



**Фурин
Георгий
Георгиевич**

27.02.1939-08.03.2007

К 85-летию со дня рождения

**Виртуальная выставка трудов Фурина Г.Г.
из фонда Научной библиотеки НИОХ СО РАН**

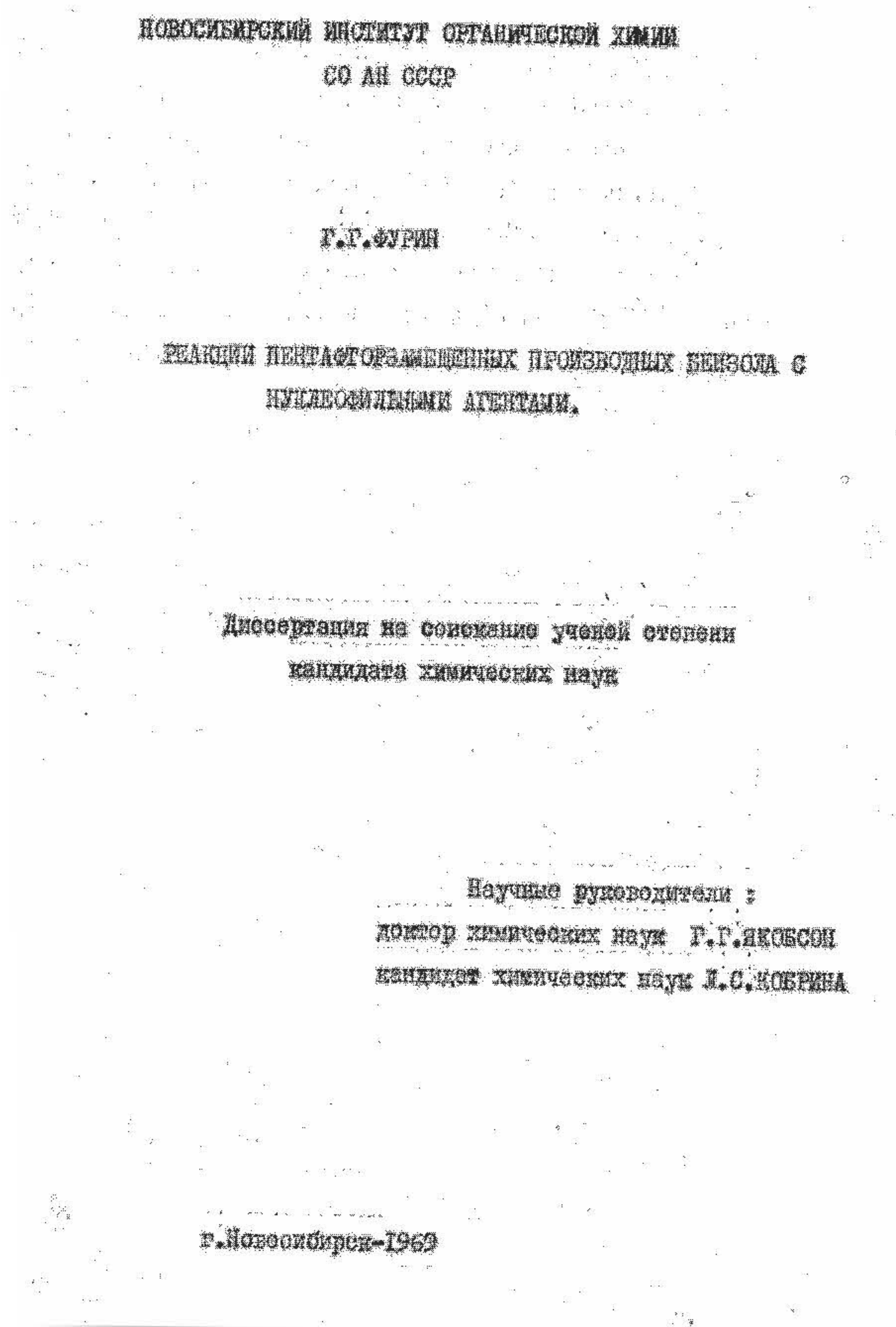


Как у многих научных сотрудников, пришедших в Сибирское отделение АН СССР в начале 60-х, послужной список Г. Г. небогат на записи. После окончания Днепропетровского госуниверситета в 1962 г. принят на работу в НИОХ СО РАН старшим лаборантом. Далее записи трудовой книжки: 1964 г. — младший научный сотрудник, 1980 г. — старший научный сотрудник, 1983-1989 гг. — заместитель директора института по научным вопросам, 1989-1998 гг. — заведующий лабораторией, 1998-1999 гг. — руководитель группы, 1999-2007 гг. — главный научный сотрудник.

Скупые строчки, характеризующие в общем-то средней успешности карьерный рост. Однако, список научных трудов, отзывы объективных коллег свидетельствуют, что Г. Г. — личность в науке незаурядная. Перед нами — история жизни подлинного подвижника науки, питающего на протяжении всей жизни истинную страсть к такому многотрудному предмету, каким является синтетическая органическая химия. Успехи высокого научного знания приходят к исследователям, обладающим такими качествами ума и характера, как неугасимая любовь к предмету, неуёмная жажда работы, растущее с годами стремление к самосовершенствованию, готовность к личному риску, смелость и, наконец, данная свыше в качестве особого дара тонкая связь мысли с умными руками.

Георгий Георгиевич всем этим обладал в самой высокой степени. Прирожденный экспериментатор, причем экспериментатор поразительно продуктивный, Г. Г. был отмечен особой любовью к Веществу. Научное творчество Г. Г. на протяжении всей его жизни было связано с химией и технологией фторорганических соединений. Это направление было поставлено Н. Н. Ворожцовым как одно из самых главных (если не главное!) в деятельности основанного им института.

Толстиков Г.А. Памяти химика-романтика // Наука в Сибири, 2007, № 25, с. 12

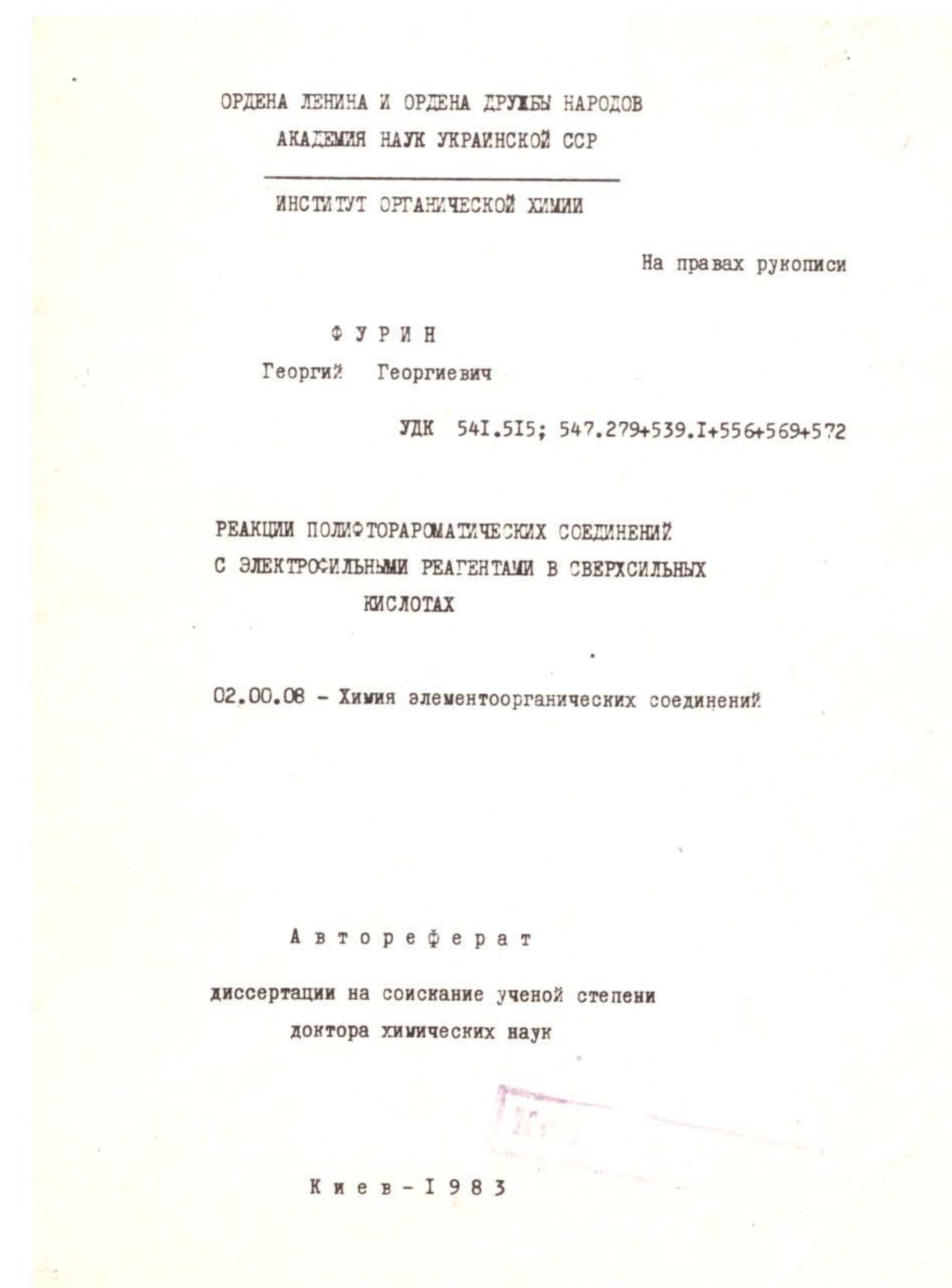


Реакции пентафторзамещенных производных бензола с нуклеофильными агентами

Диссертация на соискание
ученой степени кандидата
химических наук
г. Новосибирск, 1969

Реакции полифторароматических соединений с электрофильными реактантами в сверхсильных кислотах

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени доктора химических наук
г. Киев, 1983



Г 232
Э 455

ЭЛЕКТРОННАЯ
СТРУКТУРА
ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

НАУКА
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Г.Г. Фурин, А.В. Зибарев,
Л.Н. Мазалов, В.Д. Юматов
Электронная структура фторорганических
соединений
Новосибирск «Наука», 1988

