
ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.99+66.094.412

ФТОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЕСЯ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПЕРЕГРУППИРОВКАМИ

© 2025 г. Г. И. Бородкин*

ФГБУН “Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН”,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9

*e-mail: gibor@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.09.2024 г.

После доработки 10.10.2024 г.

Принята к публикации 12.10.2024 г.

Обзор литературы посвящен электрофильному и окислительному фторированию органических соединений, сопровождающемуся молекулярными перегруппировками. Особое внимание удалено механизму реакций и проблеме селективности.

Ключевые слова: фторирование, перегруппировка, органические соединения, селективность, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0514749225010017 **EDN:** AGHNMQ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ ВАГНЕРА–МЕЕРВЕЙНА И ЕЙ ПОДОБНЫМИ

ПЕРЕГРУППИРОВКИ С УЧАСТИЕМ РАДИКАЛОВ И КАТИОН-РАДИКАЛОВ ПРИ ФТОРИРОВАНИИ

ФТОРИРОВАНИЕ С СЕМИПИНАКОЛИНОВОЙ И ЕЙ ПОДОБНЫМИ ПЕРЕГРУППИРОВКАМИ

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ МЕЗЕНГЕЙМЕРА

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ, АНАЛОГИЧНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ МЕЙЕРА–ШУСТЕРА

ФТОРИРОВАНИЕ С АЗА-ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ КЛЯЙЗЕНА

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ БЕКМАНА

ФТОРИРОВАНИЕ С МИГРАЦИЕЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ИЛИ МЕТАЛЛА

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКАМИ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

Фторогенные соединения обладают рядом уникальных химических свойств и находят

широкое практическое применение в качестве лекарственных препаратов [1–7], агрохимикатов [8–10], люминесцентных материалов [11], жидких кристаллов [12], полимеров [13] и др. Природа по

существу игнорировала фтор как элемент биосинтеза [2, 4], однако многие синтезированные агрохимикаты и лекарственные средства содержат атом фтора. Причина включения атома фтора в фтороганические соединения обусловлена уникальными свойствами этого элемента. Фтор — самый электроотрицательный элемент и по своему размеру (r_w 1.35) занимает промежуточное положение между атомом водорода (r_w 1.20) и кислорода (r_w 1.40), поэтому замена связи C—H на C—F в лекарственном препарате является весьма консервативной по стерическим причинам [7]. Включение атома фтора в молекулу лекарственного препарата влияет на растворимость, липофильность, биологическую активность и метаболическую стабильность [7, 14]. Ранее для фторирования органических соединений использовались такие фторирующие реагенты, как F_2 , FCIO_3 , CF_3OF и XeF_2 [15–17]. Реагенты F_2 и XeF_2 являются сильными окислителями и не обладают достаточной селективностью при синтетическом применении [18]. Большинство OF-реагентов недостаточно стабильны, а также довольно токсичны. Существенный прогресс в синтезе фторированных органических соединений за последние 40 лет был достигнут с использованием NF-реагентов, причем наиболее эффективными среди них оказались N-фторбис(фенилсульфонил)амин (NFSI) и 1-хлорметил-4-фтор-1,4-диазониабицикло[2.2.2]октанбис(тетрафторборат) (Selectfluor, FTEDA-BF) [7, 15, 16, 19–22]. NF-реагенты формально являются источником катиона фторония (“ F^+ ”), причем связь N—F имеет низко расположенную σ^* -орбиталь и поляризована так, что на атоме F возникает частичный отрицательный заряд, который благоприятствует нуклеофильной атаке на атом фтора по типу $\text{S}_{\text{N}}2$ [21]. При фторировании в ходе присоединения к молекуле “ F^+ ” возникает карбкатион, который может подвергаться перегруппировке. Другой механизм фторирования включает одноэлектронный перенос и может конкурировать с механизмом $\text{S}_{\text{N}}2$ с вовлечением в реакцию катион-радикалов или радикалов, которые также могут подвергаться перегруппировкам [21]. В настоящее время в качестве фторирующих реагентов широко используются фторийоданы [23]. Химия гипервалентного йода занимает особое место в органическом синтезе главным образом благодаря мягким условиям реакций и экологичности фторийодановых реагентов. Фторирование органических соединений может быть осуществлено другим путем — через предварительную электрофильную активацию субстрата с образованием катиона или катион-радикала, которые могут подвергаться перегруппировке и далее взаимодействовать с источником аниона F^- , например $\text{Ru}\cdot\text{nHF}$, $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{nHF}$, давая фторпроизводное [24].

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ ВАГНЕРА–МЕЕРВЕЙНА И ЕЙ ПОДОБНЫМИ

Фторирование органических соединений с перегруппировкой Вагнера–Меервейна сопровождается миграцией различных атомов или групп или изменением скелета молекулы.

Пример 1,2-сдвига атома водорода, сопровождающего электрофильное фторирование аренов, впервые наблюдали при фторировании 1,3,5-тридейтеробензола (**1**) [25, 26]. Соотношение фторбензол- d_3 —фторбензол- d_2 , определенное методом хроматомасс-спектрометрии, оказалось достаточно высоким (1.28), что обусловлено миграцией атомов водорода и дейтерия в промежуточно образующихся σ -комплексах (схема 1).

Фторирование эпоксида **2** реагентом $\text{Ru}\cdot\text{3HF}$ дает диол **3**, очевидно, с вовлечением фенониевого иона A в результате 1,2-сдвига фенильной группы (схема 2) [27].

Фторирование ненасыщенных кетонов **4** реагентом $\text{PhIO}-\text{HF}\cdot\text{Py}$ в CH_2Cl_2 идет с миграцией арильной группы с образованием дифторкетонов **5** с высокими и умеренными выходами (схема 3). Предполагается, что дифторкетон образуется в результате атаки аниона F^- на интермедиат **B** [28].

Фторирование производных стирола **6** фторийоданом **7** в присутствии AgBF_4 осуществляется с миграцией арильной группы (схема 4) [29].

Использование меченного дейтерием стирола **6-D** показало, что реакция, по всей вероятности, идет с образованием фенониевого интермедиата **C** (схема 5) [29].

Взаимодействие гипервалентного йодарена, образующегося *in situ* при окислении хирального арильйодида **9**, со стиролами **10** приводит к энантиообогащенным дифторпроизводным **11** через 1,2-миграцию арила (схема 6) [30].

Предполагается, что реакция идет с образованием фенониевого интермедиата **D**, а стереоспецифичность реакции определяет катион- π -взаимодействие в π -комплексе ArFI^+ с олефином (схема 7) [30].

Квантово-химические расчеты SMD-M06-2X/6-311++G(d,p)+SDD согласуются с приведенным в литературе механизмом реакции [31].

Описано аналогичное фторирование стиролов **12** на основе катализа I(I)/I(III) с использованием *p*-TolI в качестве катализатора, который при окислении реагентом Selectfluor дает *in situ* *p*-TolIF₂ (схема 8). Фторирование идет с миграцией арильной группы даже в случае наличия в этой группе мощ-

Схема 1

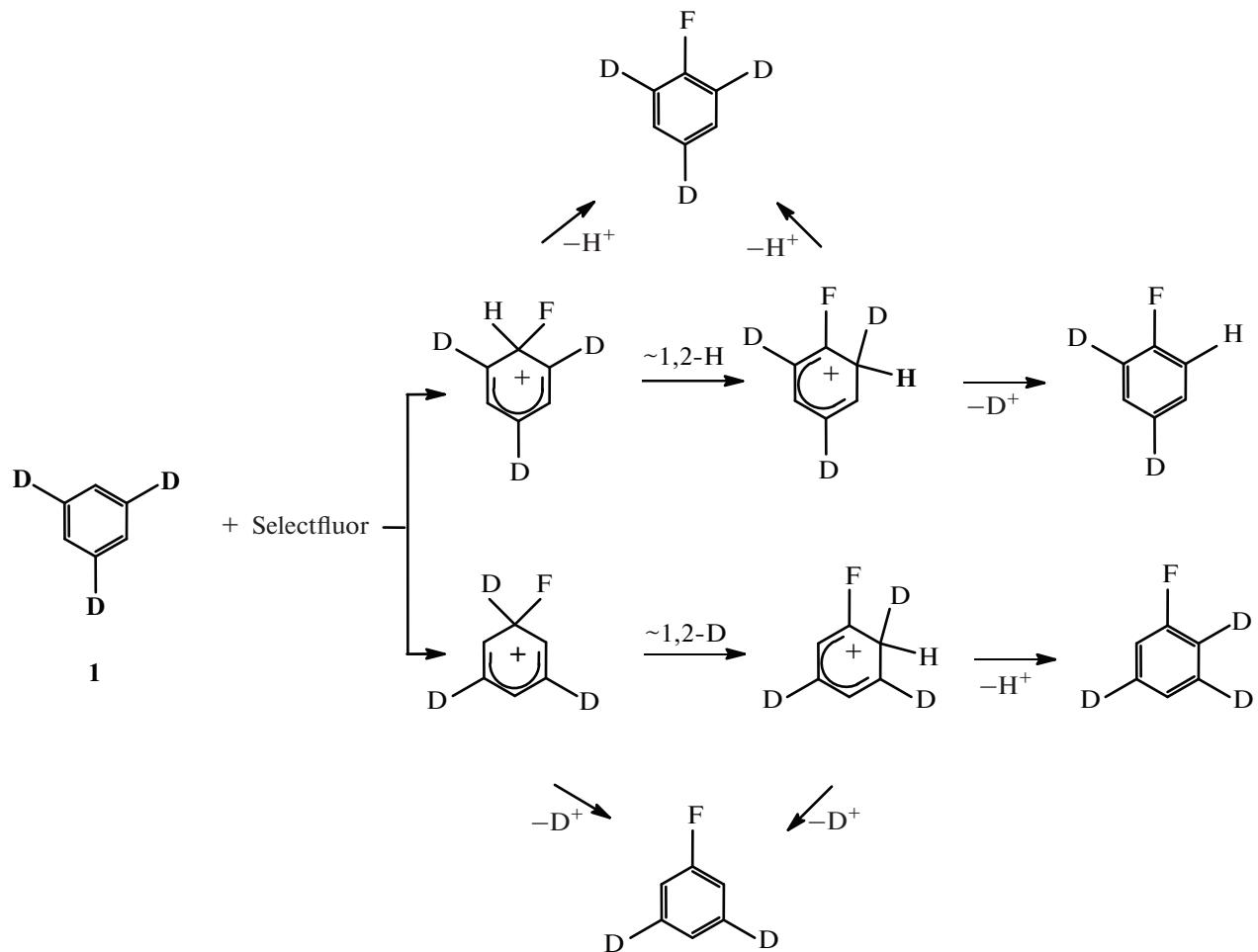


Схема 2

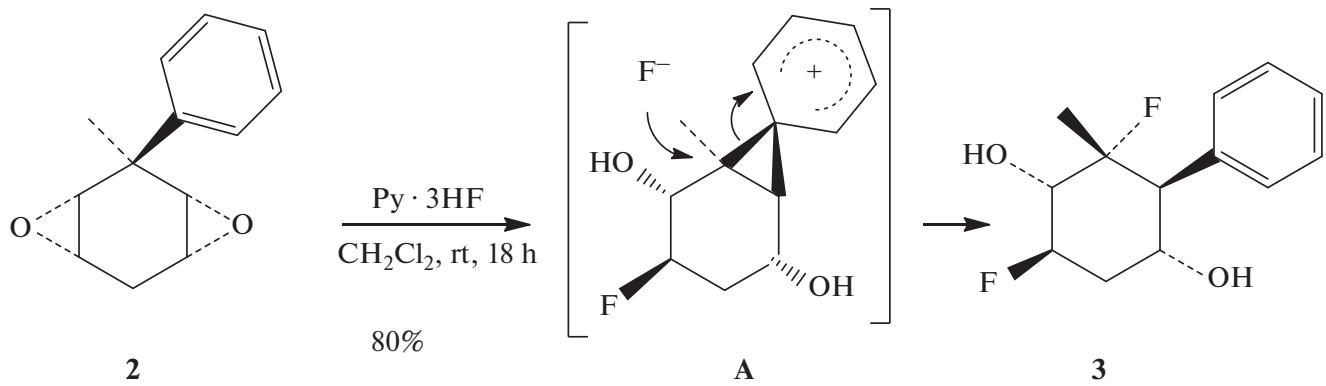


Схема 3

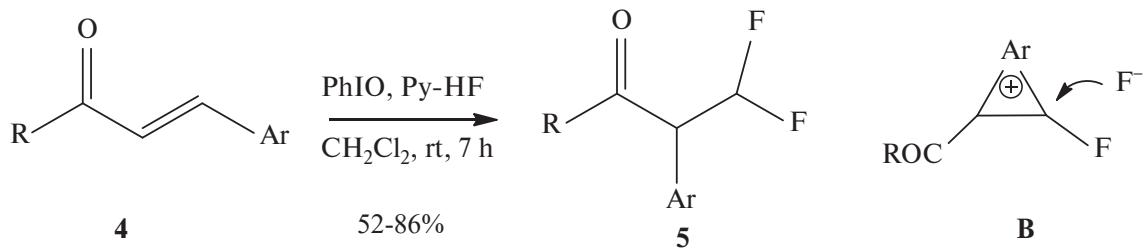
 $\text{Ar} = \text{XC}_6\text{H}_4 (\text{X} = \text{H, Me, F, Cl, I})$ $\text{R} = \text{Me, } n\text{-C}_6\text{H}_{13}, t\text{-Bu, XC}_6\text{H}_4 (\text{X} = \text{H, MeO, AcNH, Cl, NO}_2, 2\text{-tiophenyl})$

Схема 4

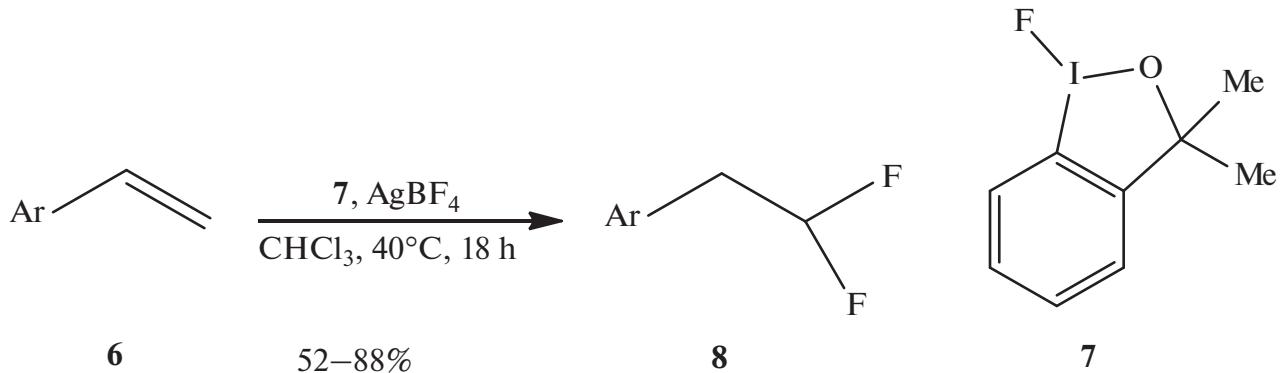
 $\text{Ar} = \text{XC}_6\text{H}_4 (\text{X} = \text{Ph, PhO, CO}_2\text{Me, Br}), 1\text{-, 2-naphthyl}$

Схема 5

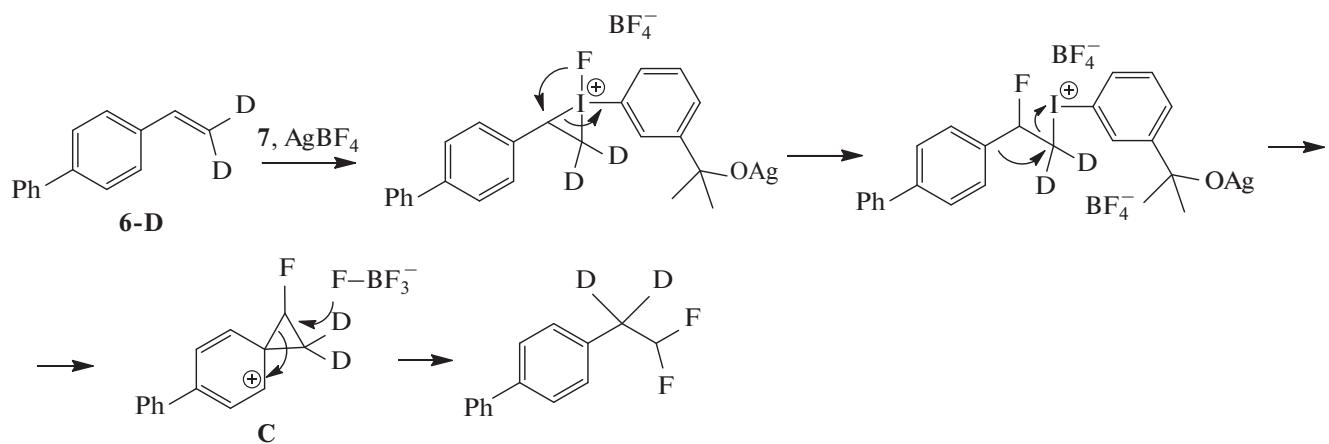
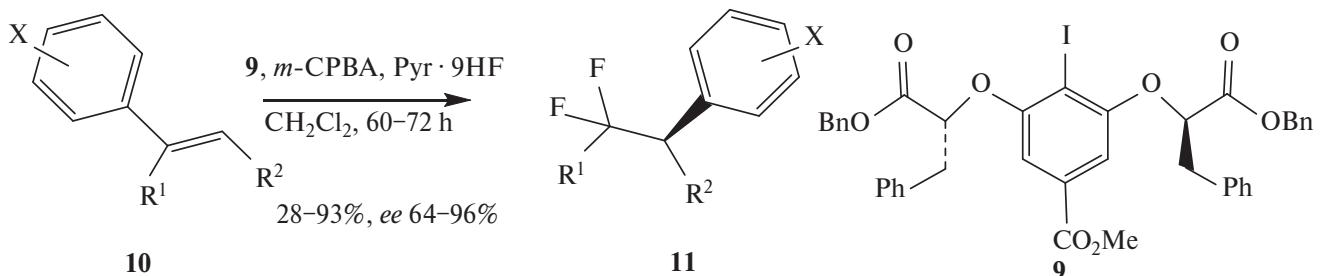


Схема 6



X = H, Me, *i*-Bu, F, Cl, Br, NO₂

R₁ = H, 4-NO₂C₆H₄

R₂ = Me, CONH₂, CONHMe, CONMe₂, COOMe, COO(*i*-Pr), NMeTsCH₂, Py

Схема 7

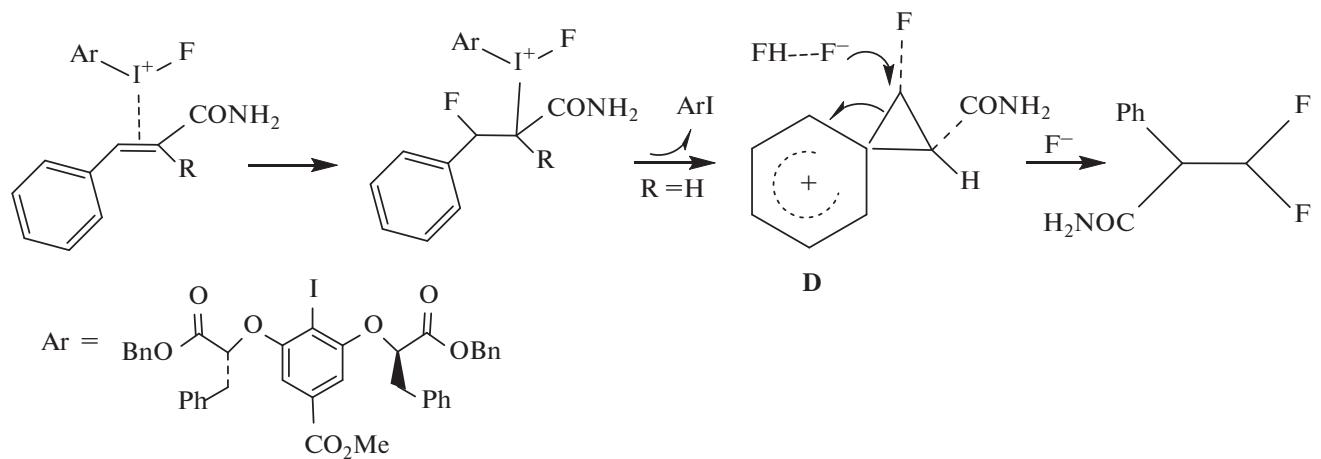
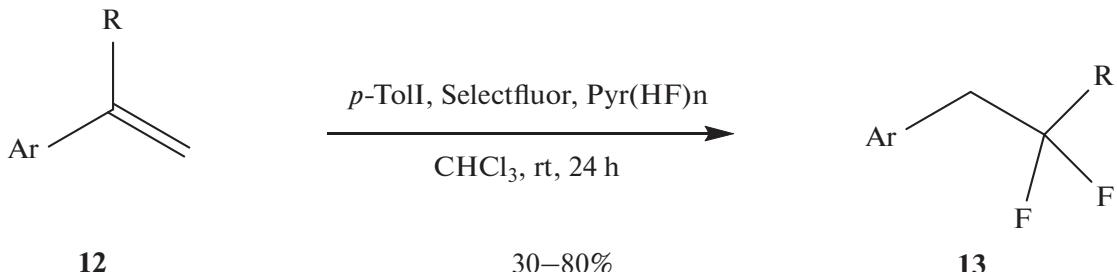


Схема 8



Ar = XC₆H₄ (X = H, CF₃, CF₃CO, NO₂, SO₂Me, TfO, Tf₂N, NMeCO)

R = Me, NHTs, CH₂Ts

ного электроноакцепторного заместителя (NO_2 , CF_3 , SO_2Me) [32].

