\text{Rf}_3\text{PFCH}_2\text{NMe}_2$ (20), далее отрыв фосфораном фтор-иона из второй молекулы $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{F}$ с образованием фосфата (21), который координируется с оставшимся иминиевым ионом, образуя цвиттерион (22) [45].



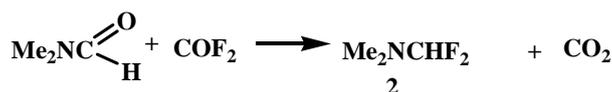
Обработка продукта реакции с $P(C_2F_5)_3 - [(C_2F_5)_3PF_2(CH_2NMe_2CH_2NMe_2)]$ (18) водным гидроксидом натрия приводит к образованию перфторалкилфторфосфата натрия - $Na^+ [(C_2F_5)_3PF_2(CH_2NMe_2)]^-$ (19) [45].



Перфторалкилфторфосфаты щелочных металлов находят применение в электронной промышленности, выгодно отличаясь от традиционно применяемых гексафторфосфатов большей термостабильностью и устойчивостью к гидролизу, и в качестве ионных жидкостей [46].

1.2. Дифторметилдиметиламин

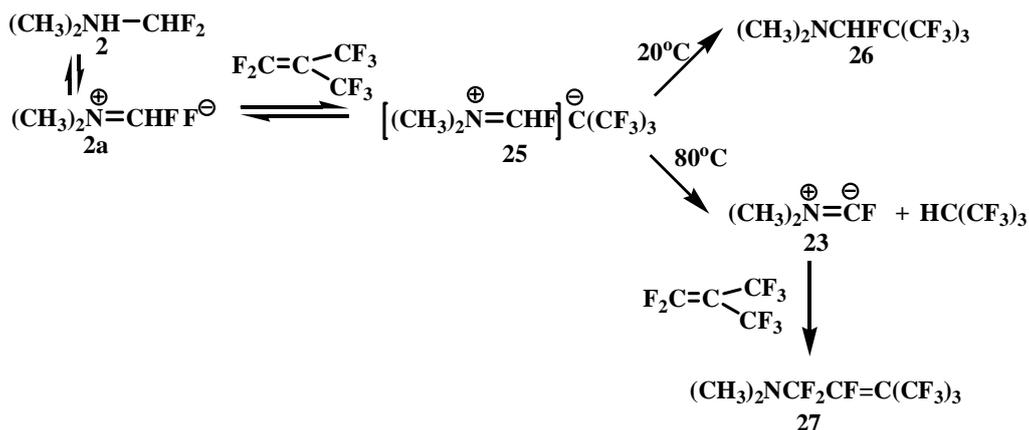
Дифторметилдиметиламин (2), полученный впервые в 1962 г. [2] взаимодействием карбонилфторида с диметилформамидом, представляет собой легкокипящую жидкость (т.кип. 49-51°C), в его спектре и при 20°C наблюдается спин-спиновое взаимодействие между атомами фтора и водорода, что определенно указывает на ковалентный характер связи, с той же степенью как аналогичное хлорное производное имеет чисто ионный характер $[(CH_3)_2N=CHCl]^+Cl^-$, и представляет собой гигроскопичную нелетучую соль [47].



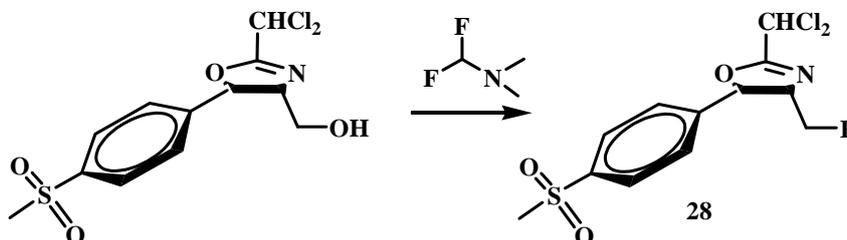
Рентгенографическое исследование четвертичной соли $(CH_3)_3NCHF_2$, проведенное в 1986 году, показало, что длина связи N-CHF₂ (1,497 Å) меньше, чем связи N-CH₃ (1,508 Å) [24].