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Молекулярные состояния и молекулярные орбитали	5
1.1. Приближение молекулярных орбиталей	—
1.2. Классификация молекулярных орбиталей	11
1.3. Валентные орбитали. Фотоэлектронная спектроскопия и приближение Купманса	—
1.4. Валентные орбитали. Электронные возбуждения	18
1.5. Ридберговские орбитали	21
1.6. Внутренние орбитали. Рентгеноэлектронная спектроскопия	22
1.7. Валентные и внутренние орбитали. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия	26
1.8. Заключение	28
Глава 2. Данные рентгеноэлектронной спектроскопии	29
2.1. Энергии связи 1s-электронов углерода и фтора. Эмпирические закономерности	—
2.2. Энергии связи 1s-электронов углерода и фтора. Теоретическая интерпретация	41
2.3. Заряды атомов фторорганических соединений	46
2.4. $E_{\text{св}}$ внутренних электронов и термодинамические параметры	54
2.5. $E_{\text{св}}$ внутренних электронов и диамагнитный вклад в константу магнитного экранирования ядер	57
2.6. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения валентных МО фторорганических соединений	58
2.7. Монопольные возбуждения при ионизации внутренних электронов фторорганических соединений	62
2.8. Структурная информация из рентгеноэлектронных спектров фторорганических соединений и ее аналитические приложения	64
Глава 3. Данные фотоэлектронной спектроскопии	68
3.1. Некоторые эмпирические закономерности в фотоэлектронных спектрах фторорганических соединений	70
3.2. Нефункциональные алифатические соединения	77
3.3. Функциональные алифатические соединения	81
3.4. Нефункциональные непредельные соединения	105
3.5. Функциональные непредельные соединения	120
3.6. Нефункциональные ароматические соединения	126
3.7. Функциональные ароматические соединения	140
3.8. Гетероциклические соединения	179
3.9. Данные электронной спектроскопии ионизации Пеннинга	193
Глава 4. Данные рентгеновской эмиссионной спектроскопии	196
4.1. Заряды атомов фторорганических соединений	—
4.2. SK_{α} и FK_{α} спектры	202
4.2.1. Модельные соединения	204
4.2.2. Алифатические соединения	207
4.2.3. Непредельные соединения	208
4.2.4. Нефункциональные ароматические соединения	—
4.2.5. Функциональные ароматические соединения	216
4.3. OK_{α} спектры	219
4.3.1. Модельные соединения	—
4.3.2. Функциональные ароматические соединения	221
4.4. SK_{β} и SL_{II-III} спектры	225
4.4.1. Модельные соединения	—
4.4.2. Функциональные ароматические соединения	—
4.5. PK_{β} спектры	237
4.5.1. Модельные соединения	—
4.5.2. Функциональные ароматические соединения	—
Дополнение. Данные спектроскопии электронного импульса	247
Литература	252

Georgii G. Furin

G.Paolo Gambaretto

Г 23
Ф 98

DIRECT FLUORINATION OF ORGANIC COMPOUNDS



CLUP

G.G. Furin, G.P. Gambaretto
*Direct fluorination of organic
compounds*
Италия, Падуя, 1996

CONTENTS

1. Introduction	7
2. Fluorination by elemental fluorine	11
2.1. Liquid-phase fluorination	11
2.1.1. Paraffins and acyclic compounds	18
2.1.2. Unsaturated and aromatic compounds	32
2.1.3. Organoelement derivatives	39
2.1.4. Diazocompounds	41
2.1.5. Heterocyclic compounds	50
2.1.6. Natural compounds	54
2.2. Fluorination by elemental fluorine in the gaseous phase	55
2.2.1. Saturated and unsaturated hydrocarbons	56
2.2.2. Ordinary and cyclic ethers	57
2.3. Fluorination of polymer surfaces, elastomers and solid organic substances by elemental fluorine	65
2.4. New fluorination methods	65
2.4.1. Fluorination using low-temperature gradient	71
2.4.2. Aerosol fluorination by elemental fluorine	74
2.4.3. The liquid phase photofluorization	80
2.5. Olefin epoxidation using elemental fluorine	
2.6. Conclusion	
3. Modern methods for the introduction of fluorine into organic molecules used new reagents containing N-F and O-F bonds	83
3.1. Introduction of Fluorine by N-F compounds	83
3.1.1. Introduction of Fluorine by NF ₄ +BF ₄	84
3.1.1.1. Received of the organic compounds containing N-F bond	94
3.1.1.2. Property N-fluoro-containing compounds	95
3.1.2. Introduction of Fluorine by Perfluoropiperidine and Perfluorinated Polymers	96
3.1.3. Introduction of Fluorine by N-Fluoro-2-pyridone	97
3.1.4. Introduction of Fluorine by N-Fluorosulfonamides and N-Fluorosulfonimides	108
3.1.5. Introduction of Fluorine by N-Fluorosultams	
3.1.6. Introduction of Fluorine by N-Fluoroquinuclidinium fluoride and 1-Alkyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo [2.2.2]octane salts	110
3.1.7. Introduction of Fluorine by N-Fluoropyridinium Triflate	114
3.2. Oxyfluorosulphates of alkali metals as "electrophilic" fluorating agents	124
3.2.1. Aromatic and unsaturated compounds	125
3.2.2. Acyclic compounds, C-anions and heterocyclic compounds	132
3.2.3. Organoelement derivatives	134
3.3. Conclusion	135
4. Electrochemical fluorination	137
4.1. Electrochemical fluorination procedure of organic compounds	137
4.2. Electrolytic fluorination in organic solvents in the presence of electrolytes containing hydrogen fluoride	141
4.3. Electrochemical fluorination of organic compounds containing the elements other than carbon, in anhydrous hydrogen fluoride	147
4.3.1. Aliphatic amines	148
4.3.2. Nitrogen heterocyclic compounds	155
4.3.3. Ethers and oxygen-containing heterocyclic compounds	168
4.3.4. Carbonyl-containing compounds and elemento-organic derivatives	175
4.3.5. Sulfur- and phosphorus-containing organic compounds	186
4.4. Conclusion	192
5. References	193

TARGETS IN HETEROCYCLIC SYSTEMS

Chemistry and Properties

Volume 2 (1998)

Editors
Orazio A. Attanasi
Domenico Spinelli

Reviews and Accounts on Heterocyclic Chemistry



Italian Society of Chemistry
Division of Organic Chemistry
Division of Medicinal Chemistry
Division of Mass Spectrometry

Глава в книге
*Targets in heterocyclic
systems, vol.2, 1998,*
p. 355-441

SYNTHESES OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH PERFLUOROALKYL GROUPS BASED ON INTERNAL PERFLUOROOLEFINS

Georgii G. Furin

Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Division, 9 Prospect Lavrentieva,
630090 Novosibirsk, Russia (e-mail: george_furin@hotmail.com)

Abstract. Recent advances in the field of the synthesis of polyfluoro and perfluoroalkylated heterocyclic compounds, which may be precursors for the synthesis of biologically active substances, are reviewed. An analysis of new data on the methods of synthesis of 3- to 7-membered heterocycles with one or more heteroatoms via intramolecular nucleophilic cyclisation under the action of binucleophilic reagents and new approaches to these processes for perfluoroolefins are presented. The characteristics of the behaviour of functional derivatives of perfluorinated unsaturated compounds under conditions of nucleophilic catalysis by bases are discussed. The main trends in the development of the new approach to the synthesis of heterocyclic compounds, the influence of the fluorine atoms on the reactivity of unsaturated compounds and the application of these reactions to organic synthesis are shown. Also the application of fluorine-containing heterocycles as biologically active compounds and functional materials is reviewed. Various approaches to 3-, 4-, 5- and 6-membered heterocycles and their derivatives bearing fluorine and CF_3 group are summarised. In my view internal perfluoroolefins may serve as key precursors to a variety of novel heterocycles and to find out new and more efficient methods for the synthesis of fluorine-containing molecules.