Каталитическое фторирование 1,1-дифенилэтилена **14** с использованием катализаторов ArI ($\text{Ar} = 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $2\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$), *m*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-CPBA) как окислителя и $\text{Ru}\cdot\text{HF}$ в качестве источника фтора осуществляется с миграцией фенильной группы (схема 9) [33].

Аналогично, благодаря высокой миграционной способности арильной группы, фторирование сопряженных ароматических алканов **16** дает дифториды **17** (схема 10) [34].

Геминальное фторирование алкенил-*N*-метилиминодиацетилборонатов **18** реагентами PhI(OAc)_2 и $\text{Ru}\cdot\text{HF}$ дает дифторированные алкилбороны **19** (схема 11) [35].

На примере дейтерированного бороната **18-D** показано, что фторирование идет с миграцией фенильной группы (схема 12) [35].

Ариаллены **20** подвергаются перегруппировке под действием дифторийодтолуола в присутствии 20 мол. % $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ с образованием дифторметилстиролов **21** (схема 13). Отсутствие перераспределения дейтерия в аллене **22** (схема 14) и высокая эндотермичность реакции в случае субстрата с $\text{Ar} = p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ соответствуют механизму с миграцией фенильной группы (схема 15) [36].

Предложен метод энантиоселективного каталитического вицинального фторирования электронодефицитных стиролов **24** с использованием производного резорцина **25** в качестве катализатора (схема 16). Влияние заместителей X на соотношение вицинального продукта к геминальному увеличивается с ростом акцепторной способности заместителя и описывается уравнением Гамметта. Увеличение соотношения $\text{Rug}\cdot(\text{HF})_x$ с 1 : 9.2 до 1 : 4.5 при фторировании 4-нитrostирола привело к увеличению соотношения геминального к вицинальному продуктов. Предполагается, что конкуренция между замещением группы ArI анионом F^- , дающим вицинальный продукт **26** (путь *a*), или образованием фенониевого иона, приводящим к геминальному продукту **27** (путь *b*), определяет соотношение этих продуктов (схема 17) [37].

Перегруппировка Вагнера–Меервейна в результате 1,2-сдвига метильной группы при фторировании стиролов **28** реагентом $\text{Ru}\cdot\text{HF}$ в присутствии хирального арильиода **29** и *мета*-хлорнадбензойной кислоты дает дифторпроизводные **30** с высокими выходом и энантиоселективностью (схема 18). Предложено 2 варианта предполагаемого механизма реакции: с опережающей атакой аниона F^- (путь *a*) и с первоначальной миграцией метильной

группы (путь *b*) (схема 19). На основании изучения кинетических изотопных эффектов $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ на примере меченого по метильной группе 1-(3,3-диметилбутил)-4-нитробензола (**31**) сделан вывод о том, что более вероятен механизм *b*, а межмолекулярная атака анионом F^- определяет энантиоселективность реакции [38].

Катализируемая комплексом кобальта **32** перегруппировка Вагнера–Меервейна с миграцией арильной группы при фторировании аллильных производных **33** реагентом $\text{Me}_3\text{NFPy}\cdot\text{BF}_4$ приводит к образованию фторидов **34** (схема 20) [39].

Электрофильное фторирование олефинов **35** реагентом Selectfluor в присутствии $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{I}$ и $\text{Ru}\cdot\text{HF}$ осуществляется с миграцией группы BMIDA (*N*-метилиминодиацетилборонат) с образованием дифторпродукта **36**. Согласно квантово-химическим расчетам методом B3LYP-D3(BJ), миграция группы BMIDA может осуществляться через переходное состояние **E** (схема 21) [40].

Предполагается, что геминальное фторирование стиролов **37** на основе катализа I(I)/I(III) осуществляется с участием фенониевого иона F^- с образованием дифторидов **38** (схема 22) [41].

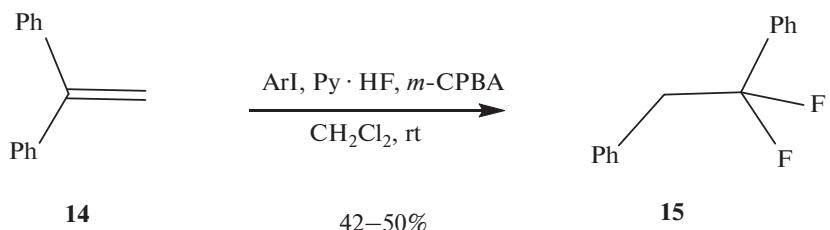
При фторировании метиленциклопропанов **39** реагентом Selectfluor в присутствии $\text{Ru}\cdot\text{HF}$ образуются дифториды **40**. Предполагается, что реакция идет с образованием интермедиатов **G**, подвергающихся перегруппировке Вагнера–Меервейна (схема 23). Движущей силой перегруппировки является снятие напряжения в циклопропановом фрагменте [42].

Фторциклизация пиридинилстиролов **41** с использованием фторийодана **7** в присутствии AgBF_4 идет селективно с образованием фторпиридилоксазепинов **42**. Предполагаемый механизм реакции включает образование интермедиата **H** фенониевого типа (схема 24) [43].

Чжу с сотр. синтезировали производные оксазолина **43** из амидов **44** действием PhI , эфирата трехфтористого бора и *мета*-хлорнадбензойной кислоты. Фторирование осуществлено за короткое время (10 мин.) с хорошими и отличными выходами (схема 25). Ключевым интермедиатом реакции является ион фенониевого типа **I** [44].

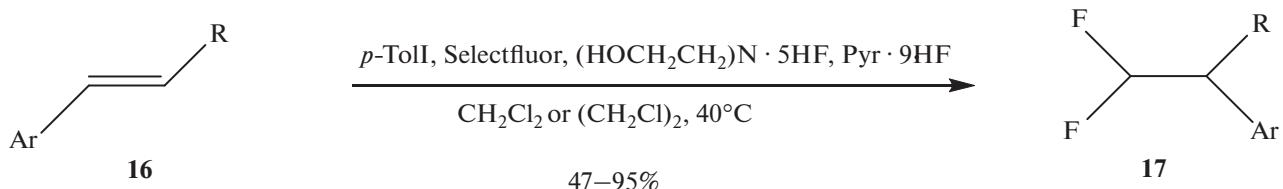
Метиленинданы **45** подвергаются расширению цикла при фторировании реагентом 4-TolIF₂, генерируемы *in situ* из 4-TolI действием реагента Selectfluor, с образованием трифтортетралина **46** (схема 26) [45]. Введение в ароматическое кольцо электронодонорных заместителей X уменьшает выход трифтторида **46**, что можно объяснить уменьшением положительного заряда в ароматическом

Схема 9



ArI = XC₆H₄I (X = Me, MeO)

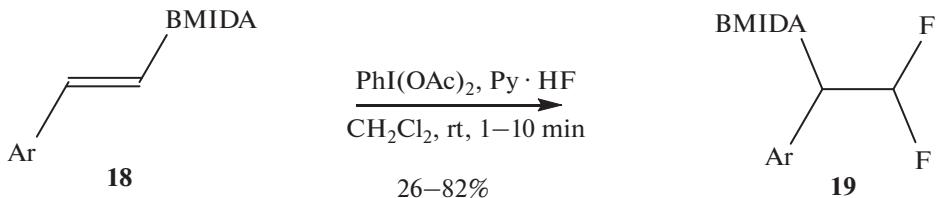
Схема 10



Ar = CC₆H₄ (X = H, F, Br)

R = COMe, CO₂Et, COC₆H₄X (X = H, Me, F)

Схема 11



Ar = XC₆H₄ (X = H, Me, *t*-Bu, Ph, CH₂CN, CO₂Me, OMe, CF₃, CO₂Me, F, Cl, Br), 1-naphthyl, 2-tienyl

Схема 12

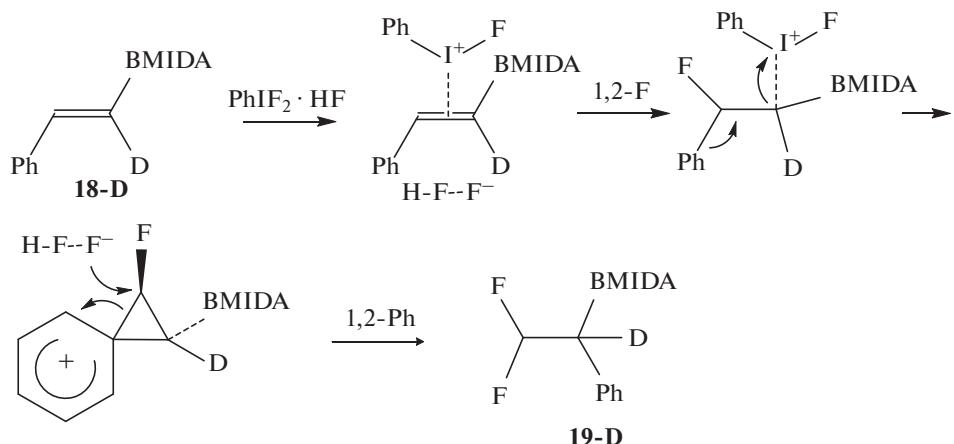
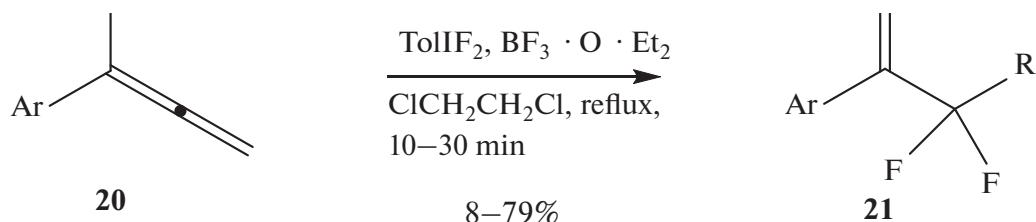


Схема 13



$\text{R} = \text{H, Me, Et, } i\text{-Pr, XC}_6\text{Y}_4$ ($\text{X} = \text{H, MeO, Cl}$)

$\text{Ar} = \text{XC}_6\text{H}_4$ ($\text{X} = \text{H, Me, Ph, MeO, OBn, F, Cl, Br, 1-, 2-naphthyl}$)