Дифторметилдиметиламин также проявляет химические свойства, обусловленные подвижностью атомов фтора - экзотермически разлагается водой, при взаимодействии с трехфтористым бором образует тетрафторборат N,N-диметилфторметиленимина, реагирует с карбоновыми кислотами с образованием фторангидридов при 0°C и с бензальдегидом, давая α,α-дифтортолуол с хорошим выходом [10].

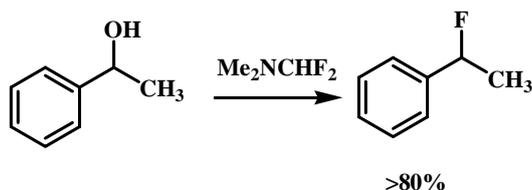
Дифторметилдиметиламин, как и фторметилдиметиламин, как было показано, способен быть источником фтор-иона при взаимодействии с сильно электрофильными соединениями, такими как бистрифторметилкетен и трифторметилизоцианат, давая



В последнее время возник интерес к применению дифторметилдиметиламина в качестве фторирующего агента. Недавно дифторметилдиметиламин был с успехом применен как фторирующий агент для замены гидроксила на F в синтезе интермедиата (**28**) для лекарственного препарата фторфеникола. Фторирование проводили в дихлорметане, авторы сообщают, что применение дифтордиметиламина позволило сократить отходы, поскольку побочный продукт (диметилформаид) используют повторно для получения дифтордиметиламина, снизить температуру, необходимую для реакции, по сравнению с фторированием реагентом Ишикавы, и повысить выход до 97% [49].

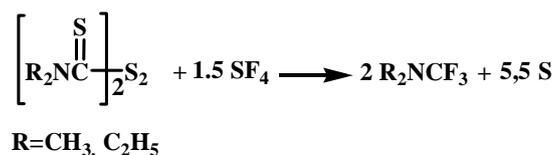


Другие авторы сообщают, что с его помощью возможно проводить фторирование вторичных спиртов. 1-Фторэтилбензол получен из соответствующего спирта с выходом более 80% [50].



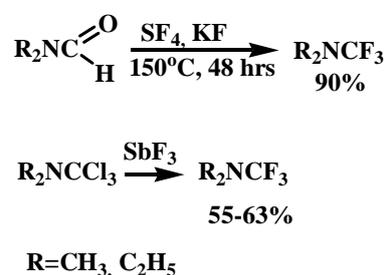
1.3. Трифторметилдиметиламин

Трифторметилдиалкиламины, впервые полученные в 1957 г, представляют собой ковалентные соединения [51].



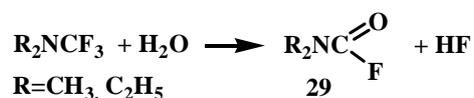
Трифторметилдиметиламин представляет собой легкокипящую жидкость с температурой кипения 20°C, трифторметилдиэтиламин кипит 71°C.

Эти соединения были получены также фторированием диметилформаида четырехфтористой серой в присутствии фтористого калия [14] или фторированием соответствующего трихлорметилдиалкиламина трехфтористой сурьмой [52].



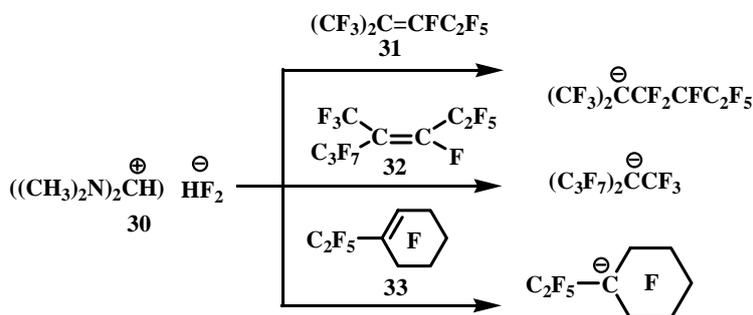
Рентгенографическое исследование четвертичной соли трифторметилдиметиламмоний иодида, проведенное в 1986 г. показало, что разница межатомных расстояний N-CF₃(1,491Å) и N-CH₃(1,514Å) становится еще существеннее, чем для соответствующей соли дифторметилдиметиламина [24].

Трифторметил(диалкил)амины весьма реакционноспособные соединения, дымят на воздухе, бурно разлагаются водой, давая соответствующие формиламины (29).