Contents

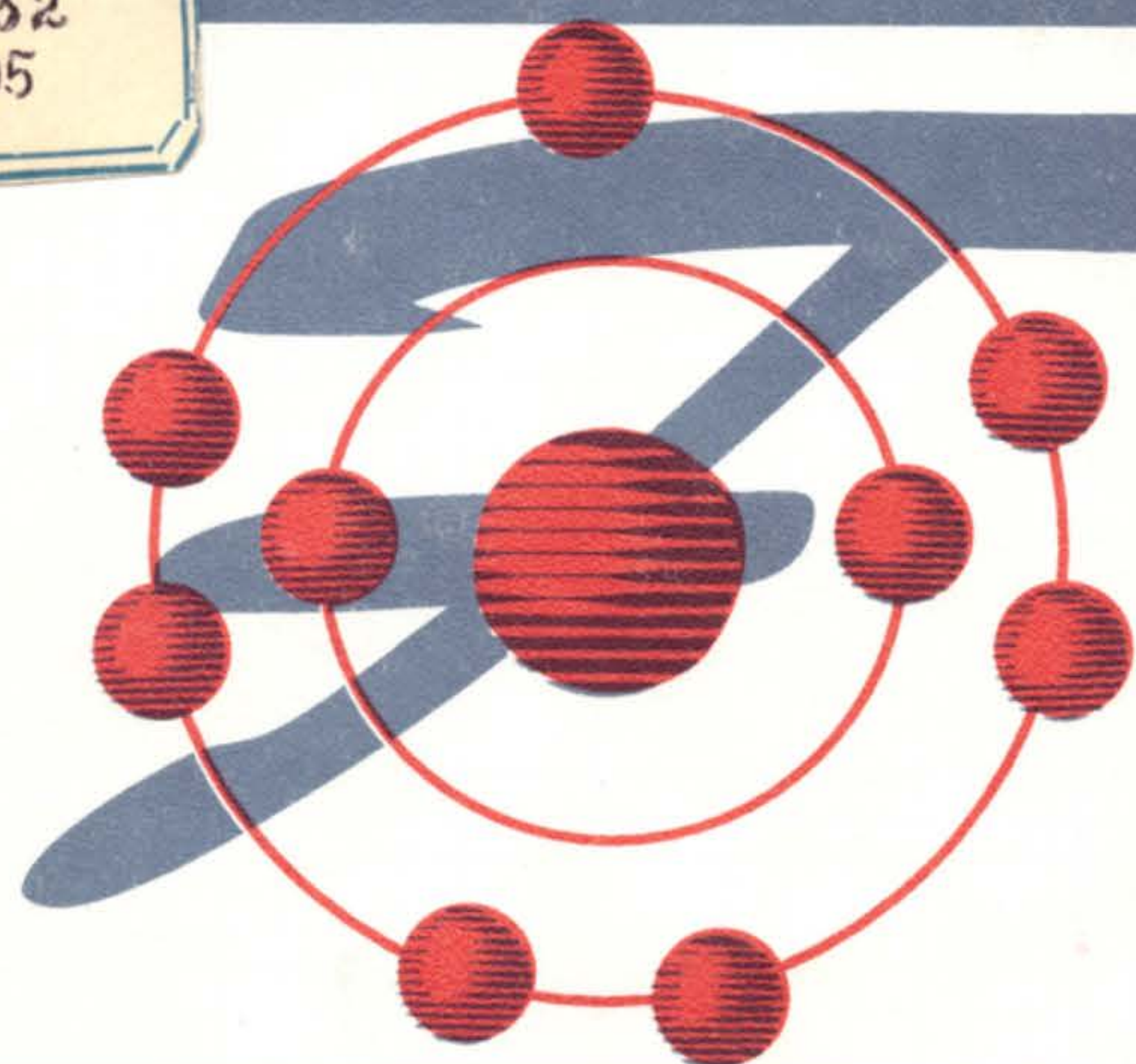
1. Introduction
2. Intramolecular nucleophilic cyclisations as a basis for the synthesis of fluorine-containing heterocyclic compounds
 - 2.1. Reaction of oxygen-containing binucleophilic reagents with internal perfluoroolefins
 - 2.2. Internal perfluoroolefins in the reaction with S-nucleophilic reagents as precursors to sulphur-containing heterocyclic compounds
 - 2.3. Intramolecular cyclisation of internal perfluoroolefins by reaction of N-nucleophilic reagents for the synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds
3. New approaches to the synthesis of 3- and 4-membered heterocycles



Г. Г. ФУРИН А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ

Современные методы фторирования органических соединений

Г 232
Ф 95



«Наука»

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7	фторирования неорганическими солями тетрафтор-	134
Сокращения	9	ия N-фтораминами и их аналогами	136
Глава 1		в реакциях фторирования N-фтораминами и их	141
ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК БАЗОВЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ	10	ной реакционной способности N-F-реагентов	149
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕДИЦИНСКИХ ПРЕПАРАТОВ	19		
Литература	19		
Глава 2		СИСОЕДИНЕНИЯМИ	155
ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРЯМЫМ ФТО-	21	соединений, содержащих связи O—F	156
РИРОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНЫМ	21	скими фтороксисоединениями	158
ФТОРОМ	32	алкилгипофторитов в качестве фторирующих реа-	158
2.1. Фторирование ароматических соединений	34	ацетилгипофторита	165
2.2. Фторирование непредельных соединений	39	тью неорганического реагента — фтороксисульфата	175
2.3. Фторирование карбонильных соединений	39	ния фтороксиреагентами	190
Литература	39	рующая способность фтороксиреагентов в раство-	196
		рности	198
Глава 3		апофториты как электрофильные алкоксигирующие	198
КОСВЕННЫЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ВВЕДЕНИЯ АТОМОВ	41	NOF-MeCN в качестве окислителя ненасыщенных	203
ФТОРА В АРОМАТИЧЕСКОЕ КОЛЬЦО	41		210
3.1. Развитие метода Бальца-Шимана	41		
3.2. Электрохимическое фторирование в электролитах, содержащих фтористый	48		
водород	54	РИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	215
Литература	54	ние в проточных системах	216
Глава 4		ание в присутствии фторидов щелочных металлов	223
N-ФТОРАМИНЫ И ИХ АНАЛОГИ КАК ФТОРИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ	57	учении УФ-светом	226
4.1. Фторирование органических соединений нейтральными реагентами R ₂ NF	57	ным фтором как путь к стабильным фторуглеродным	229
4.1.1. Применение в качестве фторирующего реагента перфторпиперидина	61	и свойства	237
4.1.2. Введение фтора с помощью N-фторпиридона-2	63		
4.1.3. N-Фторамиды и N-фторсульфонамиды в качестве фторирующих реаген-	63		
тов	71		
4.1.4. Фторирующие реагенты на основе N-фторсульфонилимидов	87		
4.1.5. Сульфамы, имеющие связи N—F, в качестве фторирующих реагентов	92		
4.2. Гетероциклические соединения, несущие атом фтора при заряженном атоме	93		
азота, — высокоэффективные фторирующие реагенты	112		
4.2.1. Фторирование солями N-фторпиридиния	3		
4.2.2. Соли N-фторхиноклидиния и 1-фтор-4-алкил-1,4-дiazониабицикло[2.2.2]окта-			
на в качестве фторирующих реагентов			

Г.Г. Фурин, А.А. Файнзильберг
Современные методы фторирования органических соединений
Москва «Наука», 2000

Г26
Ф95



Г.Г. Фурин

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

НОВОСИБИРСК
«НАУКА»

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА НОВЫХ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ИЗВЕСТНЫХ ПЕСТИЦИДОВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Список литературы

Глава 1. МЕТОДЫ ПРЯМОГО ВВЕДЕНИЯ ПЕРФТОРАЛКИЛЬНЫХ ГРУПП В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

1.1. Перфторалкилирование гетероциклических соединений с использованием пероксидов перфторкарбоновых кислот

1.2. Использование перфторалкилиодидов для проведения перфторалкилирования в присутствии окислительно-восстановительных систем

1.3. Применение элементоорганических соединений, содержащих перфторалкильные группы, для процессов перфторалкилирования ненасыщенных соединений

1.4. Метод алкилирования гетероциклических соединений с использованием перфторалкилиодидов

Список литературы

Глава 2. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦИКЛИЗАЦИИ КАК ОСНОВА ПОСТРОЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТАМИ

2.1. Действие бинуклеофильных реагентов на терминальные перфторолефины

2.2. Интернальные перфторолефины как интермедиаты в синтезе гетероциклических соединений

2.2.1. Синтез трехчленных гетероциклов, содержащих атомы азота, серы и кислорода

2.2.2. Четырехчленные гетероциклические соединения с атомами элементов V–VI групп

2.2.3. Методы получения пятичленных гетероциклических соединений

2.2.4. Шестичленные гетероциклы с одним или несколькими гетероатомами

2.2.5. Семичленные циклы с большим числом гетероатомов, получаемые на основе интернальных перфторолефинов

2.2.6. Применение производных перфторолефинов с ненасыщенными функциональными фрагментами для синтеза гетероциклических соединений, содержащих перфторалкильные группы

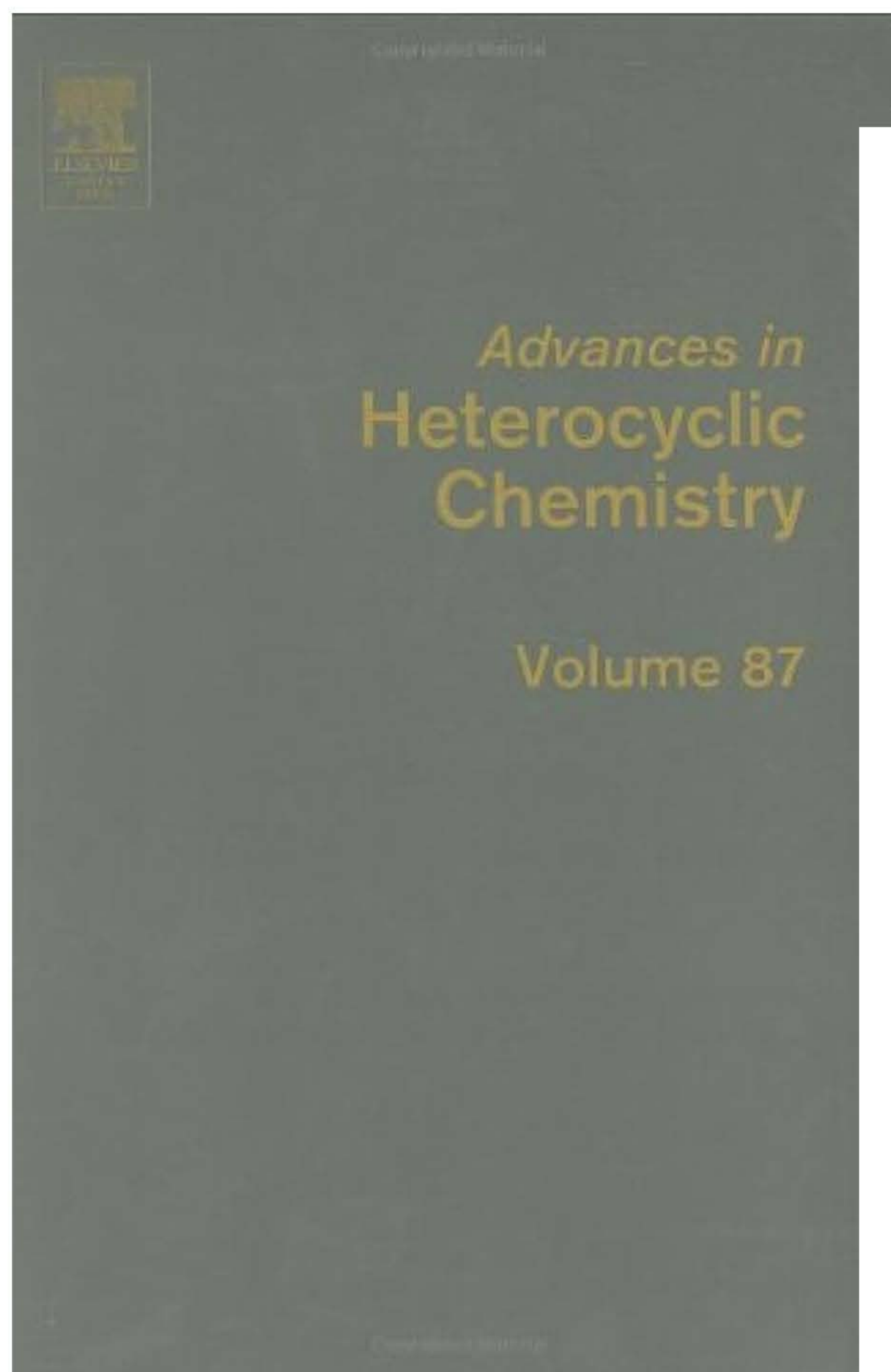
2.2.6.1. Реакции тиоцианатных и изотиоцианатных производных фторолефинов с N-нуклеофильными реагентами