Схема 14

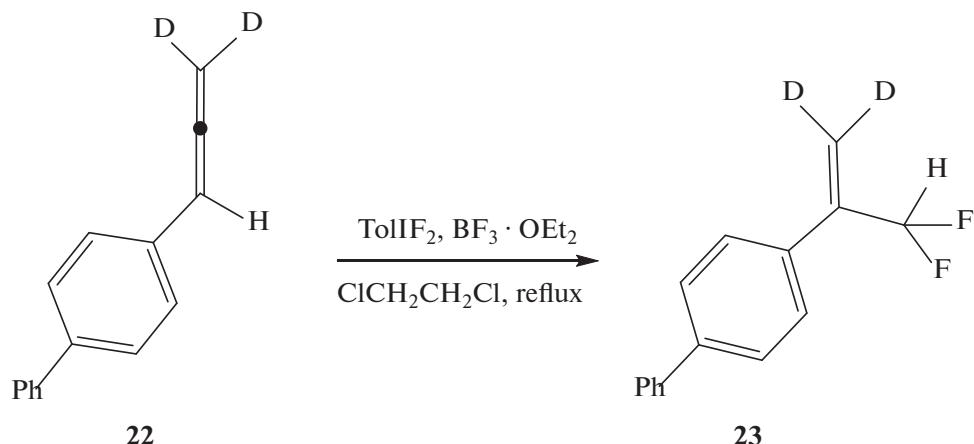


Схема 15

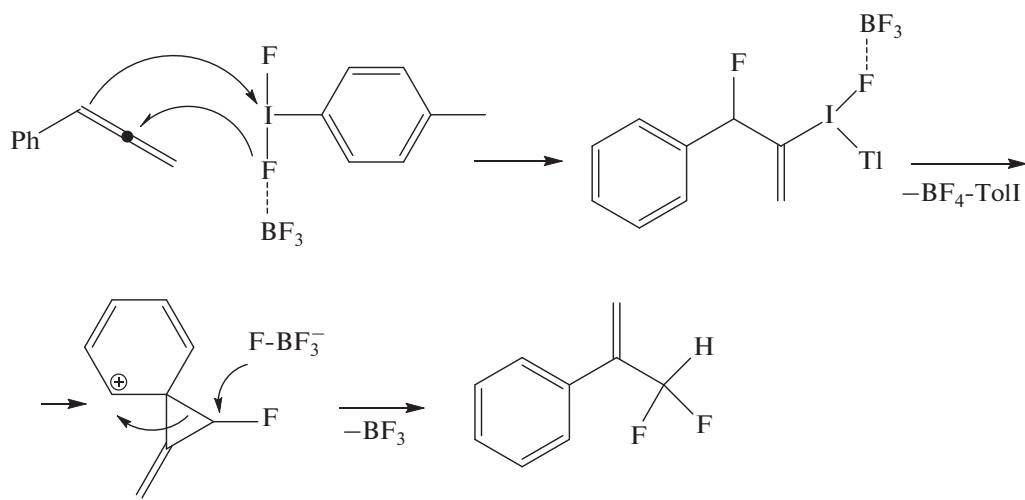


Схема 16

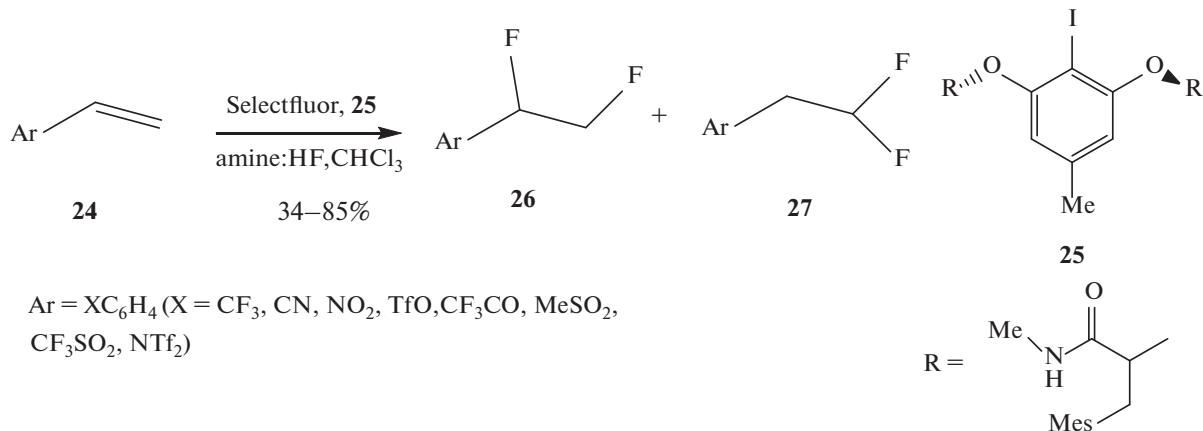


Схема 17

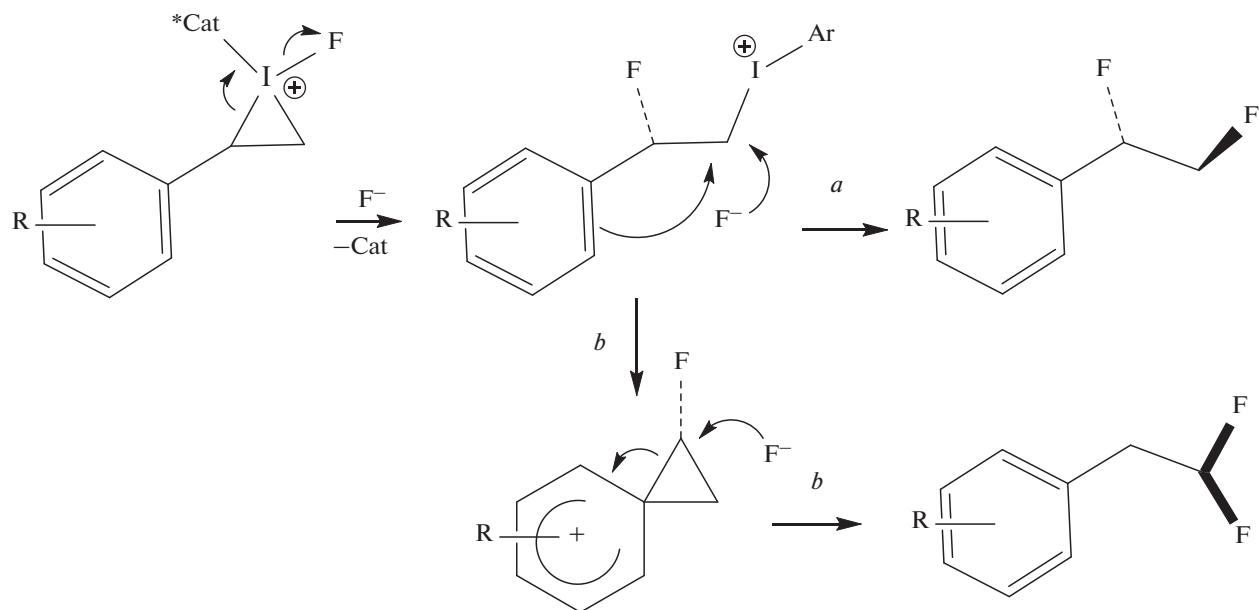


Схема 18

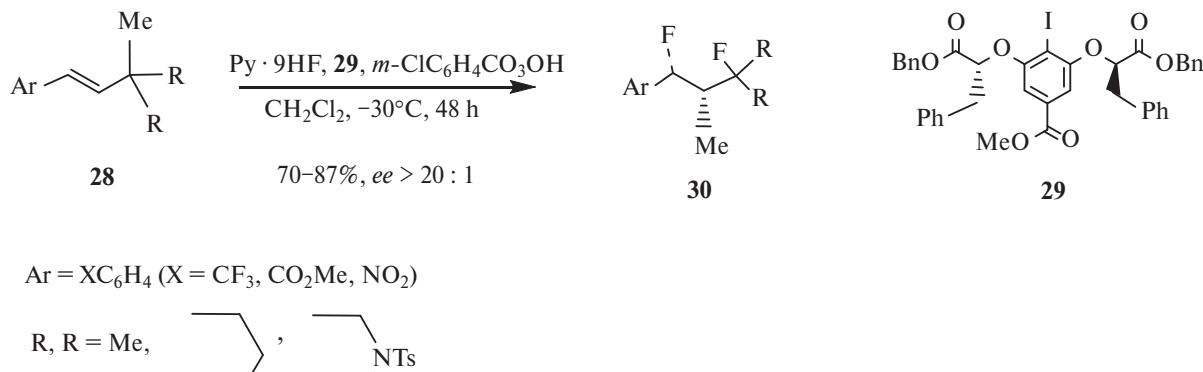


Схема 19

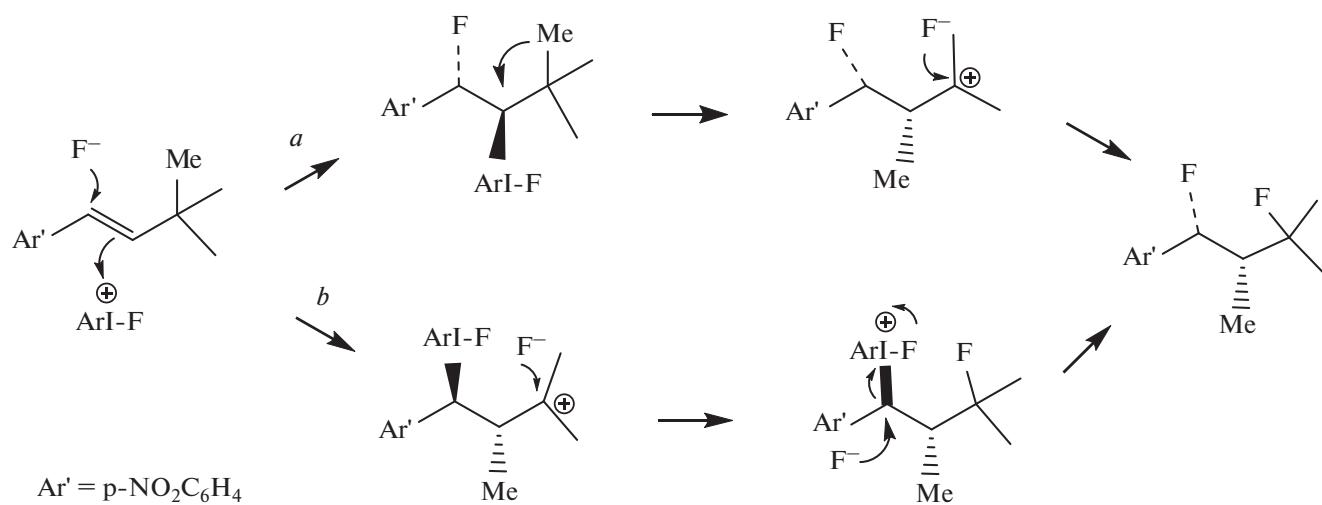
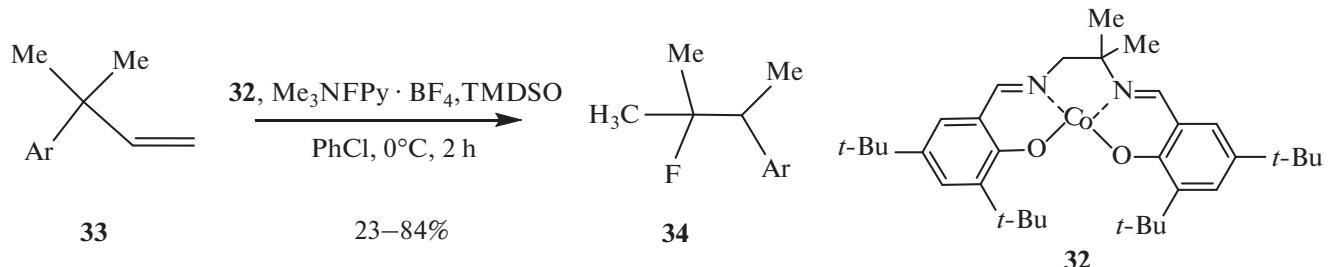
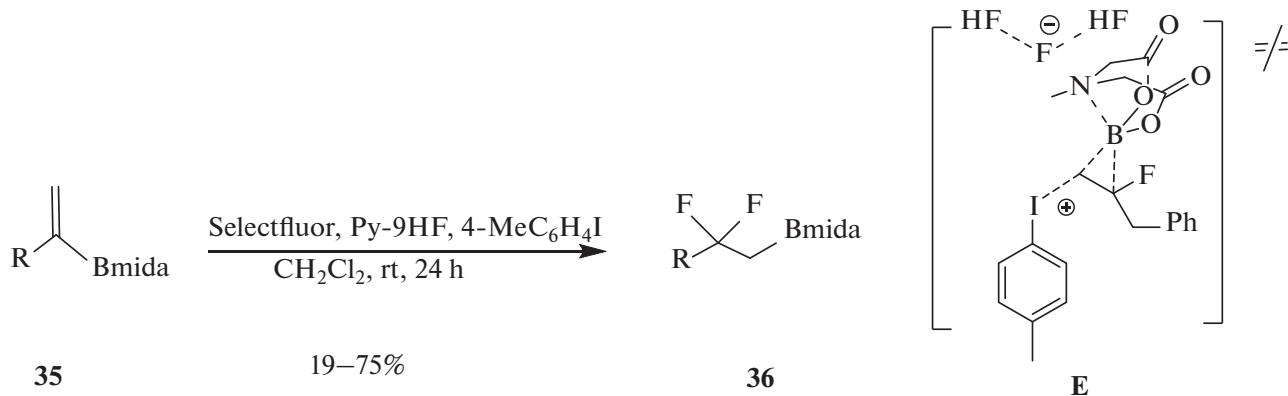


Схема 20



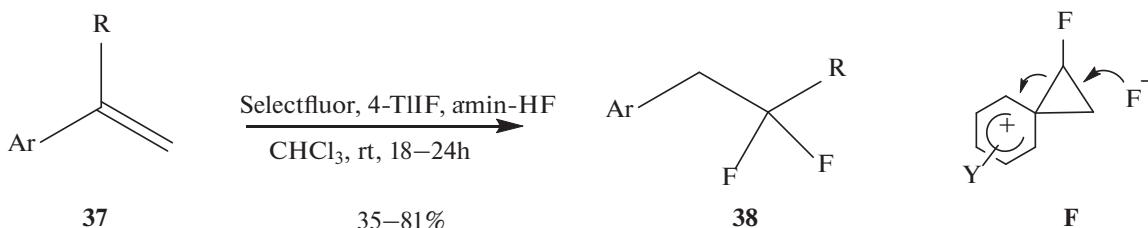
$\text{Ar} = \text{X}\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{Ph}, \text{CF}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$), 2-tienyl

Схема 21



R = n-Pr, i-Bu, c-Hex, c-Hex, CH₂, n-C₅H₁₁, n-C₇H₁₃, Cl(CH₂)₃, XC₆H₄CH₂ (X = H, Me, Br)

Схема 22

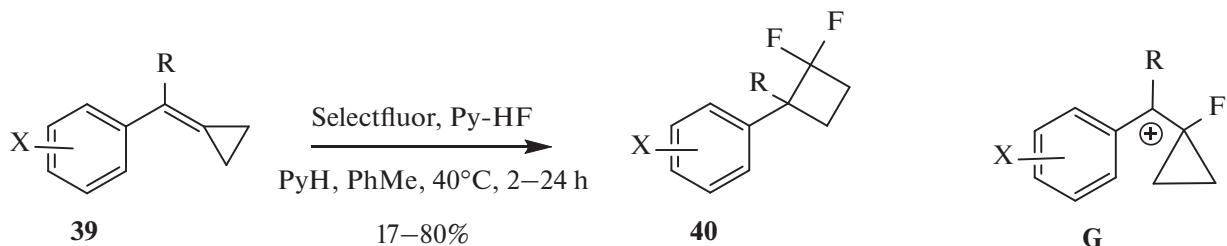


Ar = XC₆H₄ (X = H, CF₃, CN, COCF₃, SO₂Me,

OTf, NTf₂, Cl, Br, MeCONMe₂, C₆H₄NO₂)

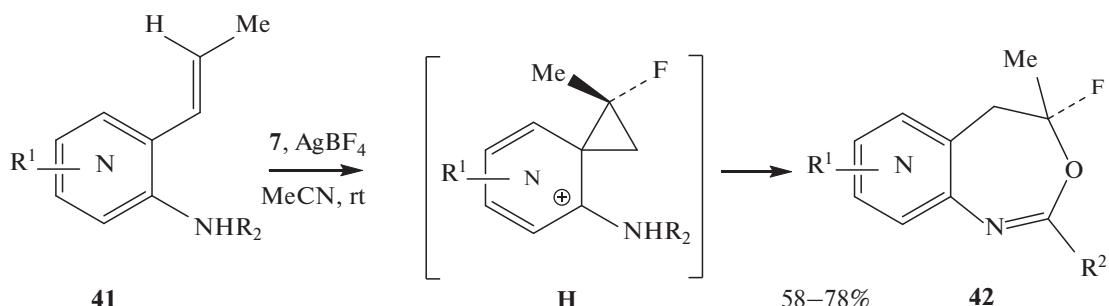
R = H, Me, CH₂NHTs

Схема 23



X = H, Me, *i*-Pr, Ph, CN, CO₂Me, BnO,
F, Cl, Br, I, NO₂, 2-naphthyl

Схема 24



R¹ = H, Me, Cl
R₂ = XC₆H₄ CO(X = H, MeO),

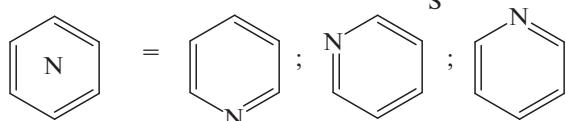
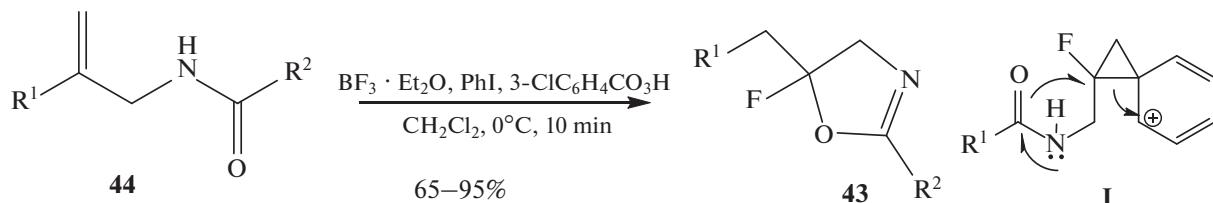


Схема 25



$R^1 = XC_6H_4$ ($X = H, Me, F, Cl, Br$), 2-naphthyl

$R^2 = XC_6H_4$ ($X = H, Me, t\text{-}Bu, CF_3, F, Cl, Br, NO_2$), 2-naphthyl

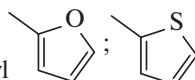
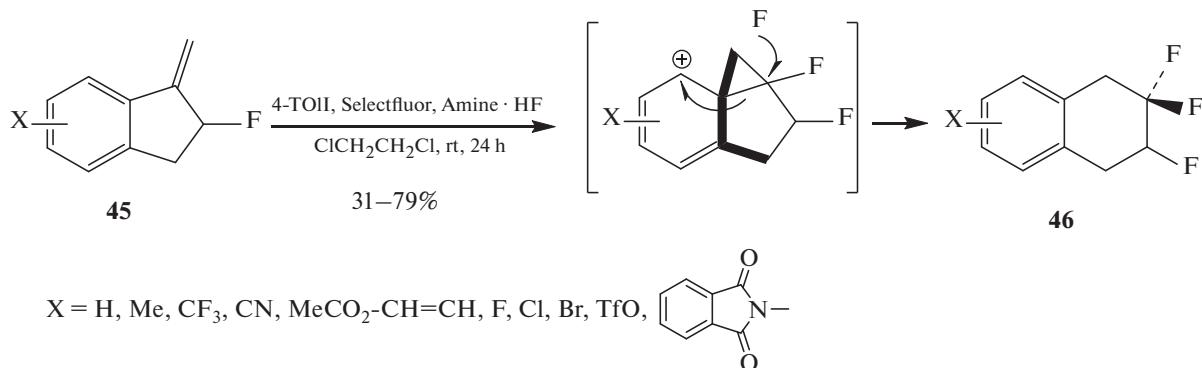


Схема 26



фрагменте фенониевого интермедиата. Выявлена корреляционная зависимость выходов трифтогрида **46** при использовании σ -констант Гамметта.

Фторбензойодоксол **7** и молекулярные сита (MS) использованы для получения 4-фтороксазепинов **47** из стиролов **48**. Предполагается, что фторирование идет в результате каскадной 1,2-арильной миграции–циклизации (схема 27) [46].

Изучение методом меченых атомов механизма трансформации амидостиролов **49C** и **49D** показало, что атомы ^{13}C и дейтерия расположены исключительно в бензильном положении и, следовательно, осуществляется 1,2-сдвиг арильного фрагмента, а не миграция алкильной группы с образованием спироциклогексана **J** в качестве ключевого интермедиата (схема 28) [46]. Альтернативный механизм фторциклизации стирилбензамидов **49** с участием промежуточного соединения **K** был предложен на основе расчетов методом DFT (схема 28) [47].

При фторировании кислот **50**, **51** действием фториодана **7** и AgBF_4 предполагается, что ключевой стадией является миграция арильной группы (схемы 29–31) [48].

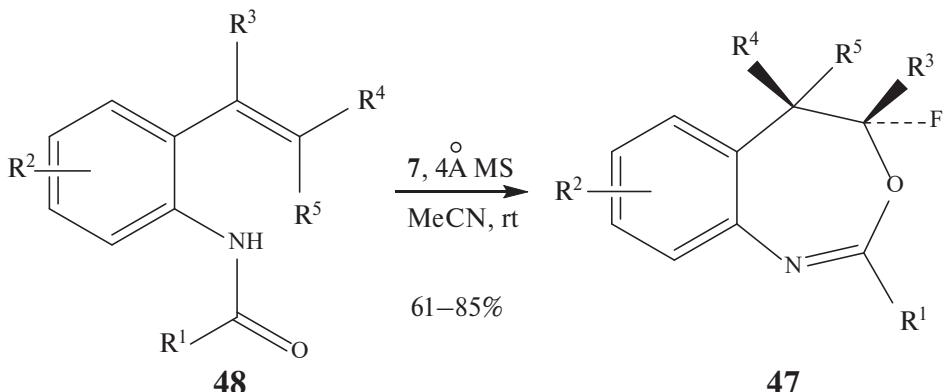
Фторирование производных циклопропана **54**, осуществляемое гипервалентным фториоданом **55**, идет с внутримолекулярным расширением цикла с образованием производного пиперидина **56**. Предполагается, что в разрезании циклопропанового фрагмента участвует катион **L**, строение которого подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F (схема 32) [49].

Фторирование бициклических азааренов **57** реагентом Selectfluor идет с раскрытием цикла, в результате которого образуются нитрильные производные **58** (схема 33) [50].

Методом ЯМР ^1H авторы установили, что при фторировании 3-этилпиразоло[1,5-*a*]пиридина (**59**) реагентом Selectfluor при комнатной температуре образуется соль **60**, которая при повышении температуры до 80°C дает 2-фтор-2-(пиридинил-2)-бутанонитрил **61** (схема 34) [50].

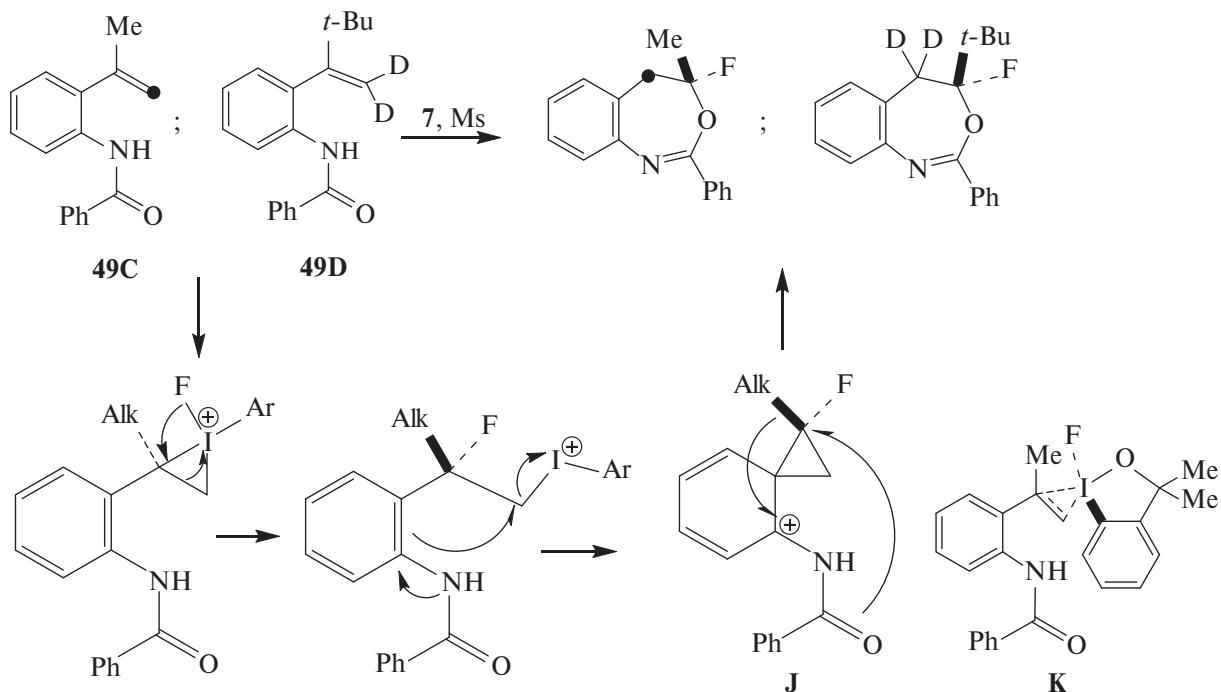
Фторирование пиранозида **62** реагентом Et_2NSF_3 (DAST) идет с образованием фторпроизводных **63** и **64** соответственно с сохранением конфигурации и сужением цикла. Суммарный выход этих продуктов зависит от избытка реагента DAST (3–10 экв.) и уменьшается от 63 до 33% при увеличении количества DAST от 3 до 10 экв., а соотноше-

Схема 27



$R^1 = t\text{-Bu}, XC_6H_4 (X = H, \text{MeO}), 3\text{-тиенил}$
 $R^2 = H, \text{Me}, \text{Me}-C=CH_2, CF_3, CN, F, Cl, Br$
 $R^3 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{Cy}$
 $R^4 = R^5 = H, \text{Me}$

Схема 28



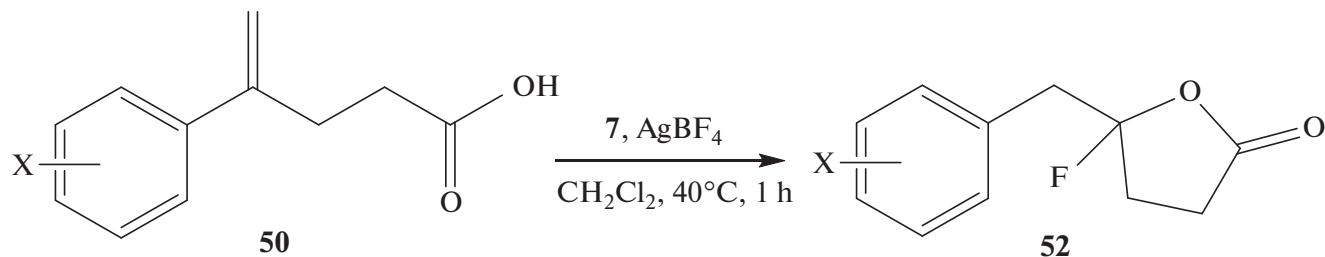
ние соединений **63** и **64** близко к 1. Предполагается, что ключевым интермедиатом реакции является бициклический оксираний-катион **M**, который подвергается атаке анионом F⁻ (схема 35) [51].