Дмовский с сотрудниками исследовали возможность применения трифторметилдиэтиламина в качестве фторирующего агента, и пришли к выводу, что он может быть полезен для фторирования вторичных и третичных спиртов, в то время как взаимодействие с первичными спиртами дает сложные смеси продуктов. [53]. Так при фторировании им изопропанола изопропилфторид получен с выходом 75%, а при фторировании *трет*-бутанола получается 3,5:1 *трет*-бутилфторида и 2-метилпропена, в то время как при использовании реактива Яровенко побочный продукт преобладает [53].

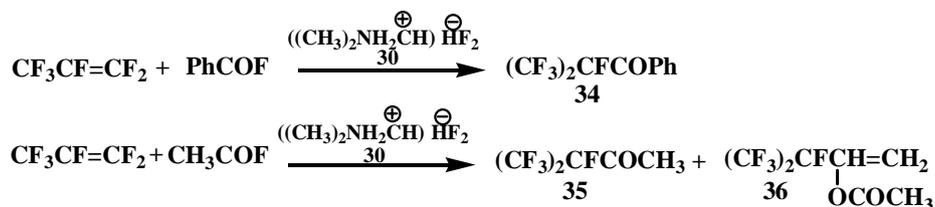
перфтор(2-метилпент-2-ена) (**31**), перфтор(4-метилгепт-3-ена) (**32**) и перфтор(этилциклогекс-1-ена) (**33**) [54].



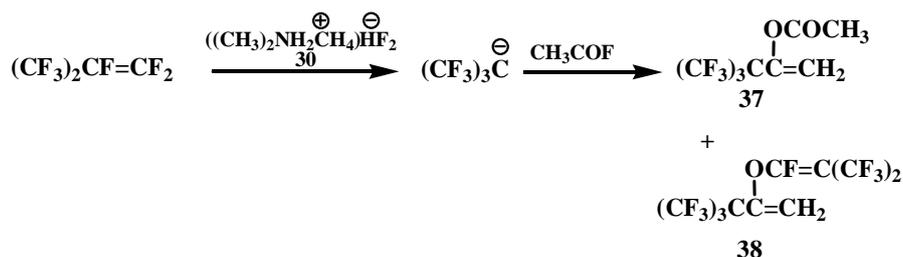
Полученные таким образом перфторалкилкарбанионы были ацилированы фторангдридами карбоновых кислот с получением перфторалкилкетонов и их енольных производных [55].

Можно отметить, что перфторпропилен реагирует с бензоилфторидом в присутствии ТМФБФ уже при комнатной температуре [56], в то время как в присутствии фтористого калия эта реакция осуществляется под давлением при 120°C [57].

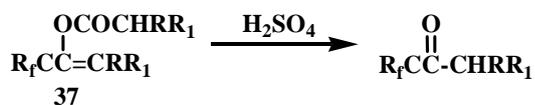
В случае ацилирования перфторпропена бензоилфторидом получают перфторизопропилфенилкетон (**34**), в случае ацилирования ацетилфторидом смесь кетона (**35**) с ацетатом его енольной формы (**36**) [55].



Используя ТМФБФ удалось также ацилировать перфтортретбутил анион. При ацилировании перфторизобутилена ацетилфторидом образуются только ацетат (**37**) и перфторизобутиленолят (**38**) соответствующего енола. [55]

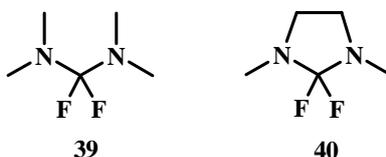


Ацилаты енолов (**37**) при кипячении с H_2SO_4 с количественным выходом превращаются в соответствующие кетоны [55].

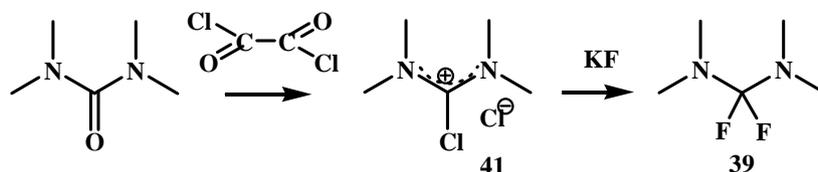


(a) $R_f=(CF_3)_2CF$, $R=R_1=H$, (b) $R_f=(CF_3)_2CF$, $R=R_1=CH_3$, (c) $R_f=(CF_3)_3C$, $R=R_1=H$

2.2. Бис-(диметиламино)дифторметан (**39**) и его циклический аналог 2,2-дифторо-1,3-диметил имидазолин (**40**).