ие перфтор-2-метил-3-изотиоцианато- -нуклеофильными реагентами	141
ртор-2-метил-3-изотиоцианато-2-пентена льными реагентами	146
ртор-2-метил-3-изотиоцианато-2-пентена лами	149
содержащих карбонильных производных циклических систем	153
5 дных ацетилена, содержащих перфторал- в синтезе гетероциклических соединений	174
10 нов в синтезе гетероциклических соедине-	183
12	190
КИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРФТОРАЛ- А ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ КОНДЕНСА- ЕНИЙ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ	199
она в синтезе гетероциклических соедине- группами	200
24 одержащих перфторалкильные группы, в соединений	214
29 карбонилсодержащих соединений с пер- в синтезе гетероциклических соединений	238
33 одержащих гетероциклических соедине- кции внутримолекулярных циклизаций, гифтористой сурьмы	256
41 ровании гетероциклов	263
45 офильные циклизации как основа синтеза клических соединений с бензольными	265
45 егруппировок для синтеза гетероцикличе-	281
53	285
64 К СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРФТОРАЛКИЛЬ- НИИ ПЕСТИЦИДОВ И ЛЕКАРСТВЕН- НОГО НАЗНАЧЕНИЯ	294
89 ных препаратов, содержащих гетероциклы нами. Применение и тенденции	295
108 в развитии сельского хозяйства	300
.	301
.	303

Г.Г. Фурин

Фторсодержащие гетероциклические соединения. Синтез и
применение

Новосибирск «Наука», 2001



Fluorine-Containing Heterocycles. Part II. Synthesis of Perfluoroalkyl Heterocycles from Carbonyl Compounds

GEORGII G. FURIN

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

I. Introduction	273
II. From Hexafluoroacetone	275
A. Elimination of Triethyl Phosphate Occurs on Heating or Photolysis	280
III. From Perfluoroalkyl-Containing β -Diketones	288
IV. From Other Carbonyl-Containing Compounds with Perfluoroalkyl Groups	316
V. The Synthesis of Oxygen-Containing Heterocycles by Intramolecular Cyclizations in Antimony Pentafluoride	334
VI. New Strategy of Heterocyclic Synthesis	342
VII. Intramolecular Nucleophilic Cyclizations with Annulated Fluorinated Heterocyclic Rings	344
VIII. Innovations in the Use of Rearrangements in Heterocyclic Syntheses	361
IX. Polyfluoro-2,3-Epoxyalkanes in the Synthesis of Heterocyclic Compounds	364
X. Conclusions	372
References	372

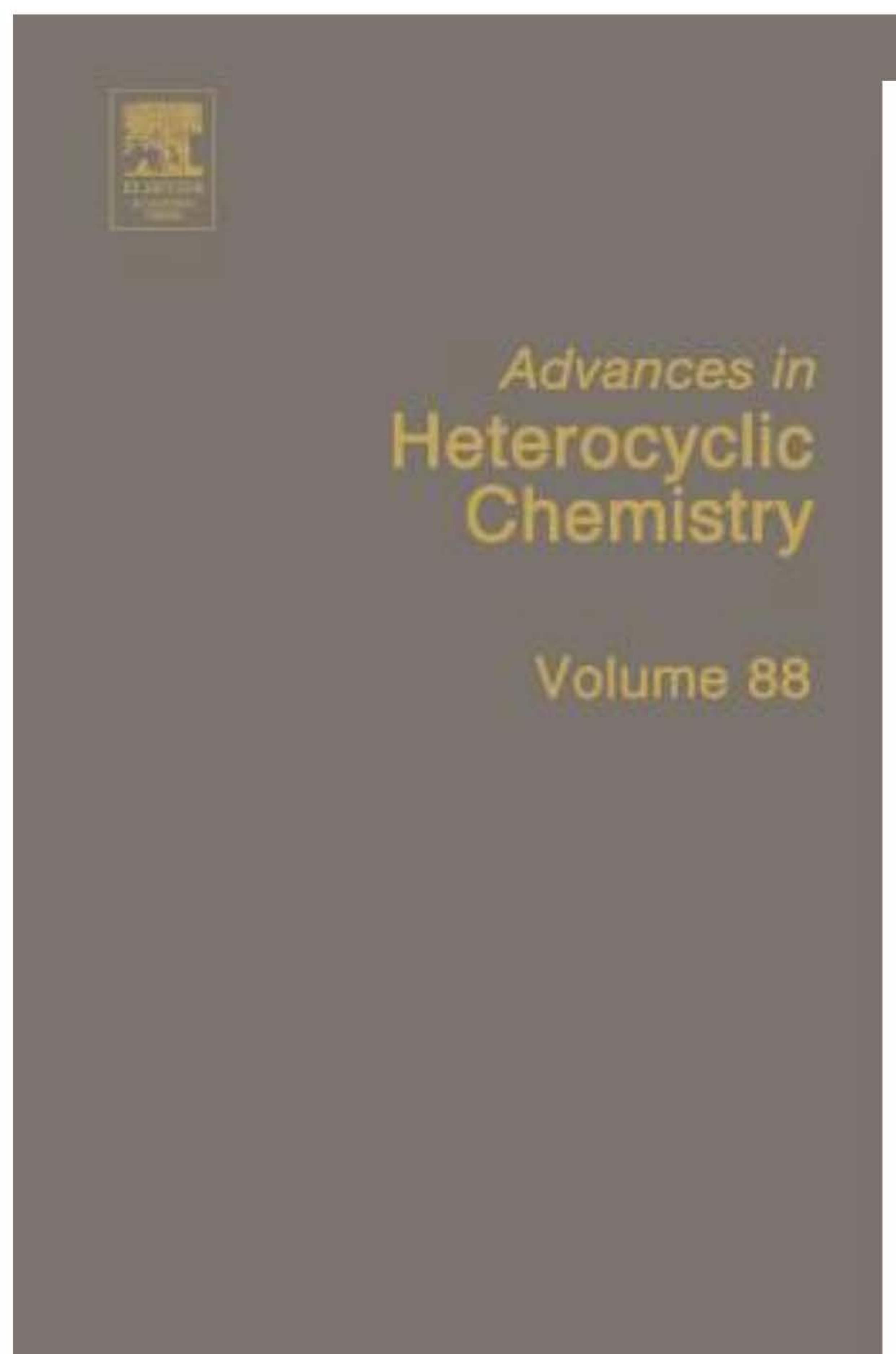
This chapter is a continuation from Part I of this review of fluorine-containing heterocycles recently published (03AHC(86)129). Part II deals with the synthesis of fluorine-containing heterocycles by condensations of two or more precursors. Major attention is paid to the use of mono- and 1,3-dicarbonyl substrates, and their nitrogen analogs.

I. Introduction

Condensation of two or more molecules with specific functional groups is a key method for the synthesis of heterocyclic compounds in general. This approach is also widely practiced for the synthesis of heterocycles with perfluoroalkyl groups (88M1, 93M2, 95CEN39, 97UK1985, 00H1411, 81UK325), one of the most important areas of fluoroorganic chemistry. Heterocyclic compounds containing perfluoroalkyl substituents have attracted much attention due to their remarkable biological activity, specific chemical reactivity, and physical properties. In particular, perfluoroalkylated six-membered heterocycles have important applications in medicinal (87T3123, 89T1409, 88JCS(P1)1837), agricultural (93PCTWO11112, 90JOC2872, 90JOC2964, 90EurP353187), host guest chemistry (95H521), and in the chemistry of laser dyes (95IJPAP431, 87T3123).

Among nitrogen-containing heterocycles, azoles and pyrimidines play a major role because of their biological activity. Many azoles are useful in the preparation of

Глава в книге
Advances in heterocyclic chemistry, vol.87, 2004,
р. 273-383



Fluorine-Containing Heterocycles. Part III: Synthesis of Perfluoroalkyl Heterocycles Using Perfluoroolefins Containing a Reactive Group at the Double Bond

GEORGII G. FURIN

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

I. Introduction	231
II. Reactions of Thiocyanate and Isothiocyanate Derivatives of Fluoroolefins with N-Nucleophilic Reagents	232
A. The Influence of the N-Nucleophile on the Construction of Five- and Six-Membered Heterocycles	235
B. Synthesis of Derivatives of 4,5-Dihydro-[1,3]Thiazoles or Interaction of S-, O- and P-Nucleophilic Reagents and Perfluoro-2-Methyl-2-Pentene-3-Ylthiocyanate	253
III. The Use of Fluoroolefins with a Carbonyl-Containing Substituent for the Construction of Heterocyclic Systems	263
IV. The Use of Alkynes Containing Perfluoroalkyl Groups in the Synthesis of Heterocyclic Compounds	288
V. Conclusions	302
References	303

This chapter "Fluorine-containing heterocycles. Part III" is a continuation of the recently published Part I (03AHC(86)129) and Part II (04AHC(87)273) that are reviews on fluorine-containing heterocycles. Part III deals with the synthesis of fluorine-containing heterocycles using perfluoroolefins with unsaturated fragments at the multiple bond and mononucleophilic reagents. Major attention is paid to the use of intramolecular nucleophilic cyclization of the products of addition at the multiple bonds of the substituent.