Предложен прямой метод синтеза фторенаминов **65** из триазолов **66**. Фторирование идет под

действием Et₂O·BF₃ и (n-Bu)₄N⁺F⁻ и предположительно включает миграцию атома фтора от атома бора к углероду в интермедиате **N** (схема 36) [52].

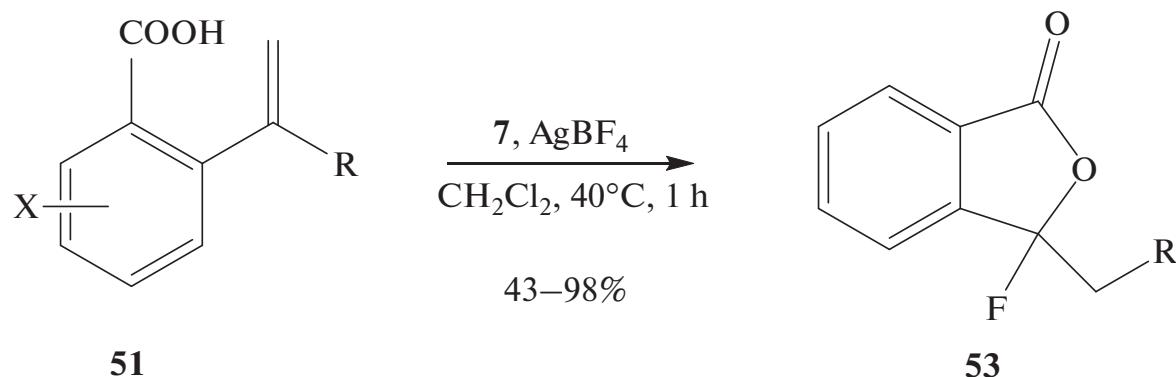
Разработан энантиоселективный синтез β,β-дифторалкилбромидов **67** из бромолефинов **68**, катализируемый йодареном **69** в присутствии Py·9HF

Схема 29



$\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{CF}_3, \text{F}, \text{Cl}$ 80–93%

Схема 30



$\text{R} = \text{Me}, \text{XC}_6\text{H}_4$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}$)

Схема 31

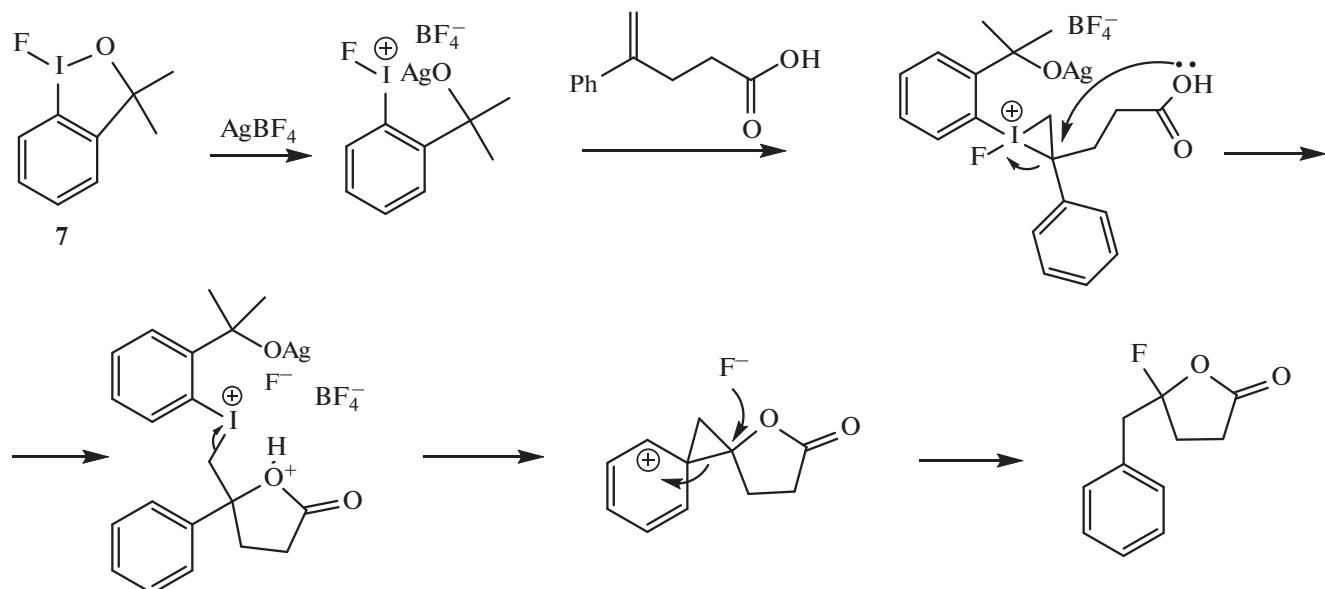
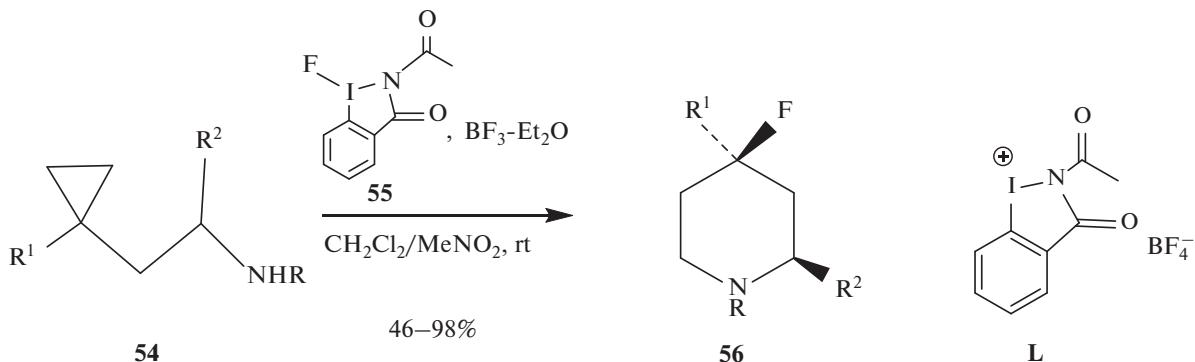


Схема 32

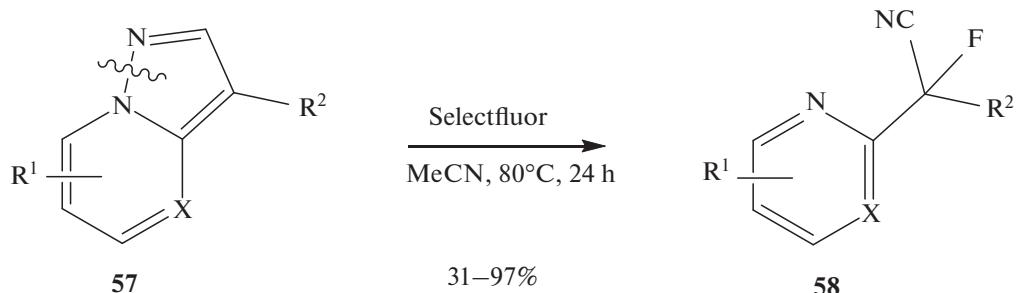


$\text{R} = \text{Ts, Ns, Ms, Boc, PhSO}_2$

$\text{R}^1 = \text{Me, } n\text{-Pr, XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{H, Me, } t\text{-Bu, MeO, F, Cl, Br}$), 2-naphthyl, 3-tiophenyl

$\text{R}^2 = \text{H, } c\text{-Hex, } c\text{-Pr, Ph}$

Схема 33



$\text{X} = \text{N, CH; R}^1 = \text{H, Me, Br, AcEtN;}$
 $\text{R}^2 = \text{Et, Ph(CH}_2)_2, \text{CH}_2\text{OAc, CN, COOEt,}$
 $(\text{CH}_2)_2\text{COOEt, All, PhOCO, COOH,}$
 $4\text{-XC}_6\text{H}_4$ ($\text{X} = \text{H, Me, } t\text{-Bu, Ph, CF}_3, \text{CN,}$
 $\text{CHO, Ac, COOEt, Cl, Br, NO}_2$)

Схема 34

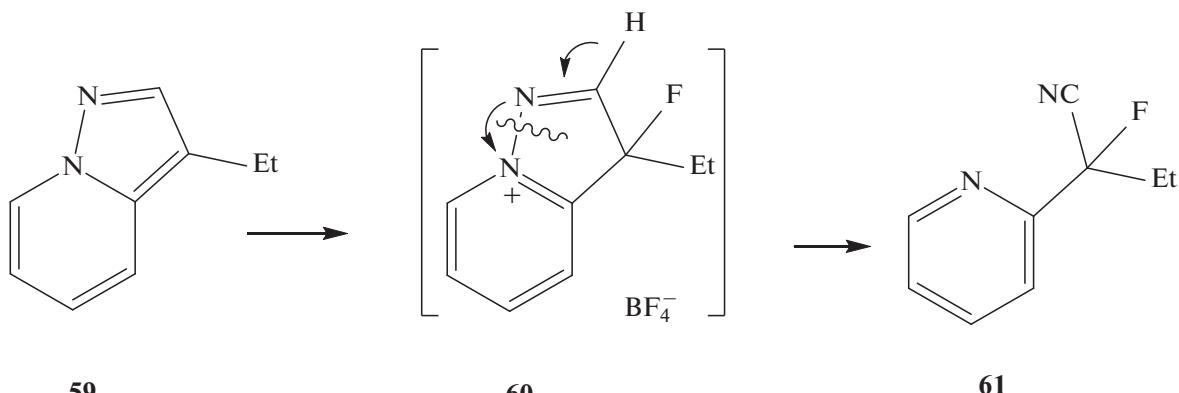


Схема 35

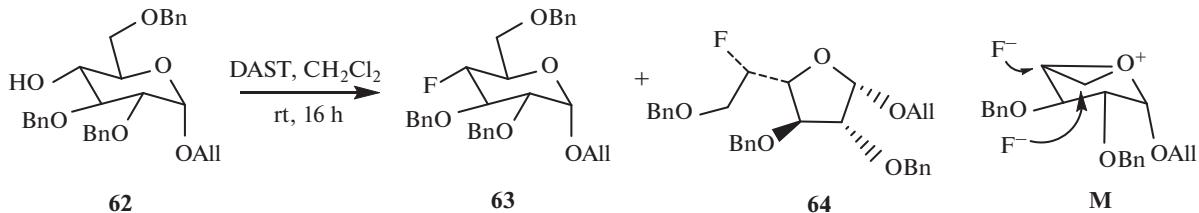
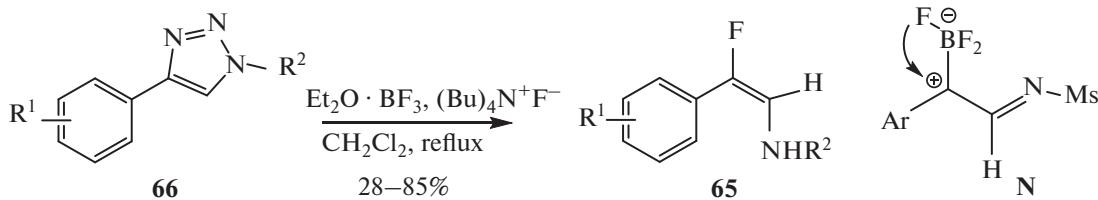


Схема 36



$\text{R}^1 = \text{XC}_6\text{H}_4$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_2\text{CN}, \text{COMe}, \text{CO}_2\text{Me}$)

$\text{R}^2 = \text{SO}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me}, n\text{-Pr}, \text{MeC}_6\text{H}_4, \text{BrC}_6\text{H}_4$), Ms

в качестве источника фтора и *мета*-хлорнадбензойной кислоты как окислителя. Предполагается, что трансформация включает окислительную перегруппировку бромзамещенного олефина с образованием бромониевого катиона **O** (схема 37) [53].

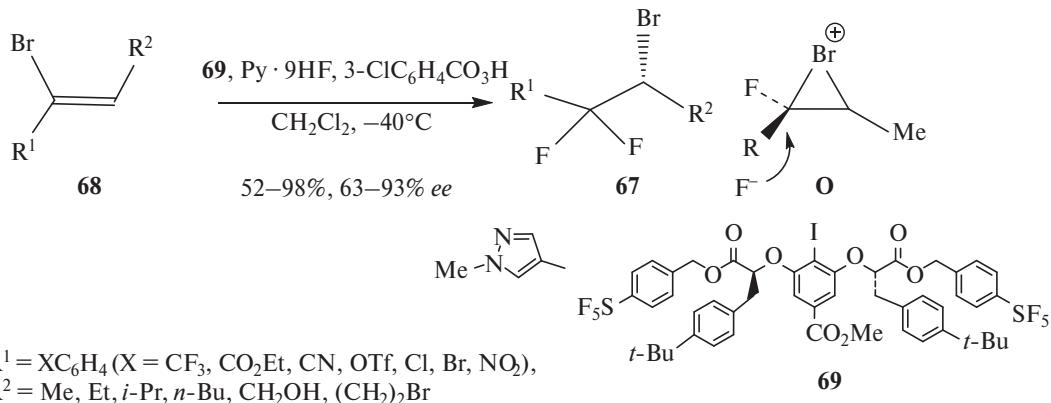
В аналогичном превращении винилбромидов **70** в дифторалкилбромиды **71** реакция осуществляется под действием генерируемого *in situ* $\text{PhIF}_2 \cdot \text{HF}$ с образованием дифторазидов **73** (схема 39). Миграцию этой группы исследовали на примере меченного дейтерием субстрата **74**, который дает продукт, дейтерированый по атому углерода, связанному с азидной группой, что исключает процесс элиминирования. Расчеты методом M062X/6-31G(d,p)/LANL2DZ показали, что барьер миграции азидной группы с вовлечением пятичленного переходного состояния **P** выше (67.0 ккал/моль), чем в случае трехчленного переходного состояния **Q** (15.1 ккал/моль) [55, 56].

аналогичную 1,2-миграцию азидной группы наблюдали при генерировании винилазидов **72** под действием генерируемого *in situ* $\text{PhIF}_2 \cdot \text{HF}$ с образованием дифторазидов **73** (схема 39). Миграцию этой группы исследовали на примере меченного дейтерием субстрата **74**, который дает продукт, дейтерированый по атому углерода, связанному с азидной группой, что исключает процесс элиминирования. Расчеты методом M062X/6-31G(d,p)/LANL2DZ показали, что барьер миграции азидной группы с вовлечением пятичленного переходного состояния **P** выше (67.0 ккал/моль), чем в случае трехчленного переходного состояния **Q** (15.1 ккал/моль) [55, 56].

1,2-Миграцию азидной группы наблюдали при генерировании винилазидов **72** под действием генерируемого *in situ* $\text{PhIF}_2 \cdot \text{HF}$ с образованием дифторазидов **73** (схема 39). Миграцию этой группы исследовали на примере меченного дейтерием субстрата **74**, который дает продукт, дейтерированый по атому углерода, связанному с азидной группой, что исключает процесс элиминирования. Расчеты методом M062X/6-31G(d,p)/LANL2DZ показали, что барьер миграции азидной группы с вовлечением пятичленного переходного состояния **P** выше (67.0 ккал/моль), чем в случае трехчленного переходного состояния **Q** (15.1 ккал/моль) [55, 56].