Бис(диметиламино)дифторметан (**39**) может быть получен фторированием KF тетраметилхлорформамидиний хлорида (**41**), легко доступного хлорированием тетраметилмочевины каким-либо хлорирующим агентом, подобным образом получают и его циклический аналог (**40**) [58, 59].

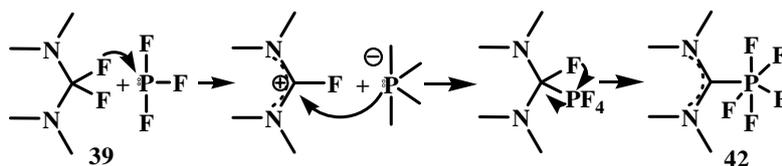


2,2-Дифторо-1,3-диметилимидазолин (**40**) был применен в качестве мягкого фторирующего агента, он реагирует со алкилкарбинолами подобно реактиву Яровенко и остальным ФАР, а также с карбонильными соединениями. Из бензальдегида с хорошим выходом получен дифторметилбензол, в реакциях же с карбонильными соединениями, содержащими атомы водорода у соседнего атома углерода, наблюдаются побочные реакции, приводящие к образованию алкилвинилфторидов [59].

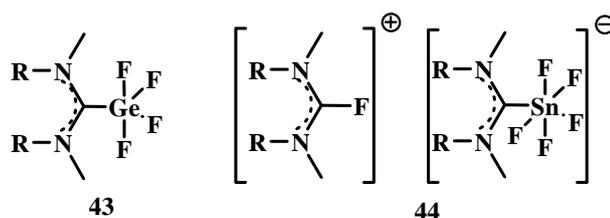
Взаимодействием бис-(диметиламино)дифторметана (**39**) с трифторидом фосфора Рошенталлер получил гексакоординированный карбеновый комплекс $P(V)$ -фторида (**42**) и предложил механизм его образования, в котором на первом этапе фтор-ион переносится из амина (**39**) к трифториду фосфора с образованием фосфоранид-иона и катиона 2-фтораимидиния, далее катион атакует фосфоранид-ион и образуется связь $C-P$, после чего фосфор отнимает еще один фтор-ион и образует комплекс фосфора (V) с карбеном из

амин (39). Подтверждением предложенного механизма явилась фиксация с помощью низкотемпературного ЯМР тетрафторфосфоранид-аниона в растворе [60]. Такой же комплекс получен и из 2,2-дифторо-1,3-диметил имидазолина (40) [60].

Полученные гексакоординированные комплексы фосфора представляют собой бесцветные твердые вещества, устойчивые и слабо растворимые в воде.



Теми же авторами были получены аналогичные комплексы с элементами главной подгруппы IV группы – германием и оловом – соединения (43) и (44) окислительным присоединением бис-(диалкиламино)дифторметанов к соответствующим галогенидам [58]

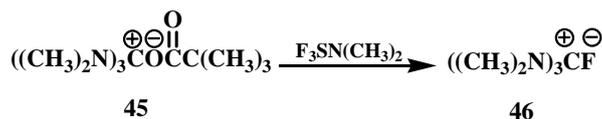


a) R=CH₃, b) R-R= CH₂CH₂

При этом если с германием выделяют нерастворимые в ТГФ твердые комплексы (43 а и б), соответствующие нейтральные комплексы олова не получены. Взаимодействие (39) и (40) с SnF₂ приводит к раствору соли (44), связано это вероятно с тем, что тетрафторид олова (IV) является более сильной кислотой Льюиса и способен оторвать дополнительный F -ион из бис-диметиламинодифторметана (39) или 2,2-дифторо-1,3-диметил имидазолина (40) с образованием гигроскопичных солей (44 а и б) с 2- фтораимидинием, выступающим в качестве противоиона.