I. Introduction

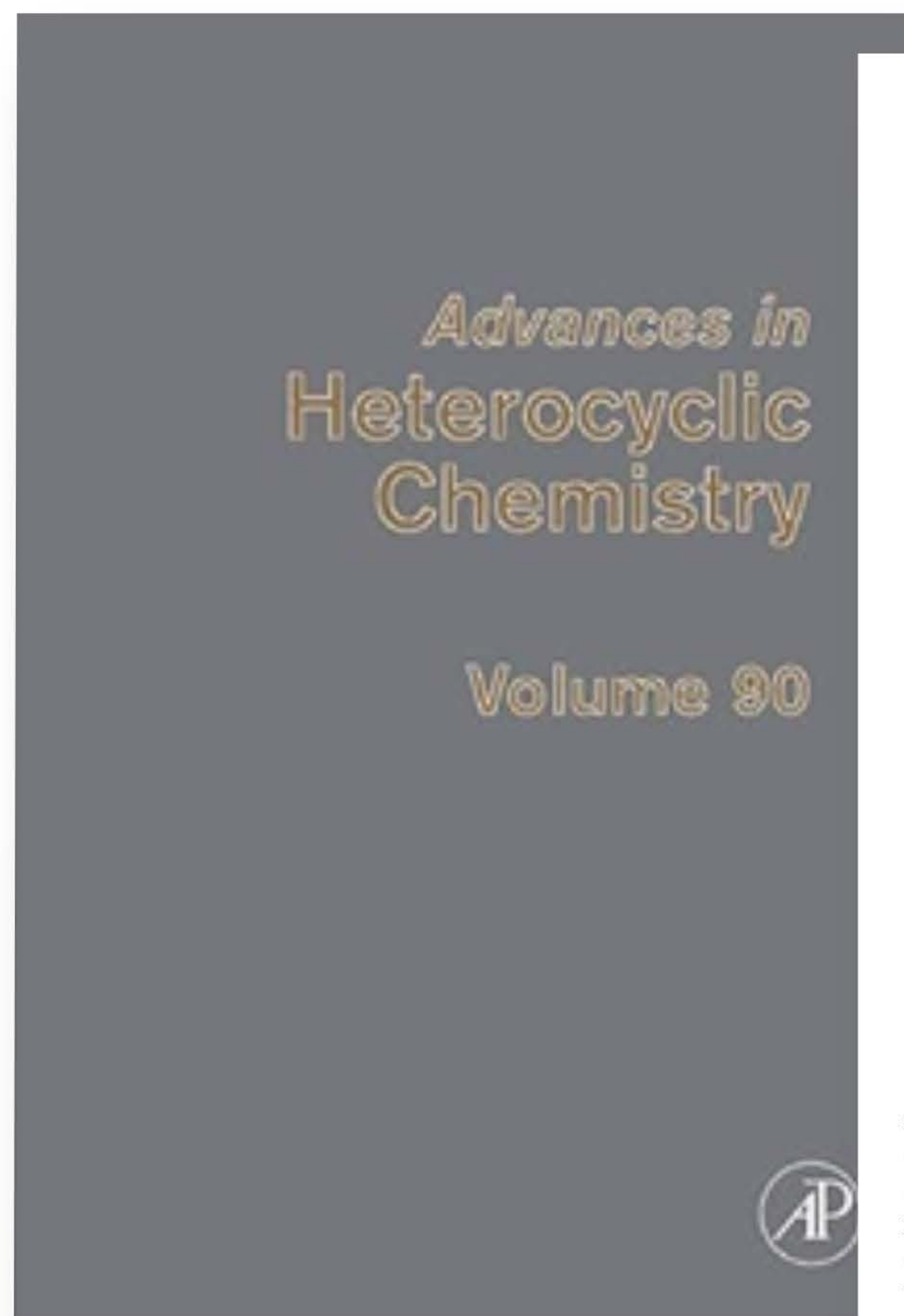
Recently, our understanding of the unique properties of fluorine compounds has increased and many new uses (92M1, 84M2, 79TSC(4)373, 95OPPI33, 81AHC1) have appeared. Regioselective replacement of a hydrogen atom in aromatic or heterocyclic systems by a perfluoroalkyl group can deeply influence the physical and biological properties of such molecules and this has encouraged the use of fluoroorganic compounds such as pharmaceuticals, chelating agents, agrochemicals, and also in space technology (93M3, 91FBC, 82BAFC). Fluorine-substituted pharmaceuticals, agrochemicals, dyes and polymers have already been commercialized. Many heterocyclic

231

ADVANCES IN HETEROCYCLIC CHEMISTRY
VOLUME 88 ISSN: 0065-2725 DOI: 10.1016/S0065-2725(04)88004-8

© 2005 Elsevier Inc.
All rights reserved

Глава в книге
Advances in heterocyclic chemistry, vol.88, 2005,
р. 231-309



Fluorine-containing Heterocycles. Part IV. Electrochemical Fluorination of Heterocyclic Compounds

GEORGII G. FURIN

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

I. Introduction	239
II. Electrochemical Properties of Electrolytes Containing Anhydrous Hydrogen Fluoride	243
III. Electrolytic Fluorination of Heterocyclic Compounds in Trialkylamine Complexes with Anhydrous Hydrogen Fluoride	244
A. Electrolytic Fluorination of Heterocyclic Compounds whose Substituents Contain no Heteroatoms	244
B. Anodic Fluorination of Compounds having a CH Fragment and Electron-Accepting Groups	262
IV. Electrochemical Fluorination of Organic Compounds in Anhydrous Hydrogen Fluoride	272
A. Oxygen-Containing Perfluorinated Heterocyclic Compounds	276
B. Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds	280
Conclusions	299
References	300

I. Introduction

In recent years, fluorinated heterocyclic compounds have found wide use as pharmaceuticals and agrochemicals due to their high and specific physiological activity (94AHC1, 95M1, 82M8, 91M10, 94M3, 87JCP1119). This gave impetus to research aimed at syntheses of heterocyclic systems with various fluorine-containing fragments and especially those with perfluoroalkyl groups. These compounds serve to create new drugs and agricultural agents, as well as intermediates for syntheses of various materials.

Recent growth of research into fluoroorganic chemistry has led to the discovery of fluorinated compounds with unique structures, many of which possess specific biological and pesticidal activities. Growth in production is expected in the near future in the pesticide sector.

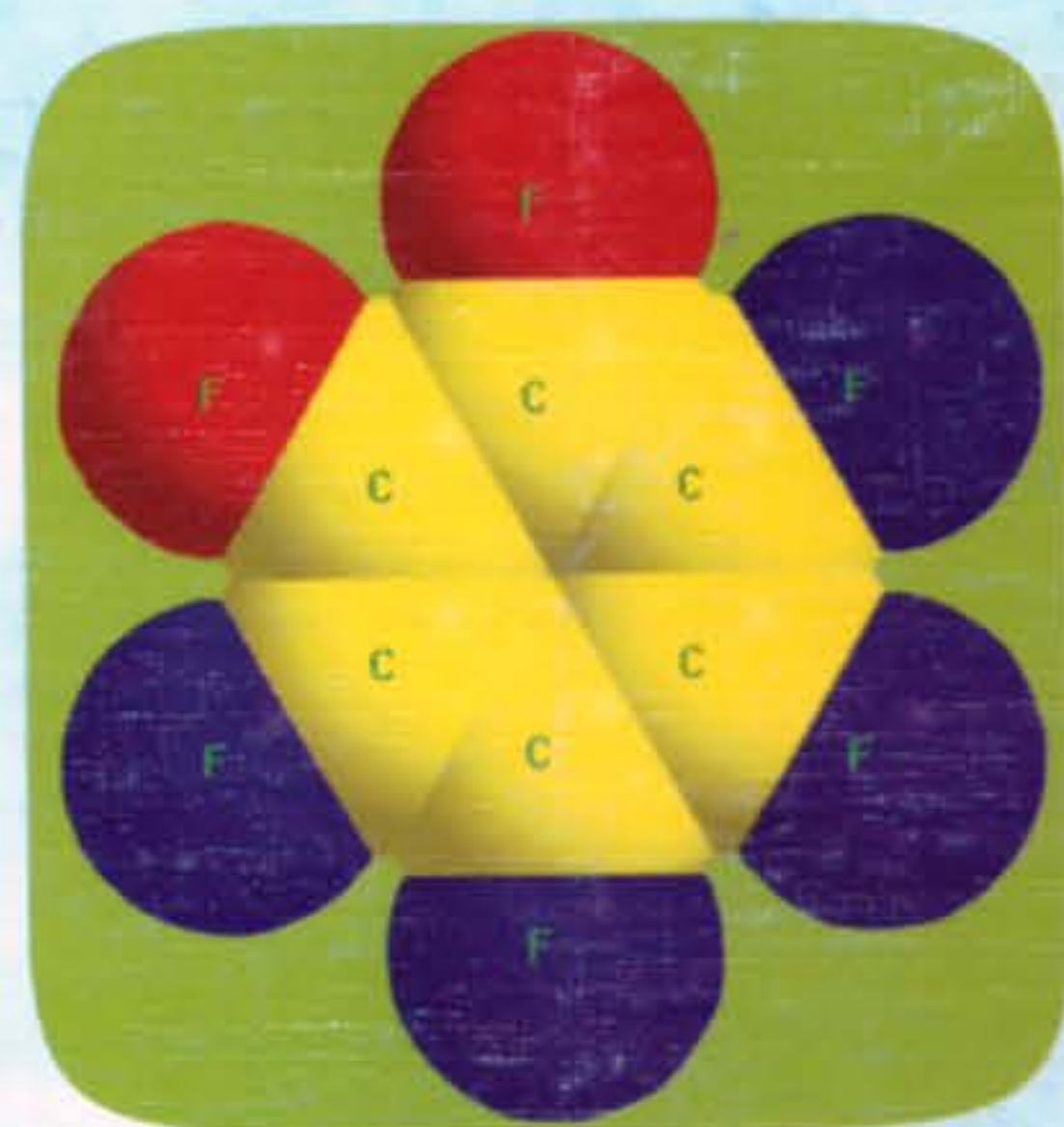
Today the primary goal is seeking unique approaches to studies of the effects of the perfluorinated organic moiety on the physical and chemical properties of compounds. At any level of modern development, fundamental research is stimulated by the demand for advanced materials based on new substances possessing improved properties to satisfy consumer requirements and capable of operating in relatively