Аналогичную 1,2-миграцию азидной группы наблюдали в реакции производных ацетилена **75**

Схема 37



$\text{R}^1 = \text{XC}_6\text{H}_4$ ($\text{X} = \text{CF}_3, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CN}, \text{OTf}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$),
 $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{OH}, (\text{CH}_2)_2\text{Br}$

Схема 38

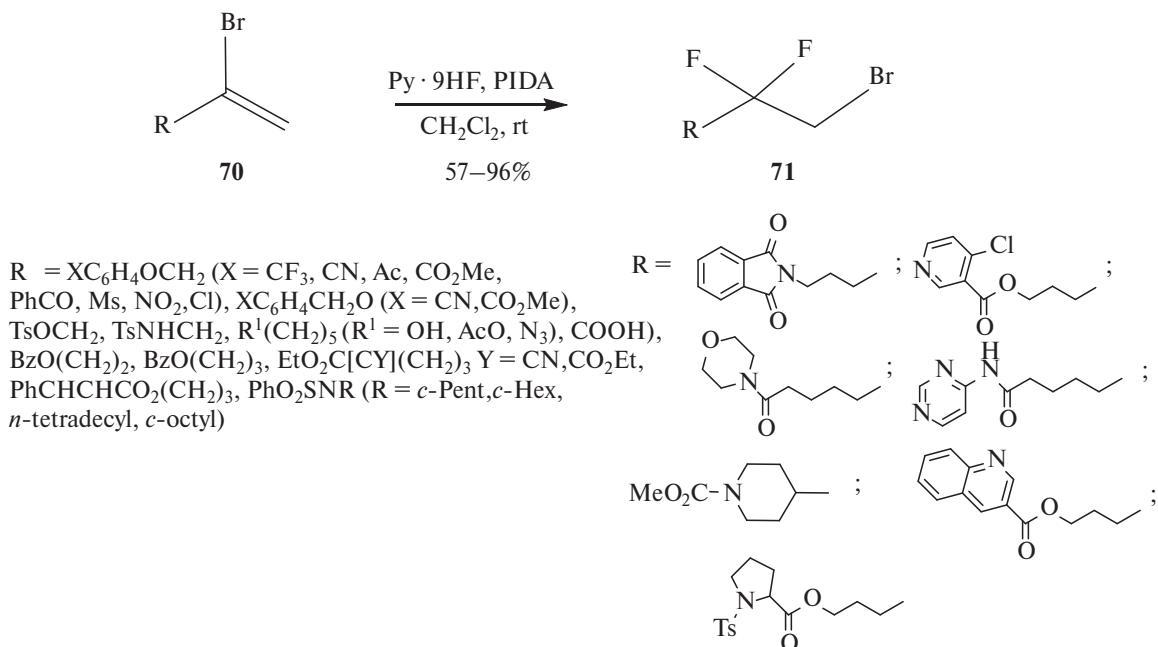


Схема 39

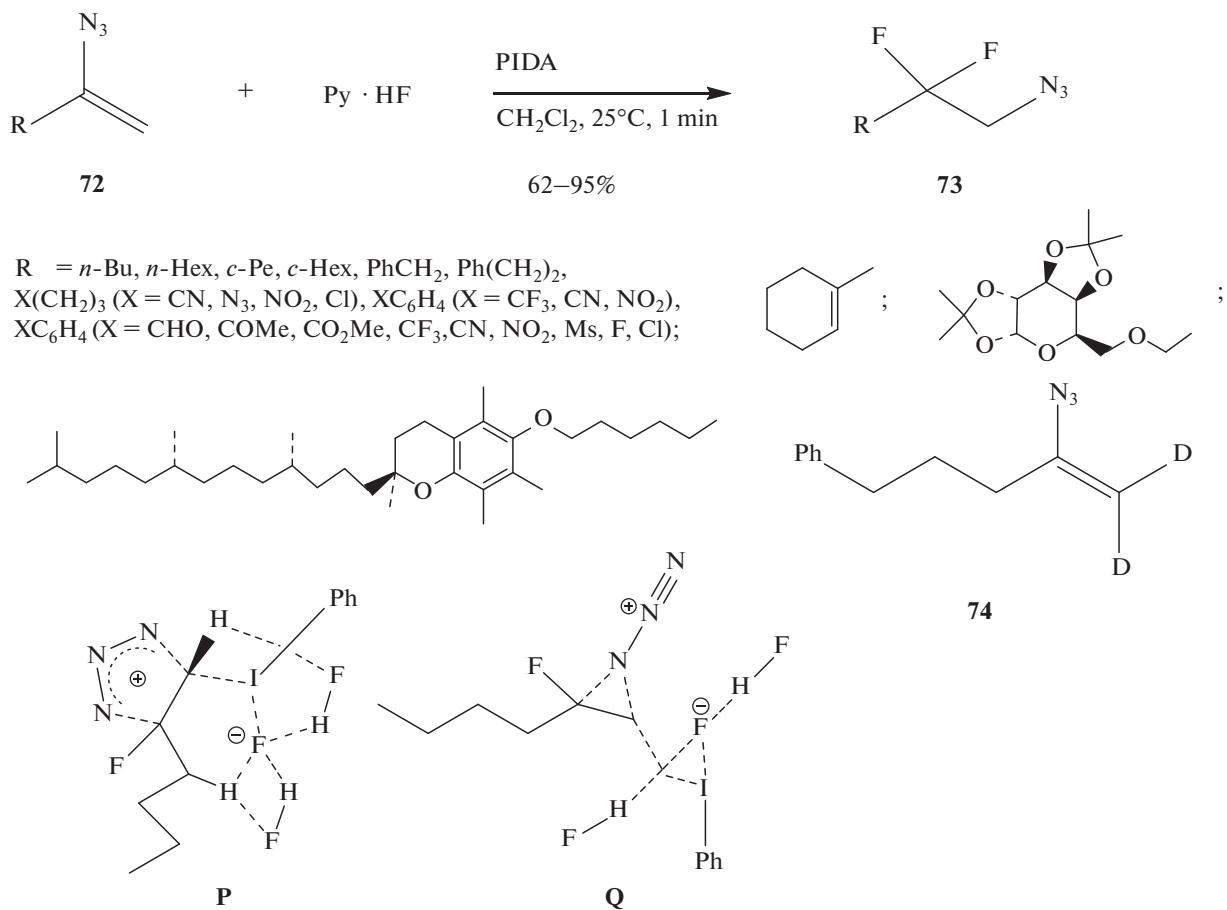
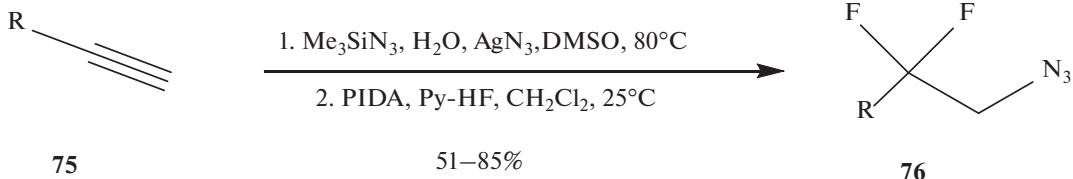
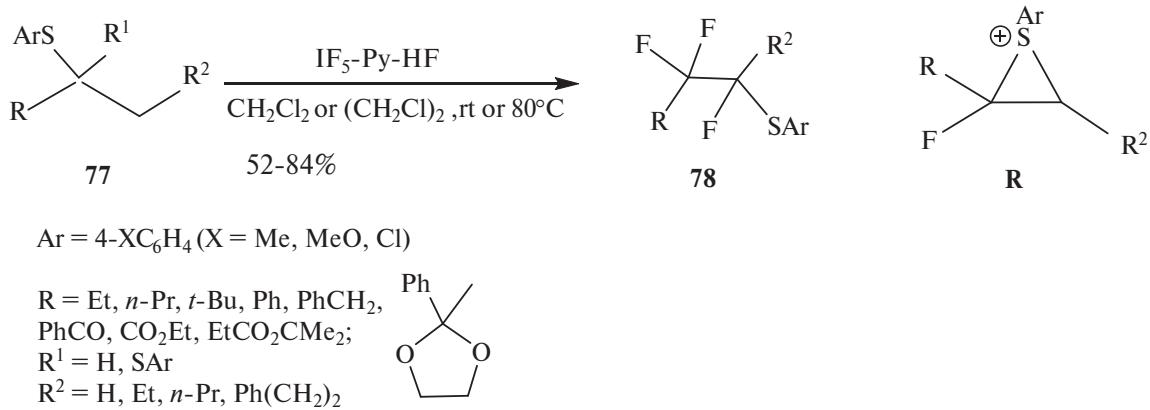


Схема 40



$R = n\text{-Bu}, n\text{-Hex}, c\text{-HexCH}_2, c\text{-PeCH}_2,$
 $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n$ ($n = 1\text{--}3$), $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3, 4$),
 $\text{MeCO}_2(\text{CH}_2)_3$, PhOCH_2 , Ph_2CHO ,
 XC_6H_4 ($X = \text{CN}, \text{NO}_2, \text{Ms}$), $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$
($X = \text{Me, Ph, CHO, CO}_2\text{Me, F, Cl, Br}$)

Схема 41



при последовательном действии Me_3SiN_3 , AgN_3 и фенилиоддиацетата (PIDA), Py-HF при получении азидодифторидов 76 (схема 40) [57].

Действием реагента $\text{IF}_5\text{-Py-HF}$ на сульфиды 77 синтезированы трифтормольфиды 78 с выходами 52–84%. Можно полагать, что реакция идет с миграцией группы ArS через образование эпизинкансониевого иона R (схема 41) [58].

ПЕРЕГРУППИРОВКИ С УЧАСТИЕМ РАДИКАЛОВ И КАТИОН-РАДИКАЛОВ ПРИ ФТОРИРОВАНИИ

При окислительном фторировании образуются радикалы или катион-радикалы, подвергающиеся молекулярным перегруппировкам.

В результате внутримолекулярной фторциклизации ненасыщенных карбаматов 79 под действием фториодана 7 в присутствии катализатора AgSbF_5 получены фторированные оксазолидиноны 80 (схема 42). Предполагается, что фторирование осуществляется по радикальному механизму (схема 43).

В пользу этого свидетельствует уменьшение выхода продукта 80 ($\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) при добавлении 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО) для захвата радикалов [59].

Окислительное фторирование циклопропанолов 81, катализируемое AgNO_3 или $\text{Fe}(\text{acac})_3$, идет также по радикальному механизму с раскрытием циклопропанового фрагмента и образованием фторкетонов 82 (схемы 44, 45) [60].

Фторирование циклобутанолов 83 обеспечивает мягкий и удобный синтез фторметилзамещенных циклопентанонов 84 (схема 46). Предложен механизм реакции с образованием катион-радикала, который подвергается фторированию с образованием β-фторзамещенного карбкатиона, а затем осуществляется расширение цикла (схема 47) [61].

Аналогичный механизм предложен для превращения аминов 85 в фторзамещенные индолины 86 под действием реагента Selectfluor (схемы 48, 49) [62].

Схема 42

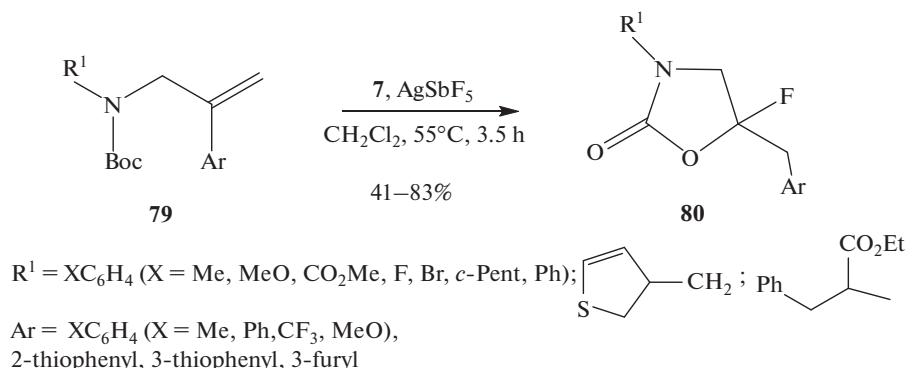


Схема 43

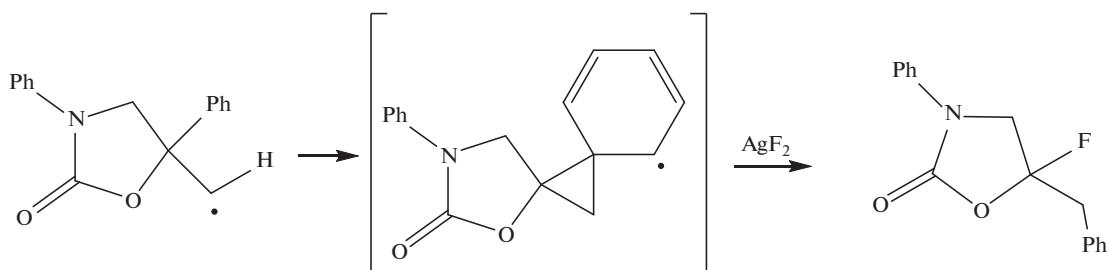
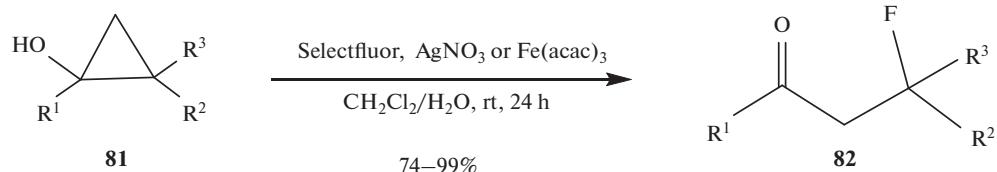


Схема 44



$R^1 = \text{Me, Ph, Bn, } (CH_2)_2\text{Ph, } (CH_2)_2\text{Cl, } (EtO)_2\text{CH}_2,$
 $XC_6H_4 \text{ (} X = \text{H, Me, } CF_3, \text{ MeO, } MeCO_2, \text{ Br), 2-naphthyl}$
 $R^2 = \text{H, Me, Et, Bn, Ph}$
 $R^3 = \text{H, Me}$

Схема 45

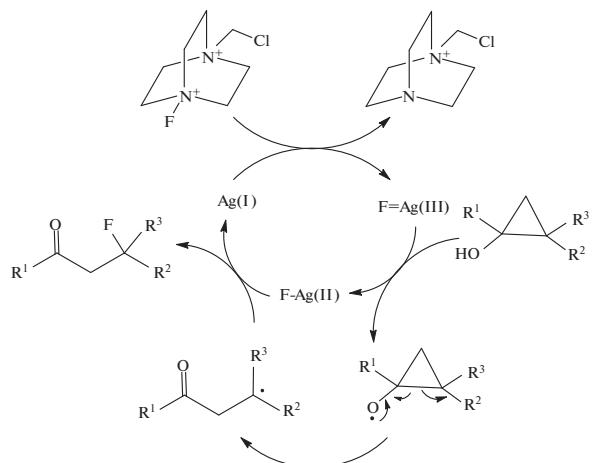
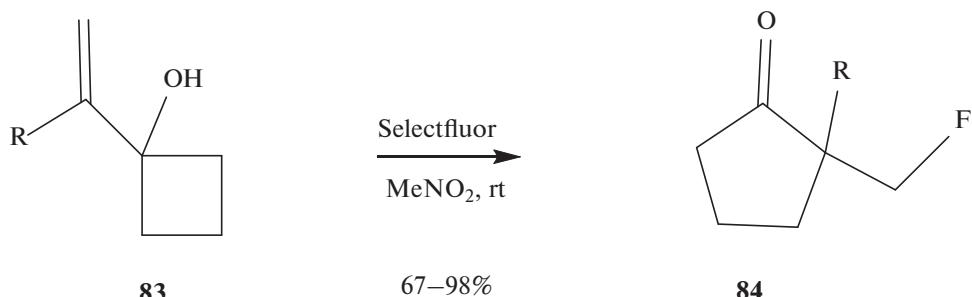


Схема 46



R = XC₆H₄ (X = H, Me, *t*-Bu, MeO, F, Cl), 2-naphthyl

Схема 47

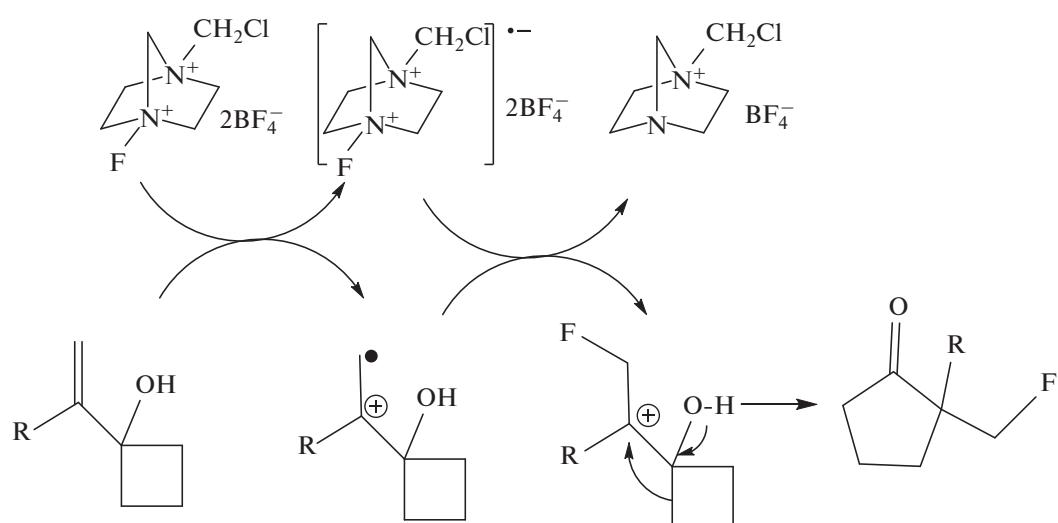
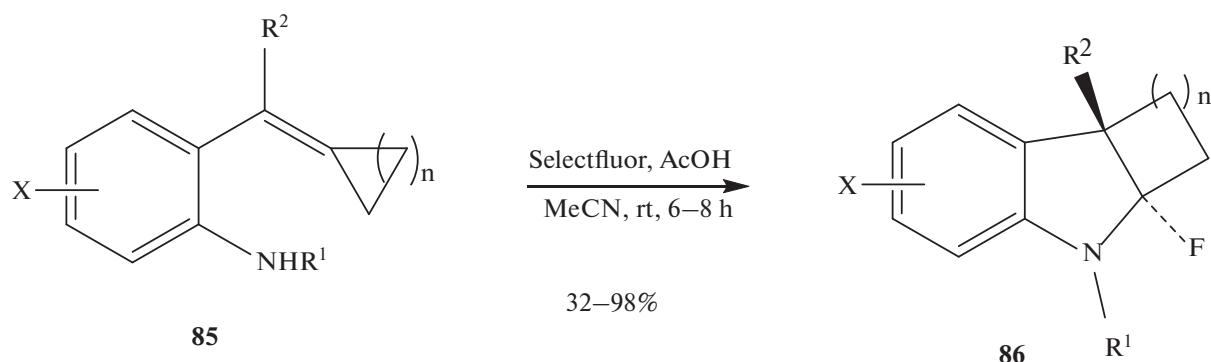


Схема 48

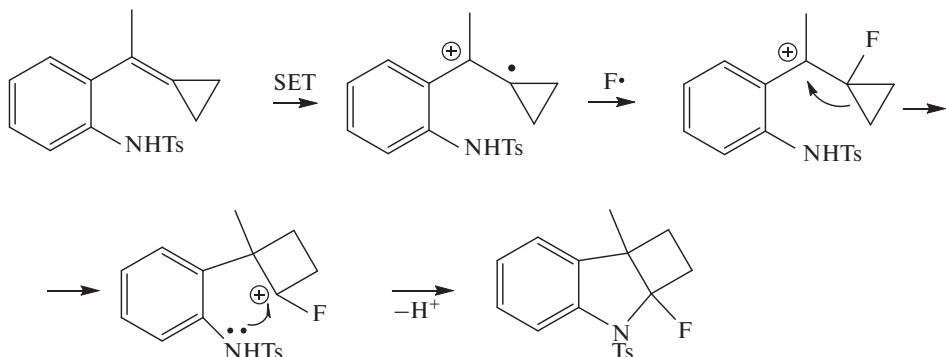


n = 1, 2; X = H, Me, F, Cl, Br

R¹ = Ts, Ms, Bs, SO₂Ph, SO₂Bn

R² = Me, Et, *n*-Bu, *n*-C₁₂H₂₅, *c*-Pe, *c*-Hex, Ph

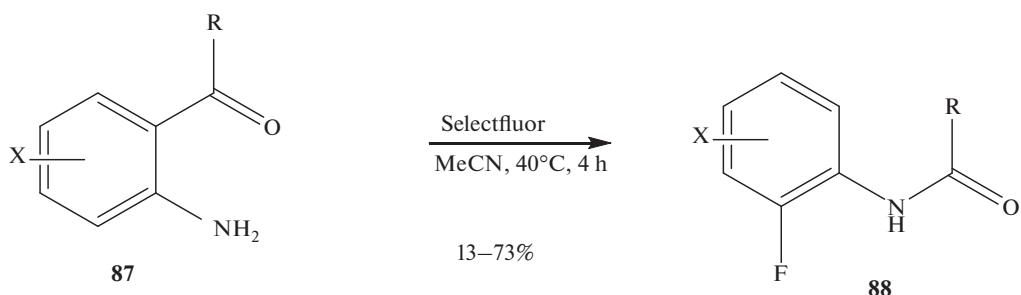
Схема 49



Фторирование производного анилина **87** в амид **88** под действием реагента Selectfluor осуществляется с 1,3-миграцией группы RCO ($R = Me, Ar$) (схема 50). Предполагаемый механизм реакции включает образование комплекса с переносом заряда **S1** между донором и реагентом Selectfluor, за которым следует одноэлектронный перенос, в результате

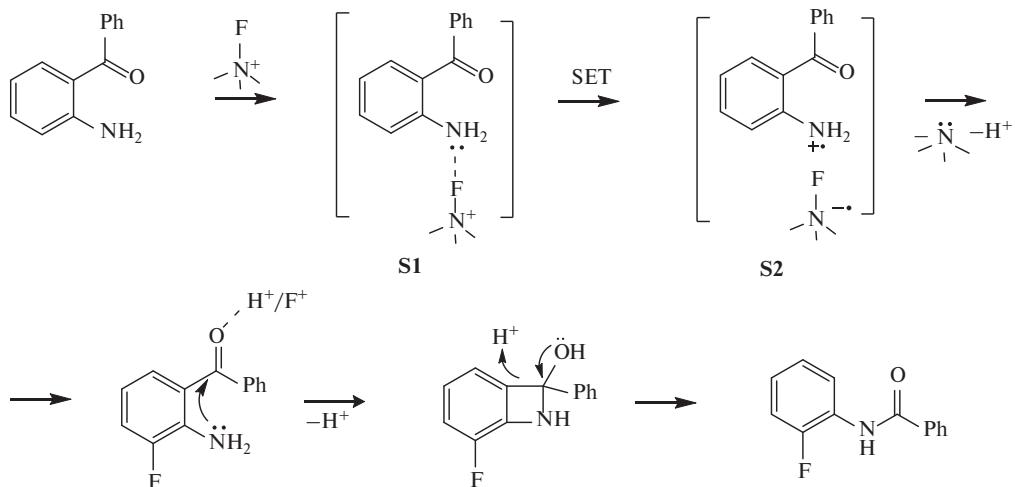
образуется катион-радикальная и анион-радикальная пара **S2**, а далее осуществляется 1,3-миграция группы RCO внутри клетки (схема 51). Расчеты методом B3LYP/6-311++G(d,p) с учетом сolvатации в рамках модели PCM указывают на предпочтительность *ортого*-фторирования [63].