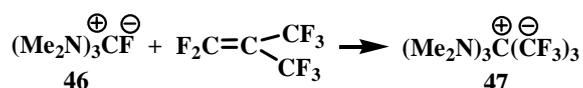
2.3. Трис-диметиламинофторметан (гуанидиний фторид) (46)

Трис-(диметиламино)фторметан (46) представляет особый интерес для генерации фтор-ионов. Впервые он был получен Игумновым реакцией соли пивалата гексаметилгуанидиния (45) с диметиламинотрифторсульфураном и выделен в виде гигроскопичных кристаллов [61].

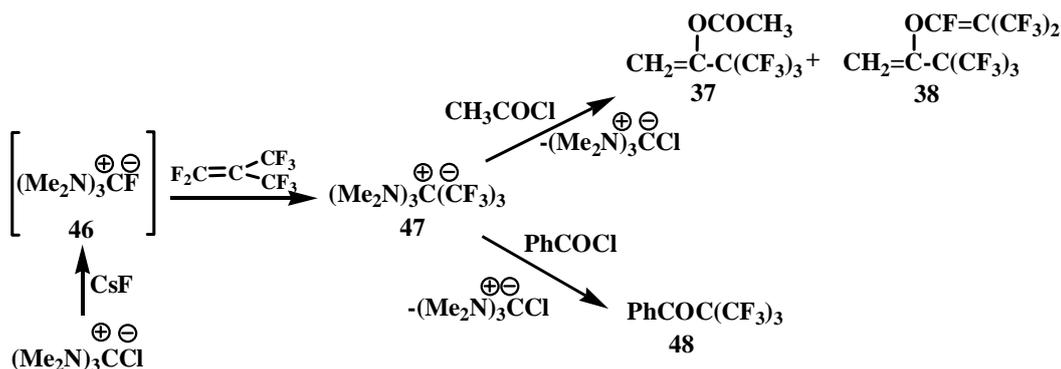


Физические свойства (46) оказались близки к свойствам известных солей гуанидиния. Полученная соль хорошо растворялась в полярных растворителях, таких как ДМФА и ацетонитрил, но не растворялась в эфире. В ИК спектре соединения наблюдали полосу, соответствующую C=N связи в солях гуанидиния. В ПМР спектре имелся только один сигнал, соответствующий CH₃N в солях гуанидиния, а в ¹⁹F спектре два сигнала - синглет - 25 м.д. (от CF₃COOH), соответствующий не связанному прочной водородной связью фтор-иону. и дублет. в области 71 м.д. (от CF₃COOH), что дало основание предполагать, что эта соль существует частично в виде гидрофторида, такие сдвиги и константа характерны для HF₂ [62].

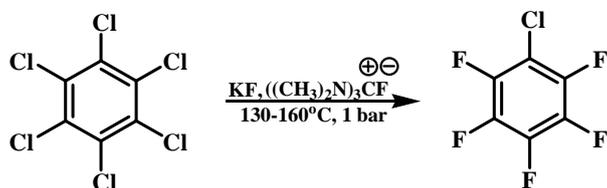
Подобно тетраметилформаидиний бифториду гексаметилгуанидиний фторид реагирует с перфторизобутиленом с образованием ионного соединения, где карбанион стабилизирован гексаметилтриаминометановым катионом - (47) [61].



Это же соединение (47) было получено взаимодействием гуанидиний хлорида с цезием фтористым и перфторизобутиленом в диглиме. Образование соли (47) в этом случае также подтверждено ацилированием ее хлористым ацетилом с образованием енольных производных (37) и (38) и хлористым бензоилом, в результате чего был получен кетон (48) [61]. Получение фенилперфтортретбутилкетона (48), который как было показано распадается на перфторизобутилен и фтористый бензоил в присутствии следов фтор-иона [63], свидетельствует о необратимости присоединения перфторизобутилена к гексаметилгуанидинийфториду [61].

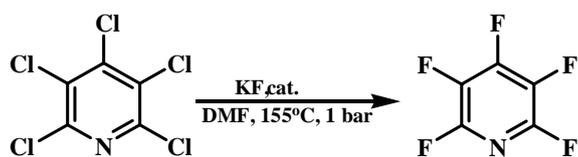


Также полученный *in situ* взаимодействием гуанидиний хлорида с цезием фтористым или калием фтористым в диметилформамиде гуанидиний фторид может быть использован в качестве катализатора фторирования.