239

ADVANCES IN HETEROCYCLIC CHEMISTRY
VOLUME 90 ISSN: 0065-2725 DOI: 10.1016/S0065-2725(05)90004-4

© 2006 Elsevier Inc.
All rights reserved

Глава в книге
Advances in heterocyclic chemistry, vol.90, 2006,
р. 239-310

Г. Г. ФУРИН
В. Д. ЮМАТОВНОВОЕ В ХИМИИ
ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕ
СОЕДИНЕНИЙ

ОГЛАВЛЕНИЕ

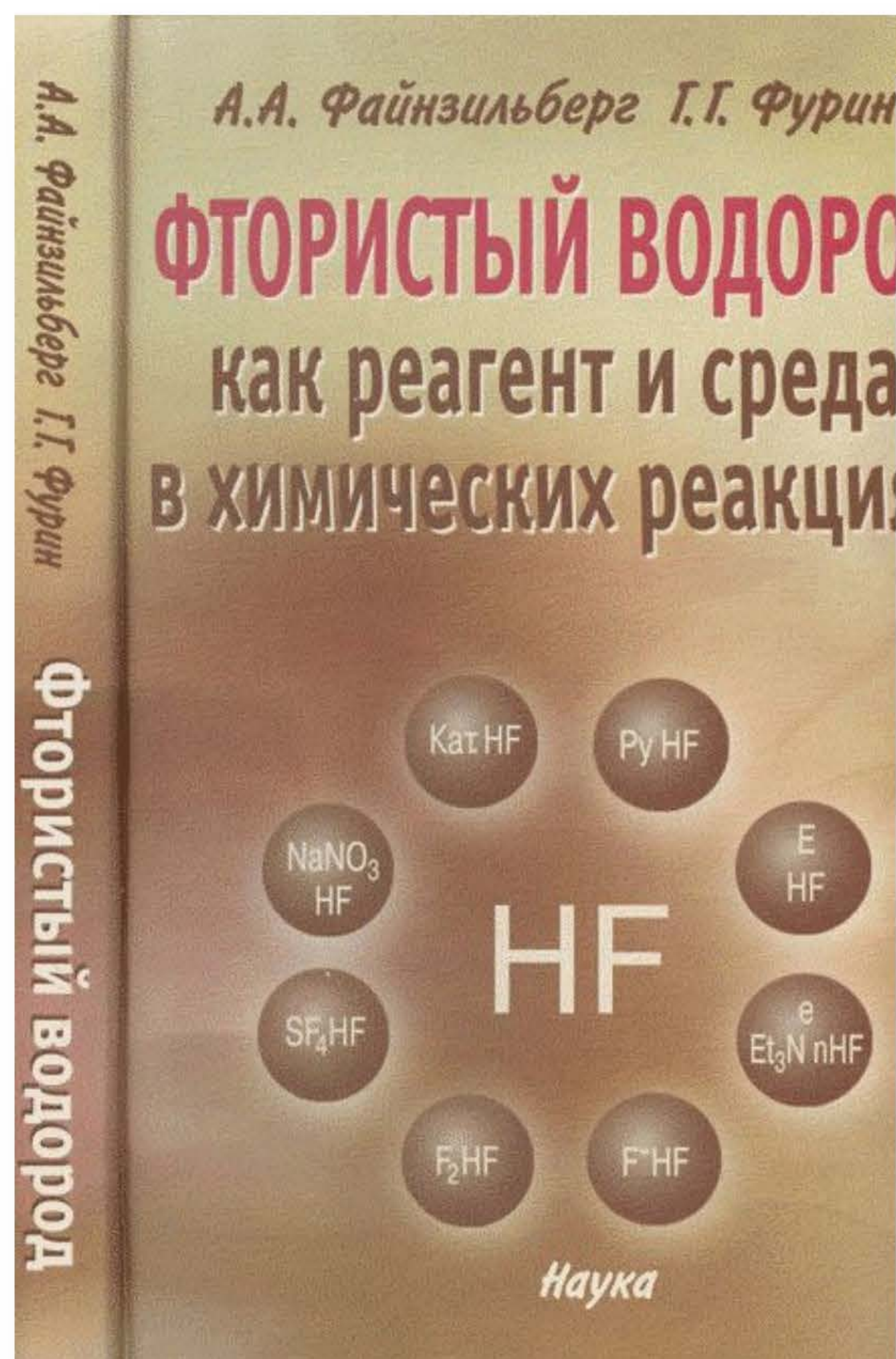
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	5
1.1. Синтез гексафторбензола действием фторида калия на гексахлорбензол в присутствии катализаторов.....	8
1.2. Механохимический метод получения гексафторбензола.....	18
1.3. Использование процессов фторирования полигалогенбензолов и дегалогенирования продуктов фторирования как способ получения гексафторбензола и других фторароматических соединений.....	19
1.4. Синтез фторароматических соединений из промышленных хладонов и полифторолефинов.....	24
Список литературы.....	27
ГЛАВА 2. СИНТЕЗ ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛОВ ПРОТОДЕГАЛОНИРОВАНИЕМ.....	30
2.1. Подходы к синтезу частично фторированных бензолов.....	30
2.1.1. Каталитическое гидрирование полифторароматических соединений.....	31
2.1.2. Электрохимическое восстановление полифторароматических соединений.....	32
2.1.3. Восстановительное дегалогенирование полифторароматических соединений цинком.....	34
2.1.3.1. Восстановление полифтораренов цинком в среде водного аммиака.....	34
2.1.3.2. Гидролиз связи C-F в полифторароматическом ряду под действием цинк-медной пары в водном растворе диметилформамида.....	35
2.1.3.3. Дефторирование полифтораренов цинком в присутствии солей никеля комплексов переходных металлов.....	36
2.1.3.4. Гидродегалогенирование полифторароматических соединений, содержащих отличные от фтора атомы галогена.....	39
2.1.3.5. Восстановительное дегалогенирование полифтораренов действием P(NEt ₃) ₃ в водных средах.....	41
2.2. Превращение полифторбензойных кислот в частично фторированные бензойные кислоты.....	42
Список литературы.....	46
ГЛАВА 3. ВВЕДЕНИЕ ПЕНТАФТОРФЕНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ.....	50
3.1. Сиятоны на основе пентафторфенильных производных элементов IV и V групп.....	52
3.1.1. Арирование органических соединений (пентафторфенил)триметилсиланом в присутствии источников фторид-иона.....	52
3.1.2. Развитие методологии применения сиятонов элементов III и V групп в органическом синтезе.....	59
3.1.3. Система C ₆ F ₅ Bt-P(NEt ₃) ₃ как эффективный источник пентафторфенильного аниона.....	61
3.2. Полифторарилсульфогалогениды как реагенты для введения полифторарильной группы в органические молекулы.....	66
3.3. Соли полифторбензольного катиона в качестве реагентов для процесса полифторарилации.....	68
Список литературы.....	72
ГЛАВА 4. СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНТАФТОРЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ.....	75
4.1. Синтез и свойства соединений ксенона со связью углерод-ксенон.....	75
4.1.1. Соли ксенона, содержащие связи ксенон-углерод в катионной части.....	76
4.1.2. Нейтральные соединения ксенона со связями ксенон-углерод.....	83
4.2. Пентафторфенильные производные бора.....	84
4.2.1. Методы получения фторароматических соединений бора.....	84
4.2.2. Гидроборирование ненасыщенных соединений с использованием бис(пентафторфенил)борана.....	92
4.2.3. Трис(пентафторфенил)бор — катализатор гидросилилирования карбонилсодержащих ароматических соединений.....	101
4.2.4. Бис(полифторарил)борные кислоты в процессах дегидратирования альдегидов.....	103
4.2.5. Окисление аллилового и бензильного спиртов, катализируемое бис(пентафторбензол)борной кислотой.....	105
4.2.6. Амелирование карбоновых кислот в присутствии 3,4,5-трифторбензолборной кислоты.....	107
4.2.7. Аллилэстаблирование ароматических альдегидов, катализируемое трис(пентафторфенил)бором.....	111
4.2.8. Синтез стабильных комплексов трис(пентафторфенил)бора с металлоценами и использование их в процессах полимеризации олефинов.....	112

фрагмента на свойства функциональных групп производных бензола.....	117
СТРУКТУРА ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	122
и ³⁵ Cl ЯКР в изучении влияния атомов фтора арильного заместителя	126
ных элементов V и VI подгрупп.....	127
тное и квантово-химическое исследование электронного строения	130
ых бензола.....	132
бензола.....	132
фторнитробензола.....	139
α-спектры пентафторзамещенных производных бензола, содержащих	149
антово-химическое исследование электронного строения пентафтор-	152
я в исследовании электронного строения пентафторфенильных произ-	156
которых полифторароматических соединений.....	162
стур внешней валентных молекулярных орбиталей некоторых произ-	162
пентафторзамещенных производных бензола с сильными электроак-	165
ых бензолсульфокислоты.....	165
зола.....	168
и его фторпроизводные.....	173
.....	176
льных производных элементов III и VI групп.....	180
и CF ₃ в полифторированных толуолах.....	185
.....	191
ЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК С ПАРАМЕТРАМИ ЭЛЕКТРОН-	195
и реакционных свойств химических соединений от параметров, харак-	195
ение.....	201
связи реакционных свойств с электронным строением молекул.....	213
.....	215