Схема 50



$R = Me, YC_6H_4$ ($Y = Me, F, Cl, Br, O\text{Bn}$)
 $X = H, Cl, Br, NO_2$

Схема 51



**ФТОРИРОВАНИЕ
С СЕМИПИНАКОЛИНОВЫЙ
И ЕЙ ПОДОБНЫМИ
ПЕРЕГРУППИРОВКАМИ**

Фторирование, сопровождаемое семипинаколиновой перегруппировкой, представляет собой простой метод получения фторированных кетонов, которые находят широкое практическое применение в качестве функциональных материалов.

Разработан трехкомпонентный метод синтеза фторамидов **89** из альдегидов **90** действием аминов *n*-BuR²R³N и реагента Me₃SiCF₂Br, который является источником дифторкарбена (схема 52). Предпо-

ложительный механизм включает миграцию атома фтора (схема 53) [64].

С использованием катализатора **91**, реагента Selectfluor и Na₃PO₄ осуществлено первое энантиоселективное фторирование аллильных спиртов **92**, сопровождаемое семипинаколиновой перегруппировкой, с образованием фторспирокетонов **93**. Реакция идет с высокими выходами и энантиоселективностью (*dr* > 20 : 1) (схема 54) [65, 66].

Фторирование гидроксиклобутанов **94** фториоданом **7** дает фторцикlopентаноны **95** в мягких условиях и с высоким выходом (схема 55). Предполагаемый механизм включает миграцию

Схема 52

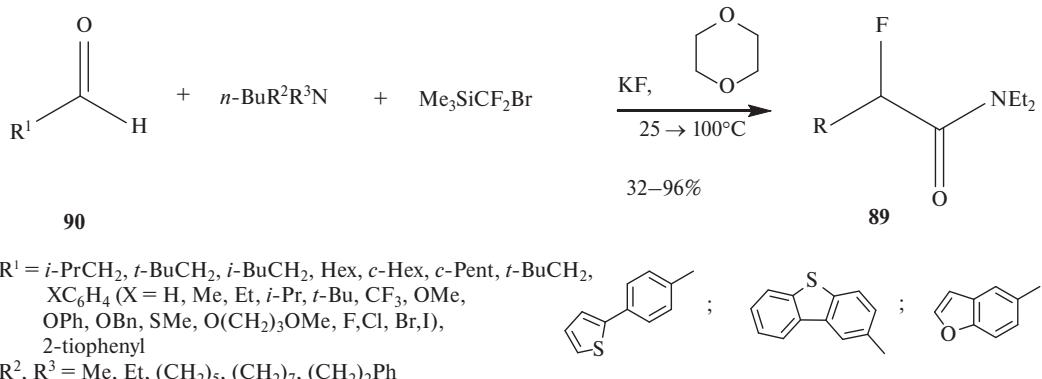


Схема 53

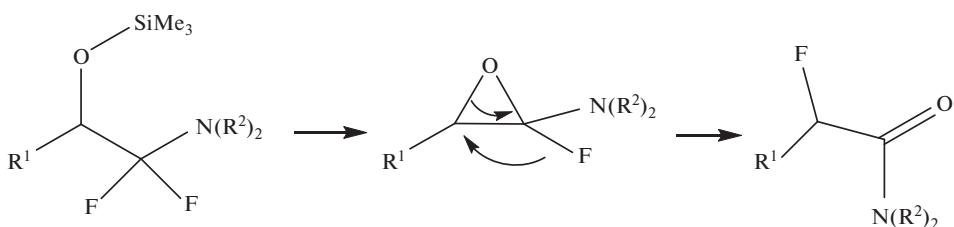


Схема 54

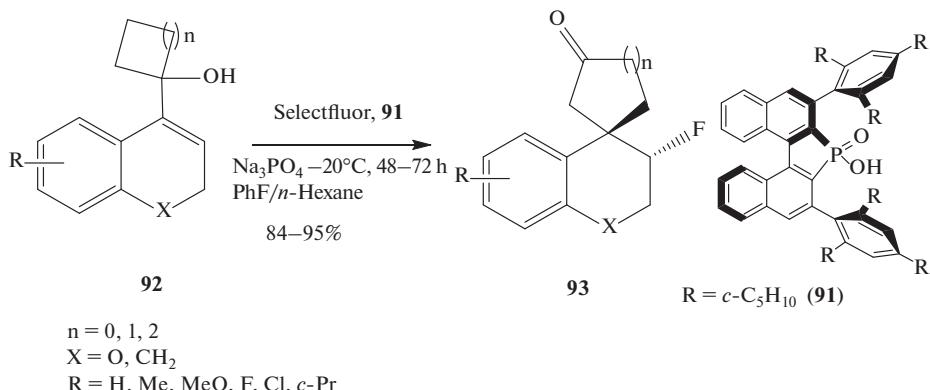


Схема 55

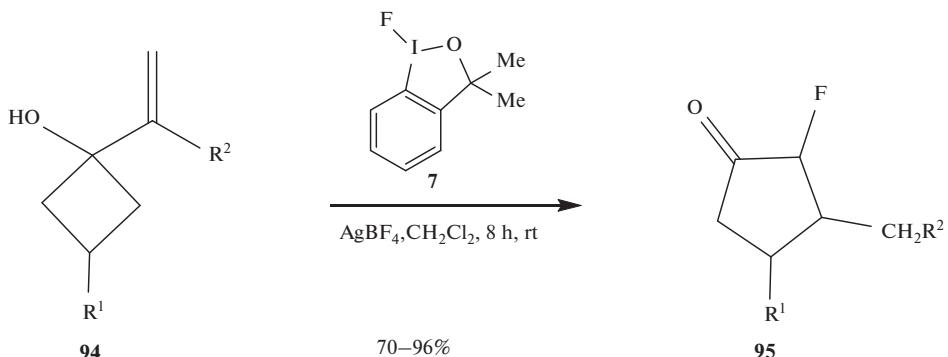
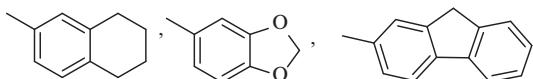
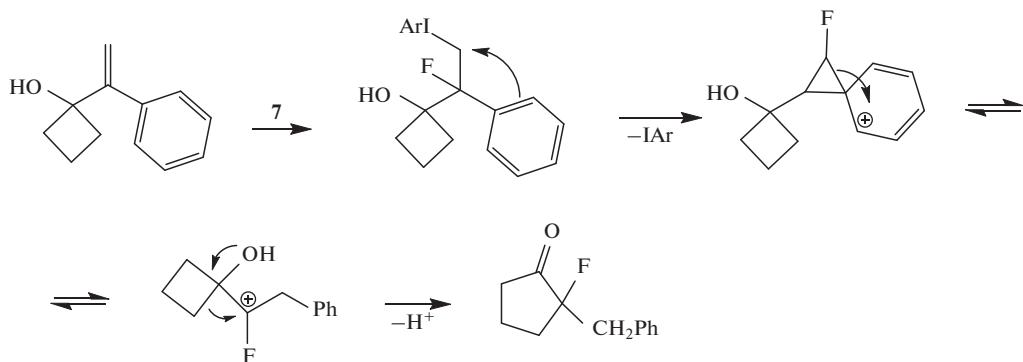
 $R^1 = H, t\text{-BuC}_6H_4, \text{Ph}$ $R^2 = XC_6H_4 (H, Me, t\text{-Bu}, c\text{-Hex}, Ph, MeO, F, Cl),$
2-naphthyl.

Схема 56

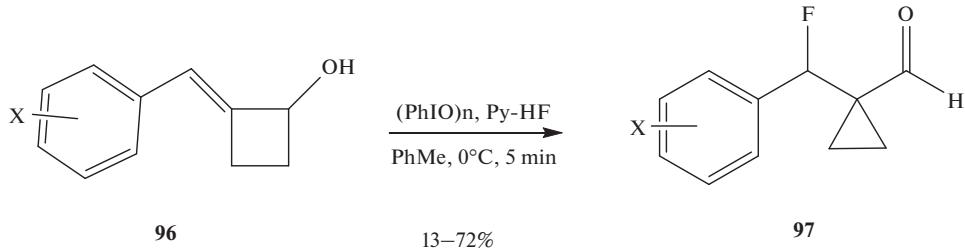


арильной группы и расширение цикла (схема 56) [67].

Реакция фторирования производных 2-алкилиденцикlobутанола **96** гипervalентным йодом(III)

с использованием нуклеофила $\text{Py}\cdot\text{HF}$ в качестве источника фтора идет с сокращением цикла через семипинаколиновую перегруппировку и дает β -фторированные циклопропанкарбальдегиды **97** (схема 57) [68].

Схема 57

 $X = \text{Me, CF}_3, \text{CN, CO}_2\text{Me, CO}_2\text{Et, F, Cl, Br}$

Асимметрическое фторирование аллильных спиртов **98**, катализируемое производным хинного алкалоида **99**, сопровождается семипинаколиновой перегруппировкой (схема 58). Кетоны **100** были получены с умеренными выходами и со значениями *ee* от умеренных до высоких [69].

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ МЕЗЕНГЕЙМЕРА

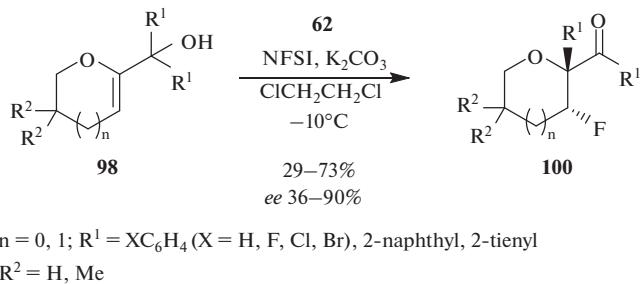
При действии на триптофаны **101** 2,4,6-триметил-1-фторпиридиний трифлата образуются фторгексагидропирролоиндолы **102a, b**. При действии

на них мета-хлорнадбензойной кислоты идет перегруппировка Мезенгеймера с образованием фторпирролобензоксазинов **103a, b** с высокой диастереоселективностью (*син-цис/анти-цис* > 8.5 : 1.5). (схема 59) [70].

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ, АНАЛОГИЧНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ МЕЙЕРА–ШУСТЕРА

Фторированные соединения, содержащие дифторалильные фрагменты, используются как пре-

Схема 58



n = 0, 1; R¹ = XC₆H₄ (X = H, F, Cl, Br), 2-naphthyl, 2-tienyl
R² = H, Me

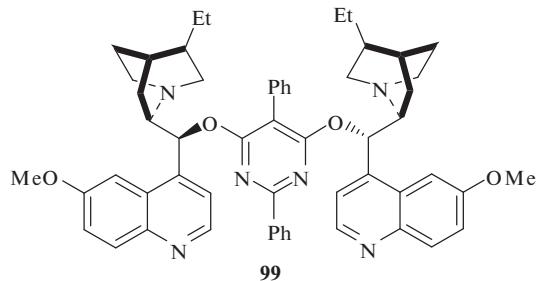
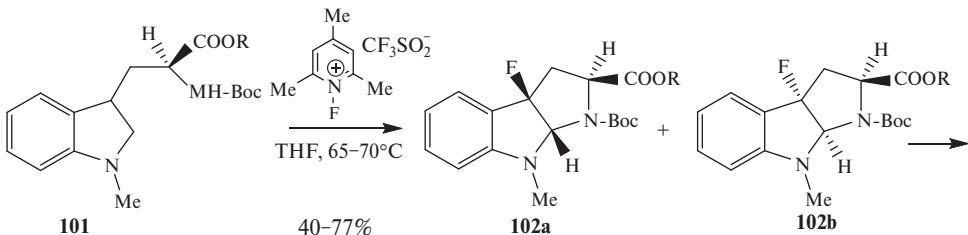


Схема 59



R = Me, Bn, Allyl, *t*-Bu

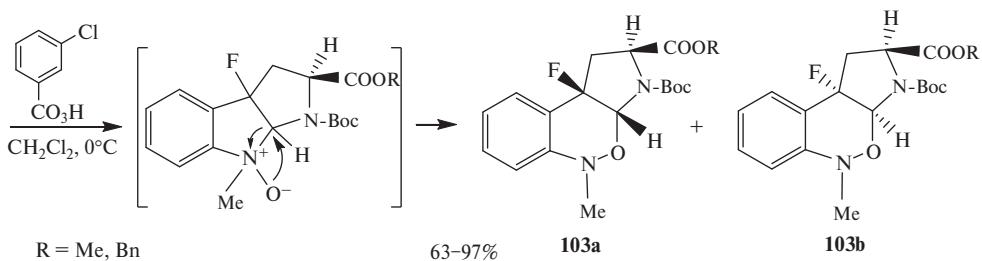


Схема 60

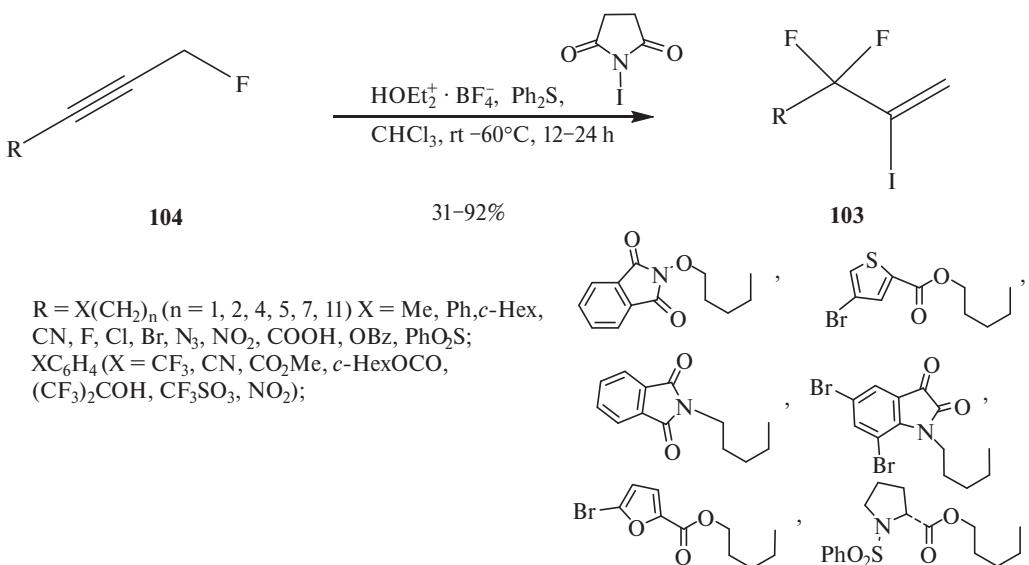
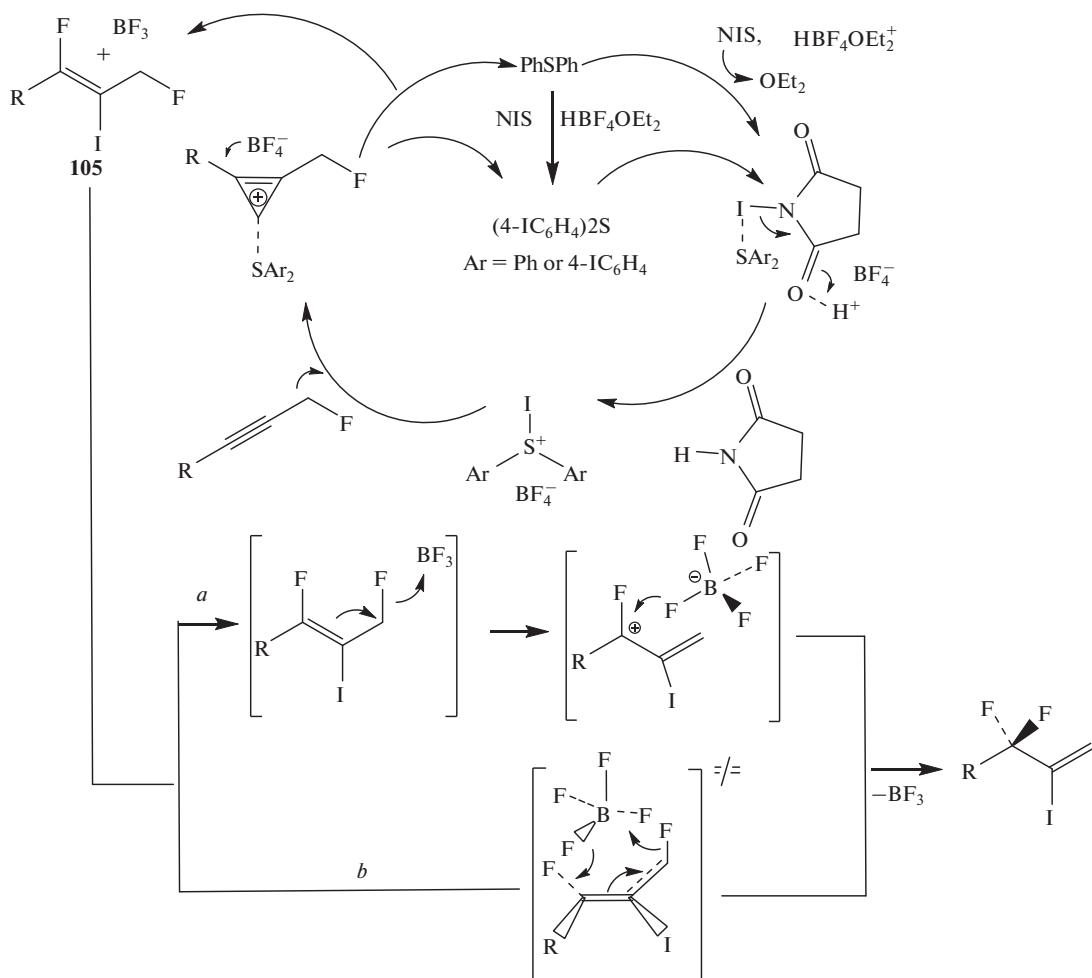


Схема 61



курсоры для синтеза широкого спектра других фторсодержащих соединений.