Так с использованием его в качестве катализатора фторирования, была разработана технология фторирования ароматических соединений фтористым калием с непрерывным отбором целевых продуктов, которая позволила снизить температуру фторирования гексахлорбензола с 300°C [64] до 130-160°C и отказаться от использования автоклавов. Эта технология легла в основу производства фторированной ароматики в Пермском филиале РНЦ Прикладная Химия [65].

Используя полученный таким образом гексаметилгуанидиний фторид или подобный гексаэтилгуанидиний фторид, удастся также провести фторирование пентахлорпиридина в ДМФА при температуре его кипения [66], в то время как без катализатора требуется температура 200°C. [67].

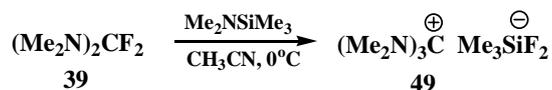


Трис-(диметиламино)фторметан впоследствии привлек внимание многих исследователей.

Чанг с коллегами попытались получить его взаимодействием гуанидиний гидроксида, полученного взаимодействием гуанидиний хлорида с гидроксидом серебра, с водным раствором фтористого водорода в стекле, что ожидаемо привело к гексафторсиликату гуанидиния, который они и выделили в виде его гексагидрата и изучили рентгенографически [68].

В 2000 г. Рёшенталлер сообщил о получении и выделении в кристаллическом виде гексаметилгуанидиний фторида взаимодействием бис-(диметиламино)дифторметана (39) с диметиламинотриметилсиланом [69], однако позже они установили, что выделенная соль

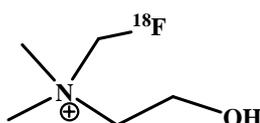
представляла собой дифтортриметилсиликат (**49**), т.е. фактически комплекс гуанидиний фторида с фтортриметилсиланом [70].



Полученный ими гексаметилгуанидиний дифтортриметилсиликат (фактически комплекс гуанидиний фторида с фтортриметилсиланом) также является источником фтор-иона, реагирует с трифторацетилфторидом и гексафторацетоном в ацетонитриле, давая устойчивые соли. Реакцией соли $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{C}^{\oplus} + \text{C}_2\text{F}_5\text{O}^{\ominus}$ с метилфтрифлатом при 20°C получен с выходом 95% $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$, с трифторэтилтрифлатом - $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$. Эти эфиры в последнее время привлекают значительное внимание, поскольку могут заменить запрещенные к использованию хлорсодержащие фреоны [70].

Гуанидиний фторид был также получен взаимодействием борфторида гуанидиния $[\text{C}(\text{NMe}_2)_3]\text{BF}_4$ с высушенным распылением фтористым калием в растворе абсолютного метанола, но при попытке выделить его, упарив метанол, получили только бифторид $[\text{C}(\text{NMe}_2)_3]\text{HF}_2$. [70].

Можно отметить еще одно востребованное соединение, представляющее собой α -фторамина - $[\text{F}^{18}]$ фторметил-диметил-2-гидроксиэтиламмоний – $[\text{F}^{18}]$ -фторметилхолин, которое используется в качестве радиофармпрепарата для визуализирования метаболизма клеточной мембраны при диагностике рака простаты и мозга методом ПЭТ [71].