Г.Г. Фурин, В.Д. Юматов

Новое в химии полифторароматических соединений

Новосибирск, 2006



ОГЛАВЛЕНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1	
СОЛЬВАТАЦИЯ В ХИМИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА	10
Литература	24
Глава 2	
ФТОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗВОДНЫМ ФТОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ И ЕГО КОМПЛЕКСАМИ С ОСНОВАНИЯМИ	26
2.1. Действие безводного фтористого водорода на ненасыщенные соединения	30
2.2. Гидрофторирование ненасыщенных соединений комплексами фтористого водорода с органическими основаниями	33
2.3. Синтез озонобезопасных хладонов	38
2.3.1. Фторирование хлоралкенов фтористым водородом в присутствии катализаторов	39
2.3.2. Фторирование ненасыщенных алифатических галогенуглеводородов фтористым водородом в присутствии катализаторов	46
2.4. Реакции с производными ацетилена	50
2.5. Фторирование ненасыщенных соединений фтористым водородом в присутствии электрофильных галогенирующих реагентов	54
2.6. Раскрытие кольца в азот- и кислородсодержащих гетероциклах	67
2.6.1. Раскрытие эпоксидного кольца безводным фтористым водородом и его комплексами с органическими основаниями	67
2.6.2. Раскрытие азотсодержащих трехчленных гетероциклов	90
2.7. Замещение гидроксигруппы на фтор под действием комплексов фтористого водорода с органическими основаниями	99
2.8. Реакции фтористого водорода с гидросиламинами, гидразонами и оксимами кетонов	107
2.9. Реакции фтористого водорода с диазокетонами, 3,3-диалкил-1-арилтриазенами и арилдиазосульфидами	108
2.10. О некоторых применениях суперкислоты HF-SbF ₅ в органическом синтезе	117
2.10.1. Карбоксилирование	117
2.10.2. Оксифункционализация	120
2.10.3. Перегруппировки и циклизации	123
2.10.4. Ионное гидрирование в среде HF-SbF ₅	127
2.10.5. Раскрытие цикла в гетероциклических соединениях под действием HF-SbF ₅	127
Литература	128
3. ВОДОРОД КАК РАСТВОРИТЕЛЬ В РЕАКЦИЯХ ФТОРИРОВАНИЯ	145
3.1. Фторирование элементарным фтором в безводном фтористом водороде	145
3.2. Фторирование фторсодержащими соединениями в безводном фтористом водороде	148
3.3. Фторид ксенона во фтористом водороде как эффективный фторирующий реагент	149
3.4. Фторирование производными трехвалентного иода в среде фтористого водорода	155
3.5. Фторирование четырехвалентной серы в среде фтористого водорода – реагент для фторирования карбонильной группы в трифторметильную	164
3.6. Фторирование соединений в среде фтористого водорода	173
3.7. Фторирование соединений с основаниями	177
3.8. Фторирование ароматических и гетероароматических соединений	177
3.9. Фторирование алифатических соединений с аминогруппой	188
3.10. Фторирование соединений с аминогруппой	190
4. ХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ ФТОРИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ	193
4.1. Фторирование соединений в электролитах, содержащих комплексы фтористого водорода с органическими основаниями	193
4.2. Фторирование ароматических соединений	196
4.3. Фторирование гетероциклических соединений	203
4.4. Фторирование соединений с активными СН-связями	220
4.5. Фторирование серосодержащих соединений, имеющих в α-положении к атому фтора фрагмент	223
4.6. Фторирование карбонильных соединений, простых и сложных	238
4.7. Фторирование в ионных жидкостях. Сравнительная оценка фторирования реагентов	247
4.8. Фторирование соединений в ионных жидкостях	251
5. ХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗВОДНЫМ ФТОРИСТОМ ВОДОРОДОМ	257
5.1. Фторирование карбонилсодержащих соединений в безводном фтористом водороде	259
5.2. Фторирование серо- и фосфорсодержащих соединений в безводном фтористом водороде	271
5.3. Фторирование диалкиловых эфиров и спиртов в безводном фтористом водороде	276
5.4. Электрохимическое фторирование алифатических аминов в среде безводного фтористого водорода	283

А.А. Файнзильберг, Г.Г. Фурин
**Фтористый водород как реагент и среда
 в химических реакциях**
 Москва «Наука», 2008

УДК 547.02; 547.53; 547.556.2

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОКСИБЕНЗОЛОВ В КИСЛОТАХ.
МЕХАНИЗМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВАЛЛАХА

Фури́н Г. Г.

Проанализированы данные по использованию азоксидов в ряду азоксидбензолов перегруппировке валлаха. Показано, что в ряду азоксидбензолов перегруппировка валлаха имеет химическую природу и положена на азоксидбензолы в присутствии кислот, в том Валлаха и побочные процессы. Обсуждены данные механизма перегруппировки Валлаха и тоном меченых атомов. Рассмотрено действие на азоксидбензолы.

Библиография — 63 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

- I. Введение
- II. Влияние природы кислоты и функции кислотности
- III. Влияние заместителей на перегруппировку Валлаха
- IV. Действие кислот Льюиса на азоксидбензолы
- V. Фото- и терминированная перегруппировка Валлаха
- VI. Механизм перегруппировки Валлаха

I. ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения с азотсодержащей играют исключительно важную роль в процессах. Среди них есть лекарственные препараты, взрывчатые вещества и др. Большим значением этих соединений стимулируются азотсодержащих функциональных соединений азота особое место занимают термическая и химическая стабильность в различных состояниях азота в функционализированных азотсодержащих атом азота у бензольного ядра конечном счете в азоксидбензола путем от (см. например, [1]).

В то же время известные примеры обратимости азотсодержащих соединений. Этим вызвано 100 лет назад перегруппировку Валлаха, которая азоксидбензола в 4-оксид- и 2-оксид-азидированной серной кислоты. Достоинством условий способствовали широкому исследованию перегруппировки Валлаха, входит в число основных синтетических методов. Особенно подробно перегруппировка Валлаха азоксидбензола: были вскрыты основные этапы, казалось, выявлен механизм. Однако десятилетие исследований показали, что в изменениях условий реакции и структуры исходных азотсодержащих соединений, не с группировкой Валлаха. При этом были обнаружены предсказанные *a priori* при современном жалуй, невозможно. Оказалось также, что более сложен, чем представлялось ранее.

Успехи химии 62 (3) 1993

267

УДК 542.91 + 547.241 + 547.539.151

Фосфорсодержащие нуклеофилы в реакциях с полифторированными органическими соединениями

Г.Г.Фури́н

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 9, факс (383)–2

В обзоре суммированы новые экспериментальные данные по реакциям нуклеофилов, триалкилфосфины, триалкилфосфаты, гексаметилтриазилофосфаты, ароматическими и гетероциклическими соединениями, при этом фосфора, так и без него. Показано, что при взаимодействии гексаметилтриазилофосфата с полифторированными соединениями и перфторолефинами образуются соединения, имеющие генерацию арильных и алкильных анионов. Рассмотрены соединения, имеющие подвижные атомы галогена. Кроме того, Арбузова в ряду ненасыщенных перфторированных соединений. Показано, что в органическом синтезе.

Библиография — 120 ссылок.

Оглавление

- I. Введение
- II. Реакции Р-содержащих нуклеофильных реагентов с ненасыщенными перфторированными соединениями
- III. Р-нуклеофильные реагенты как синтоны в синтезе перфторированных органических соединений
- IV. Заключение

I. Введение

Интерес исследователей к химии фосфорорганических соединений объясняется их высокой реакционной способностью и уникальным набором свойств, делающим эти вещества ценными объектами теоретических исследований и придающим им большую практическую значимость. Однако фосфорорганические соединения, содержащие полифторированные алкильные и арильные заместители, стали интенсивно изучать лишь в последнее время. Принимая во внимание взаимное влияние атомов фтора и фосфора на свойства всей молекулы, можно предположить, что такие соединения будут обладать рядом интересных свойств.

Методы получения фосфорорганических соединений базируются на реакциях нуклеофильного замещения атомов фтора в ненасыщенных фторорганических соединениях под действием Р-нуклеофилов (соединения трехвалентного фосфора). При этом возможны три типа превращений: 1) реакция замещения, протекающая без изменения валентности атома фосфора (происходит обычный обмен одного из заместителей у атома фосфора на перфторированный); 2) реакция замещения, сопровождающаяся окислением атома фосфора (образуются фосфониевые соли, фосфорамиды и эфиры фосфиновой и фосфоновой кислот, в которых атом

фосфора находится в состоянии окисления +3); 3) реакция замещения, протекающая с разрывом связи С–С в молекуле фосфора, приводящая к образованию фосфорорганических соединений с новой С–С-связью. Первые два типа превращений изучены для широкого круга соединений. Однако фосфорорганические соединения, содержащие полифторированные алкильные и арильные заместители, стали интенсивно изучать лишь в последнее время. Принимая во внимание взаимное влияние атомов фтора и фосфора на свойства всей молекулы, можно предположить, что такие соединения будут обладать рядом интересных свойств.

Методы получения фосфорорганических соединений базируются на реакциях нуклеофильного замещения атомов фтора в ненасыщенных фторорганических соединениях под действием Р-нуклеофилов (соединения трехвалентного фосфора). При этом возможны три типа превращений: 1) реакция замещения, протекающая без изменения валентности атома фосфора (происходит обычный обмен одного из заместителей у атома фосфора на перфторированный); 2) реакция замещения, сопровождающаяся окислением атома фосфора (образуются фосфониевые соли, фосфорамиды и эфиры фосфиновой и фосфоновой кислот, в которых атом

Г.Г.Фури́н. Доктор химических наук, заведующий лабораторией фосфорсодержащих элементоорганических соединений ИОХ СО РАН

Дата поступления 1 июля 1992 г.

1987

1993

Обзоры Г.Г. Фурина в журнале
Успехи в химии

Успехи химии 68 (6) 1999

725

УДК 547.241 + 547.539.151

N-Фторамины и их аналоги как фторирующие реагенты в органическом синтезе

Г.Г.Фури́н, А.А.Файнзильберт

Новосибирский институт органической химии Сибирского отделения
Российской академии наук, просп. ак. Лаврентьева, 9, факс (383) 235–4
Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117193 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328

Обобщены и систематизированы данные по получению и использованию в реакциях, имеющих связь N–F. Реагенты классифицированы по двум критериям: N-фтор-2-пиридин, N-фторсульфонамиды, N-фтор-N-алкилсульфониламиды, N-фторбензо-1,3,2-дигидро-1,1,3,3-тетраоксид, N-фторсульфонил, N-фторхинолидин и 1-алкил-4-фтор-1,4-диазонабицикло[2,2,2]октади-5-на. Рассмотрены возможности фторирования органических соединений механизмом фторирования соединениями, имеющими связь N–F, с привлечением достижений и недостатков N-фтораминов в сравнении с элементарными фторсодержащими реагентами, влияющие природы растворителя на фторирование аналогов.

Библиография — 245 ссылок.