Разработан подход, основанный на перегруппировке, аналогичной перегруппировке Мейера–Шустера, для синтеза йодированных аллильных дифторидов **103** действием $\text{HOEt}_2\cdot\text{BF}_4$ и Ph_2S в присутствии 1-йодпирролидин-2,5-диона на пропаргиловые фториды **104** (схема 60). Предложено 2 варианта превращения образующихся в реакции аллильных 1,3-дифторидов **105**: ступенчатый механизм с превращением аллильных карбкатионов (путь *a*) или согласованный механизм (путь *b*) (схема 61). Однако выбор между этими вариантами не был осуществлен [71].

ФТОРИРОВАНИЕ С АЗА-ПЕРЕГРУППРОВКОЙ КЛЯЙЗЕНА

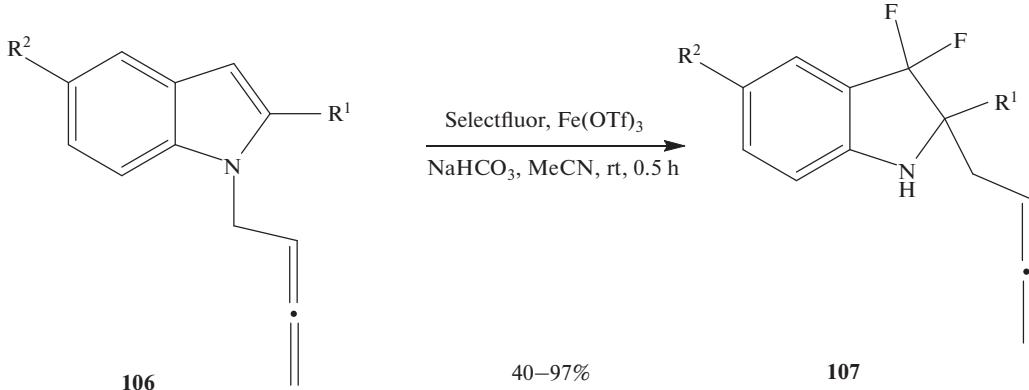
Система $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ –Selectfluor позволяет провести превращение 1-алленилиндолов **106** в 2-алленил-3,3-дифториндолы **107** в результате аза-перегруппировки Кляйзена (схема 62) [72]. Фторирование алленилиндола **106** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$)

может также катализироваться солями PtCl_2 , InCl_3 и HfCl_4 , однако выходы дифторида **107** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) несколько ниже (63–71% против 81%). Использование в качестве катализатора $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuNTf}_2$ дало дифторид **107** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) с выходом 83%, что близко к таковому при использовании $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (выход 81%). Предположительно ключевой стадией аза-перегруппировки Кляйзена является миграция алленовой группы, связанной с фрагментом ML_n , где M – металл (схема 63) [72].

ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППРОВКОЙ БЕКМАНА

Фторирование 1-(пиридинил-4)-этаноноксима (**108**) системой трифторид диэтиламиносеры–тетрагидрофуран (DAST–THF) дает *N*-(пиридинил-4)-ацетамид (**109**) с выходом 72% (схема 64). По-видимому, протонирование по атому азота интермедиата **T** увеличивает способность уходящей группы к отщеплению и облегчает осуществление перегруппировки Бекмана (схема 65). После гидролиза продукт не содержит атом фтора [73].

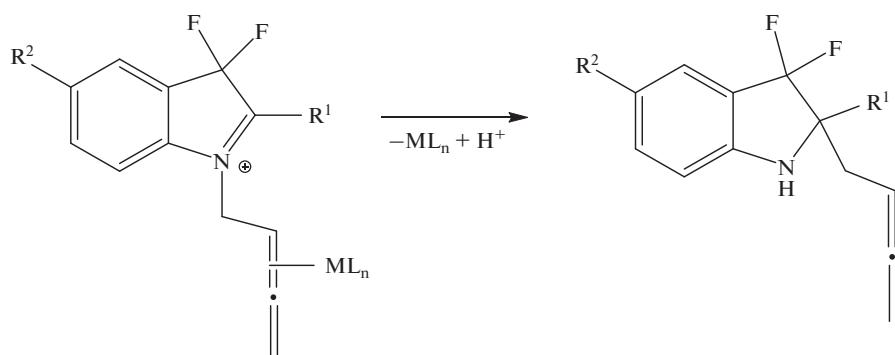
Схема 62



$\text{R}^1 = 4\text{-XC}_6\text{H}_4$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{Cl}$), 2-naphtyl

$\text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{CN}, \text{F}, \text{NO}_2$

Схема 63

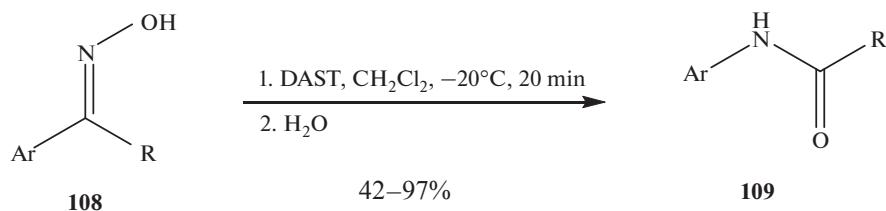


ФТОРИРОВАНИЕ С МИГРАЦИЕЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ГРУППЫ ИЛИ МЕТАЛЛА

Разработан метод катализируемого $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ рециклического арилфторирования хроменов **110**. Соотношение образующихся при фторировании

продуктов 1,3- и 1,2-присоединения **111**, **112** зависит от природы лиганда L и арильных групп Ar, Ar' (схема 66). Предполагалось, что 1,3-продукт образуется в результате миграции палладиевого фрагмента с последующим образованием связи C–F, а продукт 1,2-арилфторирования – в результате миграции Ar' в палладиевом комплексе (схемы 67, 68).

Схема 64



Ar = XC_6H_4 (X = H, MeO, NHBoc, NO₂)
2-naphthyl, Py
R = Me, i-Pr, Bn, Ph, $(\text{CH}_2)_3\text{XMe}$ (X = O, CH₂)

Схема 65

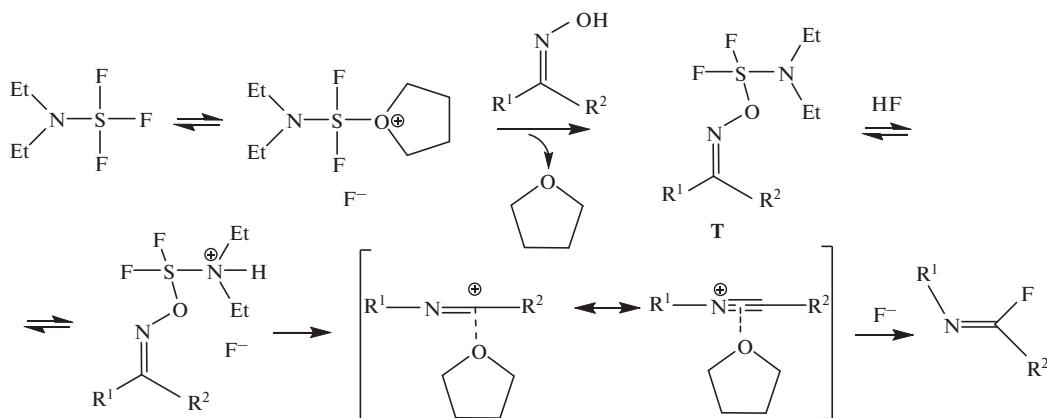
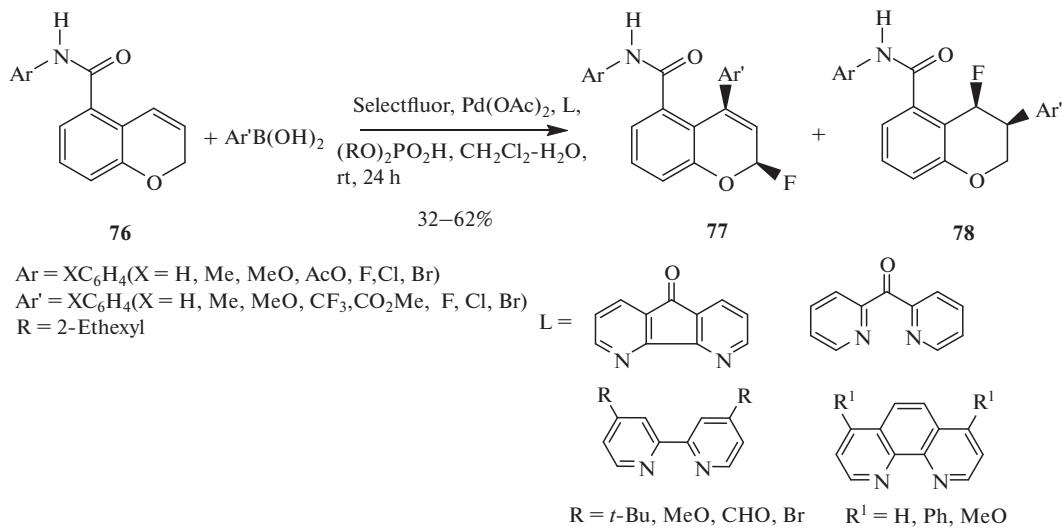


Схема 66



Наивысшая селективность по 1,3-арилфторированию (32 : 1) достигнута при использовании в качестве лиганда 4,4'-диметокси-2,2'-бипиридина и $\text{Ar}' = 3\text{-MeCO}_2\text{C}_6\text{H}_4$. Обнаружено, что при увеличении электроноакцепторной способности замести-

теля в арильной группе $\text{Ar}'\text{B}(\text{OH})_2$ относительная доля 1,3-продукта возрастает [74].

Разработан катализируемый $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ метод синтеза изомерных арилфтордифенилцикlopентанкарбоксамидов **113**, **114**. Фто-

Схема 67

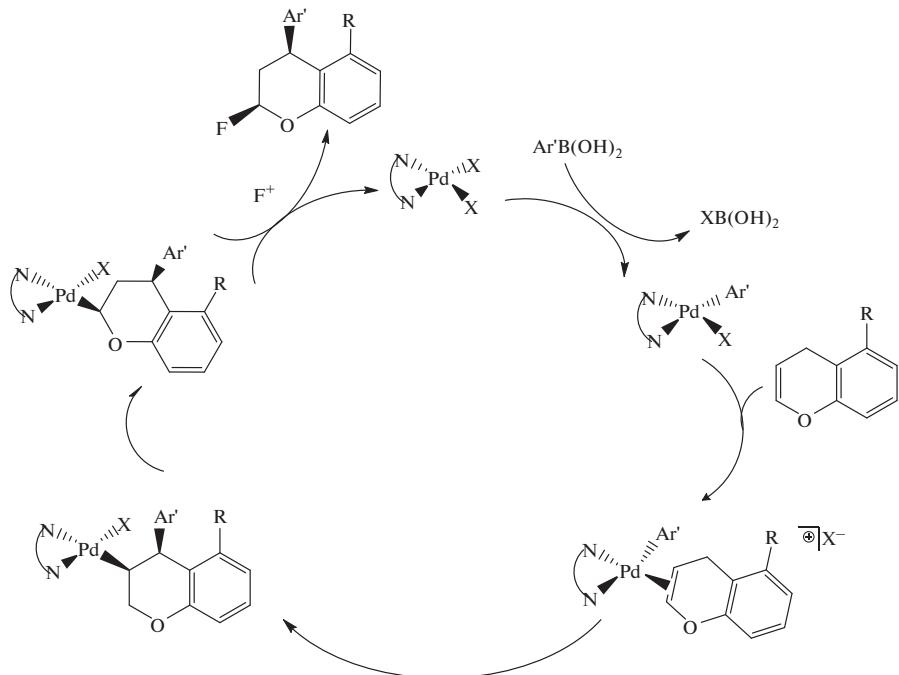
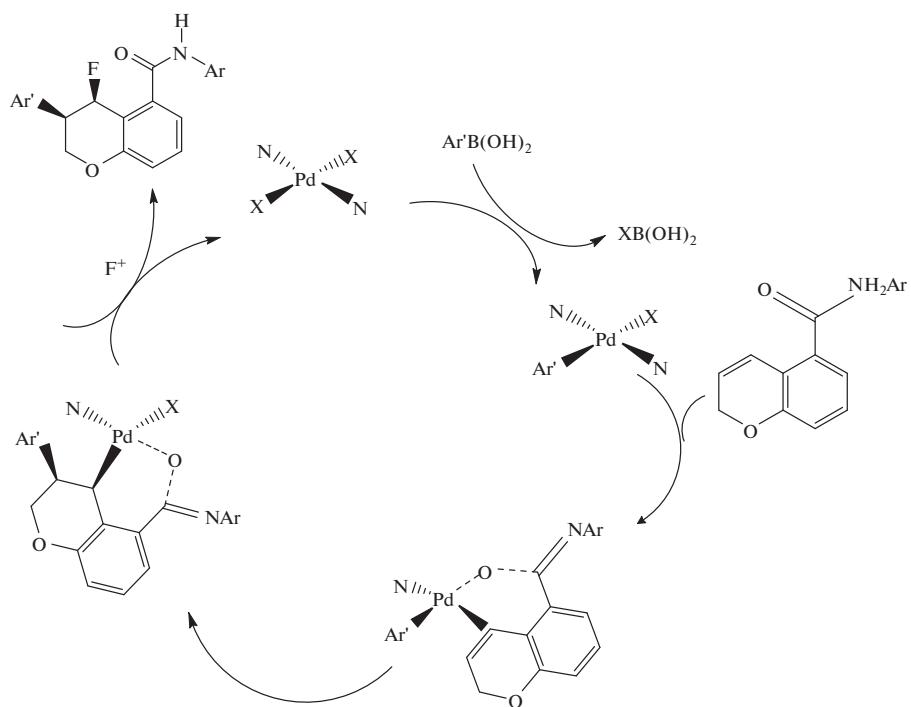


Схема 68



рирование осуществлено действием реагента Selectfluor и арилборной кислоты на *N*-метил-2-фенилцикlopентен-3-карбоксамид (**115**) в присутствии лиганда L. Образование изомера **114** осуществляется, вероятно, вследствие диотропной перегруппировки палладиевого комплекса **116** (стадия *a*, схема 69) [75].

Фторированные хроманы **117** синтезированы действием реагента Selectfluor в присутствии катализитических количеств $\text{Pd}(\text{dba})_2$ и 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридина (**118**) на арилборные кислоты **119** (схема 70). Использование меченного дейтери-

ем модельного соединения **120** позволило предложить механизм реакции, включающий диотропную перегруппировку интермедиата **U** (стадия *a*, схема 71) [76].

Фторирование амидов **121** реагентом Selectfluor, катализируемое $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в 1,1,1,3,3,3-гексафторметилпропаноле-2 (HFIP), идет с образованием производных **122** с миграцией арильной группы (схема 72). Согласно данным расчетов DFT, перегруппировка идет через переходное состояние **V** [77].

Предложен катализируемый AgNO_3 синтез 4-фторбензо[*b*][1,6]нафтиридинов **123** в результате

Схема 69

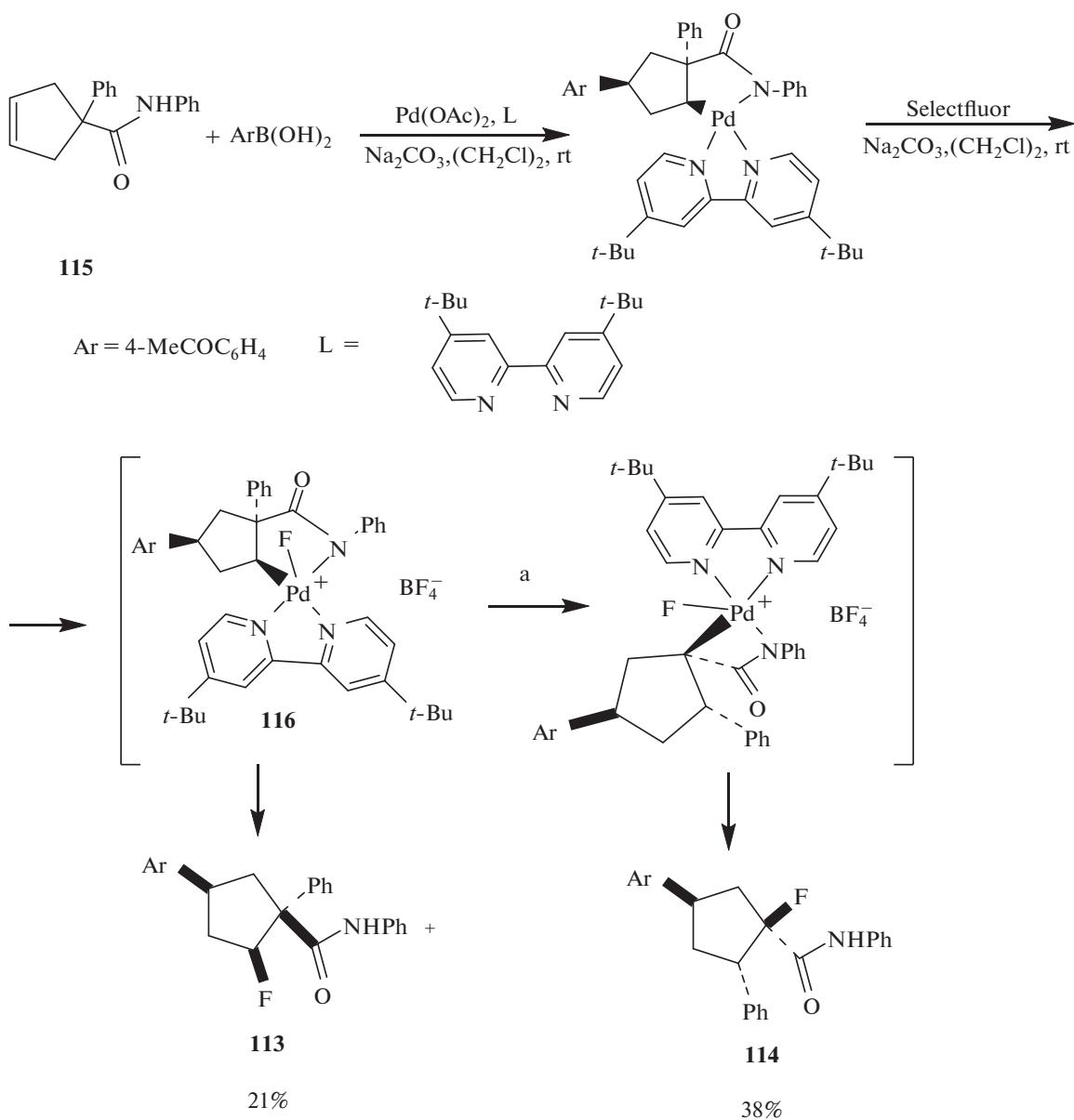
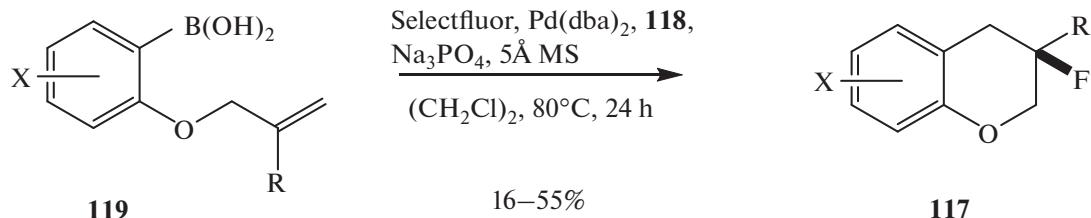