Таким образом необходимо отметить, что α -фторалкиламины, как ковалентные, так и ионные, существенно расширили выбор источников фтор-иона. Они продолжают находить широкое синтетическое применение в реакциях нуклеофильного фторирования и перфторалкоксилирования, предоставляя больше возможностей для управления ходом таких реакций, в частности конденсаций с участием фтор-иона и таким образом повышая синтетические возможности химии фтора.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. У. Шеппард, К. Шартс, Органическая химия фтора, "Мир", Москва, **1972**, 480 с.
2. Puar M.S., J.Chem. Educ., **1970**, 47(6), 473-474.
3. Parker A.J. Q. Rev. Chem. Soc., **1962**, 16, 163-187.
4. Redwood M.E., Wills S J., Can. J. Chem., **1965**, 43(7), 1893-1898.
5. Redwood M.E., Wills S J., Can J Chem., **1967**, 45(4), 389-395
6. Liotta C.L., JACS, **1974**, 96(7), 2250-2252.
7. Li, Hui-Yin; Sun, Haoran; DiMagno, Stephen G. e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, **2007**, 1-9.
8. Böhme H., M.Hilp, Chem. Ber., **1970**, 103, 104-111.
9. Faucett F.S., Tullock C.W., Coffman D.D., JACS, **1962**, 84(22), 4275-4285.
10. Arnold Z., Collect. Czech. Chem. Commun., **1963**, 28, 2047-2051.
11. Harder J.R., Smith W.C., JACS, **1961**, 83(16), 3422-3224.
12. Tyrre W., J. Fluorine Chemistry, **2001**, 109(2), 189-194.
13. Pawelke G. J. Fluorine Chemistry, **1991**, 52(2), 229-234.
14. Dmowski W., Kaminski M., J. Fluorine Chemistry, **1983**, 23(3), 207-218.
15. Яровенко Н. Н., Ракша М. А., ЖОХ, **1959**, 29, 2159–2163. (in Russian)
16. Takaoka A., Iwakiri H., Ishikawa N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **1979**, 52, 3377–3380.
17. Petrov V. A., Adv. Org. Synth., **2006**, 2, 269–290.
18. Haszeldine R. N., J.Chem.Soc., **1951**, 102-104.
19. Livingston, R. L.; Vaughan, G., JACS, **1956**, 78, 4866-9.
20. Bürger, H.; Eujen, R.; Niepel, H.; Pawelke, G., J. Fluorine Chemistry, **1981**, 17(1), 65-74.
21. Satori P., Velayutham D., Ignat'ev N.; Noel M., J. Fluorine Chemistry, **1997**, 83(1), 1-8.
22. Молдавский Д.Д., Фурин Г.Г., Шкультетская Л.В., Эйфман Б.Я., ЖПХ, **2002**, 75(6), 959-961.
23. Ягупольский Л.М., Кондратенко Н.В., Дронкина М.И., Ягупольский Ю.Л., ЖОрХ, **1980**, 16(12), 2508.
24. Brauer D. J., Bürger M., Grunwald M., Pawelke G., J. Wilke J., Z. Anorg. Allg. Chem. **1986**, 537, 63-78.
25. Oberhammer H., Mendeleev Commun., **2006**, 16(3), 136–137.
26. А.В. Фокин, Ю.Н. Студнев, А.И. Рапкин, Д.А.Султанбеков, Т.М. Потарина, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1984**, 2, 411-415.
27. Фокин А.В., Зимин В.И., Студнев Ю.Н., Султанбеков Д.А., ЖОХ, **1968**, 38(7), 1510-1511.

28. V. A. Petrov, S. Swearingen, W. Hong and W. Chris Petersen, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 109, 25–31.
29. Schmitt E., Panossian A., Vors J.-P., Funke C., Lui N., Pazenok S., Leroux F.R., *Chem. A Eur. J.*, **2016**, 22, 11239-11244.
30. Takaoka A., Iwamoto K., Kitazume T., Ishikawa N., *J. Fluorine Chem.*, **1979**,14, 421-428.
31. Aribi F., Schmitt E., Panossian A., Vors J.-P., Pazenok S., Leroux F.R., *Org. Chem. Front.*, **2016**, 3, 1392–1415.
32. Liska F., *Chemicke Listy*, **1972**, 66(2), 189-197.
33. Dax, K. *Science of Synthesis*, **2006**, 2005, 34, 71-148.
34. Igumnov S., Kornilov V., *Fluorine Notes*, **2000**, 1(8).
35. Caster K. C., Zefirov N. S., Lermontov S. A., Filler R., N,N-Diethyl-2-chloro-1,1,2-trifluoroethylamine, *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2009**, 1-3 <https://doi.org/10.1002/047084289X.rd184>.
36. Commare B., Schmitt E., Aribi F., Panossian A., Pazenok S., Leroux F.R., *Molecules*, **2017**, 22, 977-1003.
37. Filler R., Hofferberth J., Beckett J., N,N-Diethyl-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropylamine, *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2007**, <https://doi.org/10.1002/9780470842898.rd196.pub2>.
38. Junk C.P., Petrov V. A., 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-N,N-dimethylamine, *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, **2014**, <https://doi.org/10.1002/047084289X.rm01690>.
39. Böhme H., Hartke K., *Chem. Ber.*, **1960**, 93, 1305-1309.
40. Кнунянц И. Л., Делягина Н. И., Игумнов С. М., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1981**, 4, 857-859.
41. Игумнов, С.М, Делягина Н.И., Зейфман Ю.В. , Кнунянц И.Л. , *Изв. АН СССР, Сер. хим.*,**1984**, 4, 827-832.
42. Игумнов С.М., Леконцева Г.И., Шипигусев А.А., Мухаметшин В.Ф., *ЖПХ*, **2005**, 78(3), 438-440.
43. Igumnov S.M., *Fluorine Notes*, **2006**, 46, 3-4.
44. Синтезы фторорганических соединений, под ред. И.Л. Кнунянца и Г.Г. Якобсона. М; *Химия*, **1973**, 312 с.
45. Allefeld N., Neumann B., Stammeler H.-G., Rösenthaller G.-V., Ignat'ev N., and Hoge B., *Chem. A Eur. J.* **2014**, 20, 7736-7745.
46. Aravindan V., Gnanaraj J., Madhavi S., and Liu H.-K., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14326-14346.
47. Arnold Z., *Coll.Czech. Chem. Comm*, **1959**, 24, 4048-4049.