Оглавление

- I. Введение
- II. Фторирование органических соединений нейтральными реагентами R₂NF
- III. Высокоэффективные фторирующие реагенты на основе гетероциклических соединений, не имеющие атомов азота
- IV. Некоторые примеры фторирования неорганическими соединениями
- V. О механизме фторирования N-фтораминами и их аналогами
- VI. Эффект растворителя в реакциях фторирования N-фтораминами и их аналогами
- VII. Заключение

I. Введение

На протяжении почти столетия основой для синтеза фторсодержащих соединений служило фторирование органических и неорганических субстратов элементарным фтором, фтор — мощнейший фторирующий агент. Однако он не обладает высокой селективностью, необходимой в тонком органическом синтезе, поскольку, являясь сильным окислителем, агрессивен по отношению ко многим органическим субстратам и растворителям. Другие возможные фторирующие реагенты, например дифторид ксенона, перхлоридфторид

Г.Г.Фури́н. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель группы фторсодержащих элементоорганических соединений ИОХ СО РАН. Телефон: (383) 235–4747. Область научных интересов: химия ароматических соединений, фторсодержащие соединения, физическая органическая химия. А.А.Файнзильберт. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии карбенов и алкильных циклов ИОХ РАН. Телефон: (095) 135–6349. Область научных интересов: химия фтора и химия интроединений.

Дата поступления 25 февраля 1999 г.

1999

Успехи химии 69 (6) 2000

© 2000 Российская академия наук. Отделение общей и технической химии Российской академии наук

УДК 547.221 + 547.539 + 547.71 + 547.8

Новые аспекты применения перфторалкилгалогенидов в синтезе фторсодержащих органических соединений

Г.Г.Фури́н

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 9, факс (383) 234–4752

Рассмотрены подходы к активации перфторалкилгалогенидов, используемых в качестве полупродуктов в синтезе частично фторированных соединений. Описаны условия проведения реакций органических соединений с перфторалкилгалогенидами в присутствии восстановителей (Na₂S₂O₄, HOCH₂SO₂Na), металлов и их солей, окислительно-восстановительных систем (Na₂S₂O₈, Ba(OH)₂, H₂O₂, FeSO₄, Ce(SO₄)₃) и комплексов переходных металлов. Обсуждены реакции генерации перфторалкильных радикалов, протекающие по механизму одноэлектронного переноса. Рассмотрены примеры введения перфторалкильных групп в ароматические и ненасыщенные органические соединения, а также примеры функционализации перфторалкилгалогенидов, в частности, их превращение в перфторалкансульфиновые и перфторалканкарбоновые кислоты и альдегиды.

Библиография — 442 ссылки.

Оглавление

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

538

539

543

565

I. Введение

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

Частично фторированные органические соединения, особенно содержащие перфторалкильные группы, находят все более широкое применение в синтезе новых материалов, при создании препаратов медицинского и сельскохозяйственного назначения и в различных областях техники.^{7–14} Это в значительной степени стимулирует разработку новых и развитие уже существующих методов введения полифторированных фрагментов в органические субстраты. Интерес к изучению возможности прямого введения таких фрагментов в органические молекулы обусловлен не только разнообразием областей применения фторсодержащих соединений, но и уникальными физическими и биологическими свойствами, придаваемыми веществам фтором, поскольку известно, что региоселективная замена атома водорода в ароматической

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

Введение перфторалкильных групп, в первую очередь CF₃, в молекулы органических соединений основывается на химических превращениях трех типов: с участием электрофильных (см., например, работы^{2,25,26}), нуклеофильных²⁷ и радикальных^{28–30} механизмов. Так, благодаря доступности перфторалкилгалогенидов и возможности синтеза на их основе металлоорганических соединений, были разработаны методы генерации перфторалкильных радикалов и последующих реакций с их участием.^{28–30}

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

1) Фотолит или термолит перфторалкилгалогенидов, перфторалкансульфохлоридов, а также металлоорганических соединений, содержащих перфторалкильные заместители.^{45–50}

2) разложение полифторированных алкилпероксидов общей формулы (C₂F₅)_n–(COO)₂^{51–64} и электролиз перфторалканкарбоновых кислот.^{65–69}

Указанные методы были успешно использованы при перфторалкилировании олефинов, ароматических, алифатических и гетероциклических соединений. Их достоинства и недостатки описаны достаточно подробно.^{45–69} Основными недостатками являются трудность реализации в промышленных масштабах, низкая селективность и избыточные выходы целевых продуктов. Кроме того, для получения исходных строительных блоков, как правило токсичных и дорогостоящих, требуются специальные условия.¹⁸ В связи с

2000

TETRAHEDRON REPORT NUMBER 234

SYNTHETIC ASPECTS OF THE USE OF ORGANOSILICON COMPOUNDS UNDER NUCLEOPHILIC CATALYSIS CONDITIONS

G. G. FURIN*

Institute of Organic Chemistry, 630090, Novosibirsk, U.S.S.R.

and

O. A. VYAZANKINA, B. A. GOSTEVSKY and N. S. VYAZANKIN

Institute of Organic Chemistry, 664033, Irkutsk, U.S.S.R.

(Received 22 June 1987)

CONTENTS

1. Introduction	2675
2. Silylation of Organic Compounds of Various Classes Under Nucleophilic Catalysis Conditions	2676
2.1. Disilanes as silylating agents	2676
2.2. Reactions of dimethylsilylacetates with carbonyl compounds	2678
2.3. Reactions of hydrosilanes with carbonyl compounds	2680
2.4. Reactions of trimethylcyanosilane and trimethylsilylazide with carbonyl compounds	2683
2.5. The use of trimethylpentafluorophenylsilane as a trimethylsilylating agent	2685
3. Desilylation of Organosilicon Compounds as a Method to Remove the Protecting Groups	2686
3.1. Desilylation of compounds containing sp^3 carbon atoms	2686
3.2. Desilylation of acetylene and ethylene derivatives	2687
3.3. Desilylation of silicon-aromatic compounds and the removal of protecting groups from oxygen and nitrogen	2690
4. Desilylation as a Method to Generate Active Nucleophiles	2693
4.1. Alkylation and arylation of carbonyl compounds	2693
4.2. Reactions of ethynyl- and propargyl-silanes with carbonyl compounds	2703
4.3. Reactions of thio- and seleno-silanes with carbonyl compounds	2707
4.4. Reactions of silylnitrates, α -silylalkylphosphonates, silyldialkylphosphonates, silylbis(di-methylamino)phosphites and other compounds	2709
4.5. Reactions of silyl enolates	2713
4.6. Reactions of O- and N-substituted derivatives of silicon	2722
5. Fluoride Ion Nucleophilic Catalysis of Some Chemical Reactions	2725
5.1. Reduction	2725
5.2. Synthesis of carbocyclic and heterocyclic compounds from organosilicon compounds under nucleophilic catalysis conditions	2729
5.3. Formation of carbenes from organosilicon compounds and their reactivity	2731
5.4. Some chemical transformations of organosilicon compounds	2733
5.5. Other reactions	2740
6. Conclusion	2743
References	2744

1. INTRODUCTION

DURING the last decade there has been a tremendous growth in the chemistry of organosilicon compounds due to their role in organic synthesis.¹⁻⁴ Being the softest metal, silicon can generate electrophilic and nucleophilic agents from organic derivatives under relatively mild conditions and this has stimulated the creation of many new types of reaction. Trialkylsilylation of organic compounds was formerly used mainly for analytical purposes. The stabilizing effect of silyl groups on

Наиболее цитируемая статья
Г.Г. Фурина (по версии РИНЦ, цит. 128)

TETRAHEDRON REPORT NUMBER 234
SYNTHETIC ASPECTS OF THE USE OF
ORGANOSILICON COMPOUNDS UNDER
NUCLEOPHILIC CATALYSIS CONDITIONS
Furin G.G., Vyazankina O.A., Gostevsky
B.A., Vyazankin N.S.
Tetrahedron. 1988. T. 44. № 10. C. 2675-
2749.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРФТОРАЛКАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ.

Г.Г. Фурин

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9. факс (383)234-4752
furin@nioch.nsc.ru

Оглавление

1. Введение. Роль производных перфторалкансульфокислот в синтезе полупродуктов, содержащих атомы фтора, и новых материалов на их основе.
2. Часть 1. Синтез перфторалкансульфокислот.
 - 2.1. Электрохимическое фторирование алкильных производных шестивалентной серы.
 - 2.2. Введение серусодержащих заместителей в органические молекулы, содержащие атомы фтора.
 - 2.2.1. Использование перфторалкил иодидов в синтезе перфторалкансульфокислот.
 - 2.2.2. Реакции фторсодержащих нуклеофильных реагентов с галоидпроизводными серы.
 - 2.3. Некоторые свойства галоидангидридов перфторалкансульфокислот.
 - 2.3.1. Синтез литиевых солей бис(перфторалкансульфонил)имидов.
 - 2.3.2. Получение N-F-содержащих соединений.
3. Часть 2. Применение производных, содержащих $\text{SO}_2\text{R}_\text{F}$ -группы, и перспективы создания новых материалов.
 - 3.1. Применение бис(перфторалкилсульфонил)имидов и их солей в качестве катализаторов в органическом синтезе.
 - 3.2. Мембраны на основе перфторалкансульфокислот.
 - 3.3. Электролиты на основе солей бис(трифторметансульфонил)имидов.
- Заключение
- Список литературы

Из неопубликованного..

Г.Г. Фурин

Производные перфторалкансульфокислоты. Синтез и применение (обзор)



1981, Новосибирск

Сотрудники лаборатория галоидных соединений. Слева направо: 1-й ряд - О.И. Осина, К.В. Дворникова, Т.И. Савченко, Г.Г. Фурин, Л.С. Кобрина, Т.Д. Петрова; 2-й ряд - В.М. Власов, З.Я. Присяжная, И. Чирская, Н.П. Тарасова, Г.Г. Якобсон, Л. Швецова, И.В. Колесникова, С.М. Рубенкова, В.Е. Платонов; 3-й ряд - А.О. Миллер, А.М. Максимов, В.М. Карпов, В.В. Бардин, В.В. Аксенов, В.Н. Ковтонюк.

НИОХ СО РАН, Научная библиотека, 2024 г.