48. Кнунянц И.Л., Делягина Н.И., Игумнов С.М., Изв. АН СССР., Сер. хим., **1981**, 4, 860-863.
49. Патент CN111153867A, **2020**.
50. Патент CN111635321, **2020**.
51. Патент US2957001, **1957**.
52. Ягупольский Л.М., Кондратенко Н.В., Тимофеева Г.Н., Дронкина М.И., Ягупольский Ю.Л., ЖОрХ, **1980**, 16(12), 2508-2513.
53. Dmowski W., Kaminski M., J Fluorine Chem. 23, **1983**, 219-228.
54. Делягина Н.И., Игумнов С.М., Снегирев В.Ф., Кнунянц И.Л., Изв. АН СССР, Сер. хим., **1981**, 10, 2238-2243.
55. Игумнов С.М. , Делягина Н.И., Кнунянц И.Л., Изв. АН СССР, Сер. хим., **1981**, 10, 2339-2342.
56. Игумнов С.М. Новые источники фторид-иона, стабилизированные органическими катионами: диссертация кандидата хим. наук, Москва, **1983**, 145 с.
57. Ishikawa N., Shin S., Bull.Chem. Soc.Jpn, **1975**, 48(4), 1339-1340.
58. Böttcher T., Bassil B.S., Zhechkov, Rösenthaller G.-V., Inorganic Chemistry, **2012**, 51(2), 763-765.
59. Hidetoshi Hayashi, Hiroshi Sonoda, Kouki Fukumura and Teruyuki Nagata, Chem. Comm., **2002**, 1619-1619.
60. Böttcher T., Shyshkov O., Bremer M., Bassil B. S., Rösenthaller G.-V., Organometallics, **2012**, 31(4), 1278-1280.
61. Игумнов С.М. , Делягина Н.И., Кнунянц И.Л., Изв. АН СССР, Сер. хим., **1986**, 6., 1315-1317.
62. Fujiwara F.Y., Vartin J.S., JACS, **1974**, 96(25), 7625-7626.
63. Кнунянц И.Л., Зейфман Ю.В., Ланцева Л. Г., Докл. АН СССР., **1980**, 254(1), 117-120.
64. Ворожцов Н.Н.-мл., Платонов В. Е., Якобсон Г. Г., Изв. АН СССР., **1963**, 8, 1524.
65. Игумнов С.М., Заболотских А.В., Патент РФ 2164508 (2001).
66. Синтезы фторорганических соединений, ч.4, под ред. Игумнова С.М., Игумновой Э.В., Москва, ЗАО ПИМ Инвест, **2018**, 222 с.
67. Chambers K. D., Hutchinson J., and Musgrave W. K. R., Chem Soc **1964**, 3573.
68. Zhang, R. Bau, J.A., Sheehy, K.O. Christie J., Fluor.Chem., **1999**, 98, 121-126.
69. Kolomeitsev A.A., Bissky G., Kirsch P., Rösenthaller G.-V., Journal of Fluorine Chemistry, **2000**, 103, 159-161.

70. Kolomeitsev A. A., Bissky G., Barten J., Kalinovich N, Lork E., Rösenthaler G.-V., *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41(23), 6118-6124.
71. Fedorova O. S., Vaitekhovich F. P., Krasikova R. N., *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **2018**, 52(8), 730-734.