Схема 70



$\text{X} = \text{H, Me, } t\text{-Bu, Ph, CF}_3, t\text{-BuCO, OMe, OCF}_3, \text{Cl, } (\text{CH}_2)_3\text{R}^1$ ($\text{R}^1 = \text{CN, OMe, OBn, C}_5\text{H}_{10}\text{NCO, F, Cl, N}_3$)
 $\text{R} = \text{Me, Et, } n\text{-Bu, } (\text{CH}_2)_2\text{OMe}$

Схема 71

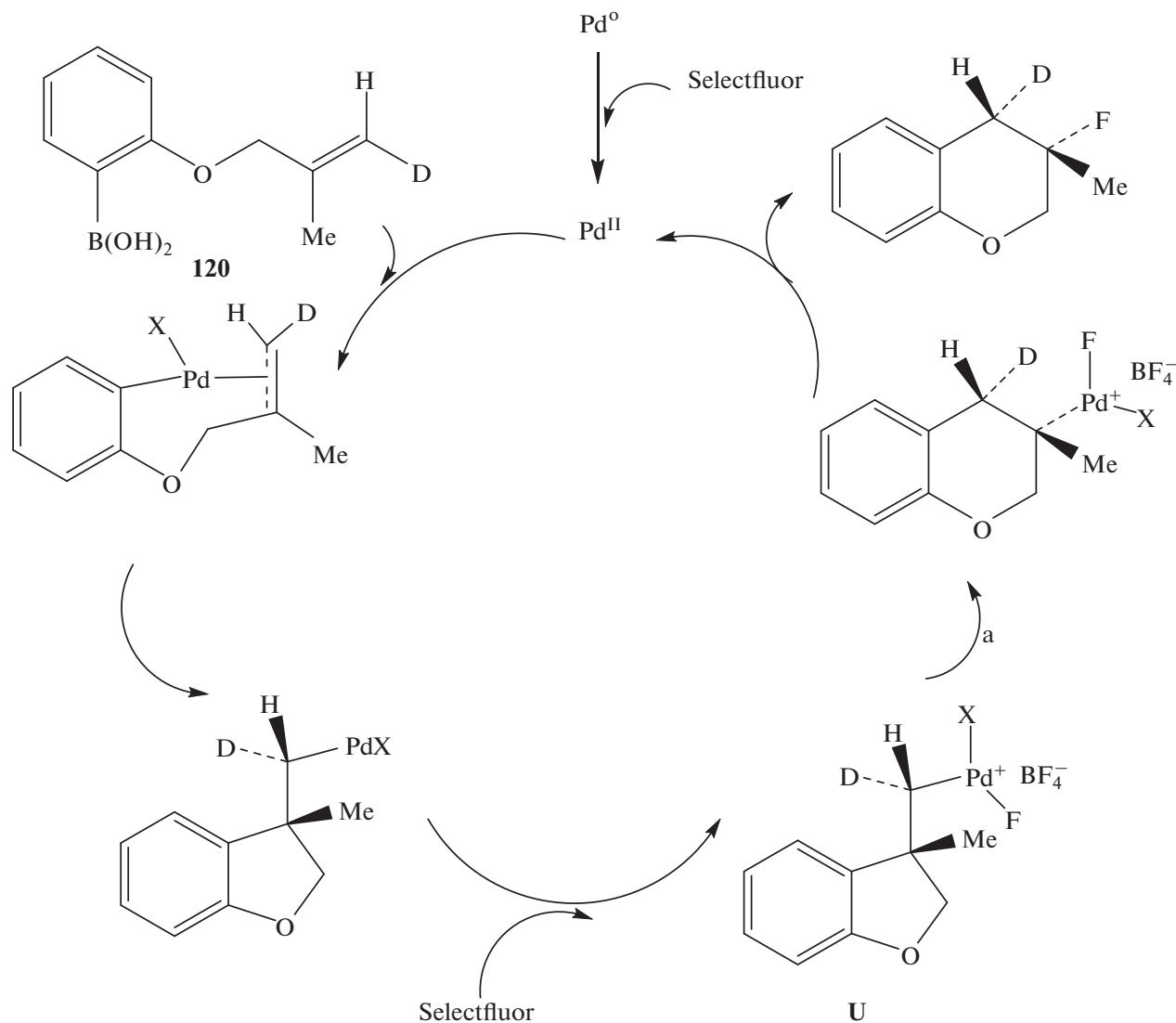


Схема 72

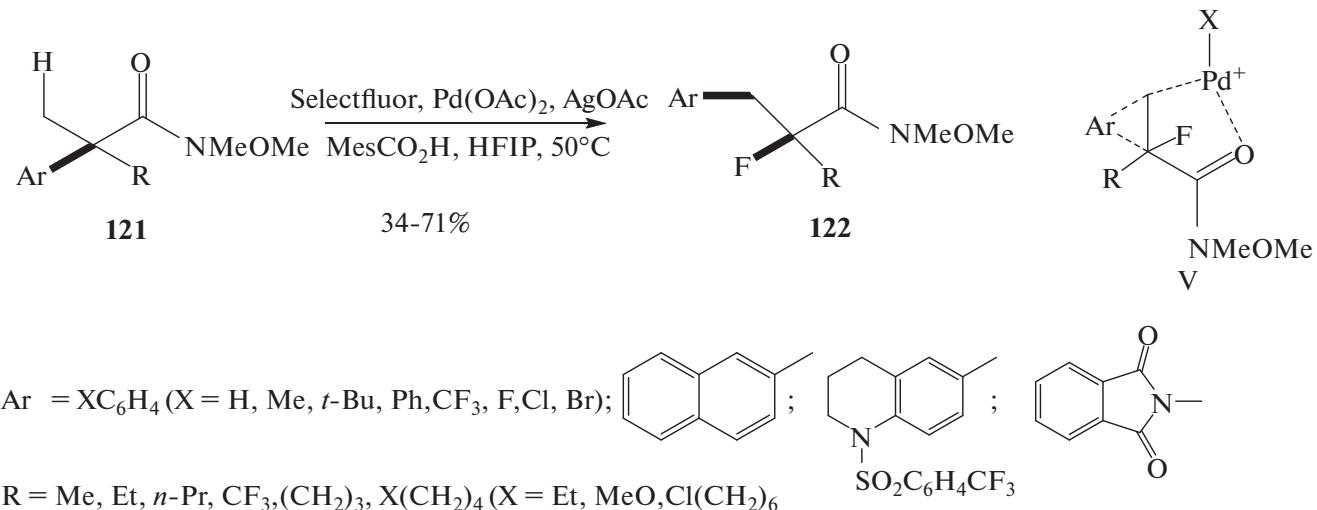
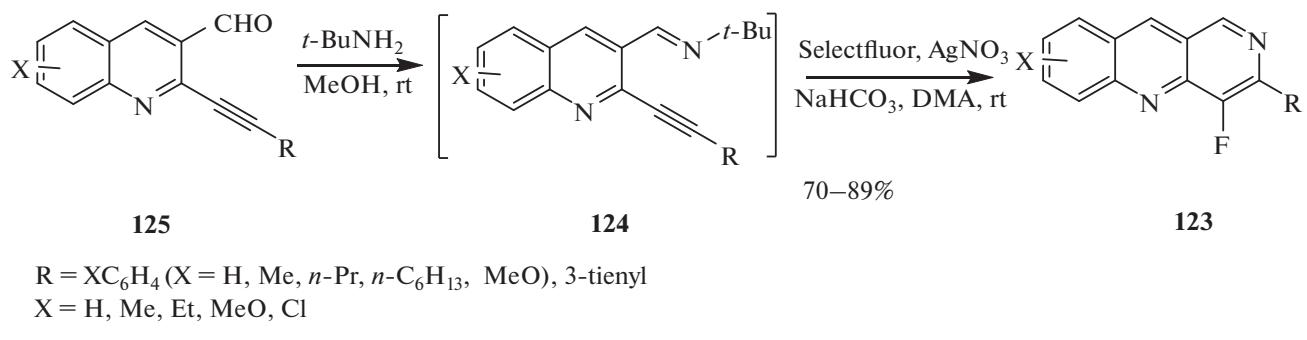


Схема 73



иминофторирования реагентом Selectfluor *o*-алкинилхинолинилов **124**, генерируемых *in situ* из альдегидов **125** (схема 73). Предполагаемый механизм реакции включает превращение π -комплекса **W1** в σ -комплекс **W2** с последующим фторированием реагентом Selectfluor (схема 74) [78].

1,3-Ацилоксипергруппировка пропаргилациетатов **126** в присутствии реагента Selectfluor и *i*-PrAuNTf₂ идет с образованием связи C(sp²)—F и включает окислительно-восстановительный катализический цикл Au(I)/Au(III) (схемы 75, 76) [79].

Эффективный синтез фторированных индолов **128** достигнут через катализируемую Ag₂CO₃ схему циклизации—фторирования 2-алкиниланилинов **129** под действием NFSI (схема 77) [80].

Разработан новый метод получения 3-фтороксиндолов **130** циклизацией и фторированием реагентом Selectfluor диазоацетамидов **131** в присутствии [Ru(p-cymene)Cl₂]₂ (схемы 78, 79) [81].

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКАМИ

Фотокаталитическое фторирование является одним из перспективных методов синтеза фоторганических соединений [82–84]. При фотокатализе происходит поглощение кванта света катализатором, а не субстратом. Фотокаталитический процесс может включать либо восстановительный одноэлектронный перенос электрона (SET) с катализатора на субстрат, либо обратный окислительный SET. При этом образуются катионы, катион-радикалы или радикалы, которые могут подвергаться перегруппировкам.

Разработан фотокаталитический метод превращения удаленной связи C—H в амидах **132** в связь C—F с образованием фторзамещенных амидов **133** (схема 80). Предложен механизм окислительного образования амидовых радикалов **X1** с их превращением в результате 1,5-сдвига атома водорода в радикалы **X2** и последующим фторированием последних реагентом Selectfluor (схема 81) [85].

Схема 74

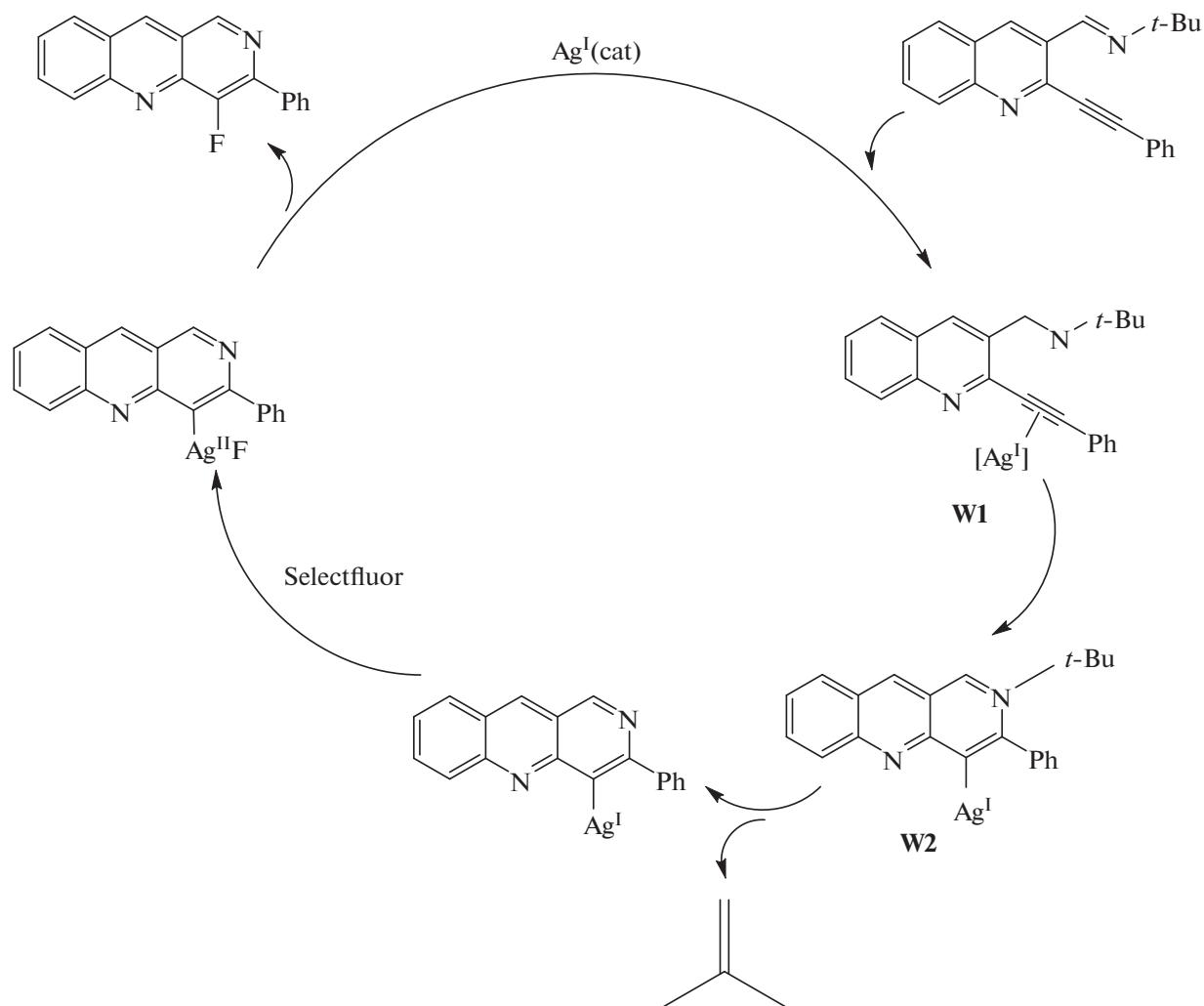
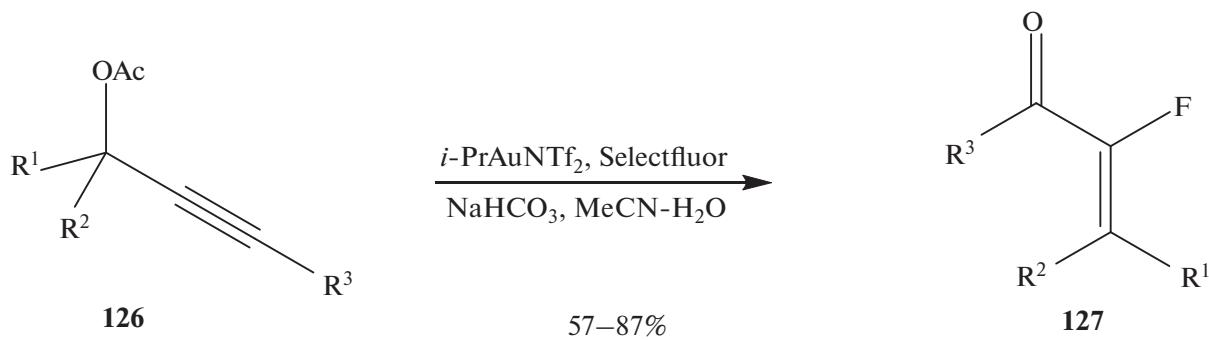


Схема 75



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, (\text{CH}_2)_n \text{ n} = 4–6, i\text{-Pr}, c\text{-Hex}$
 $\text{R}^3 = n\text{-Bu}, n\text{-Hex}, \text{Ph}, c\text{-Pr}$

Схема 76

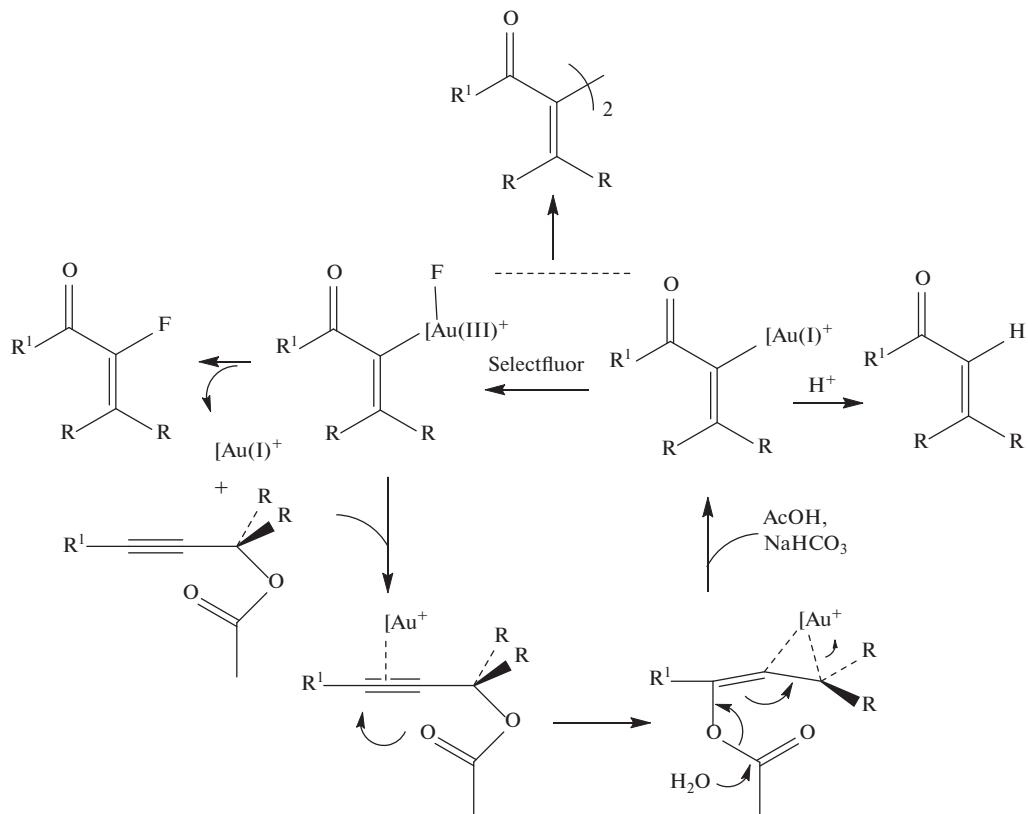


Схема 77

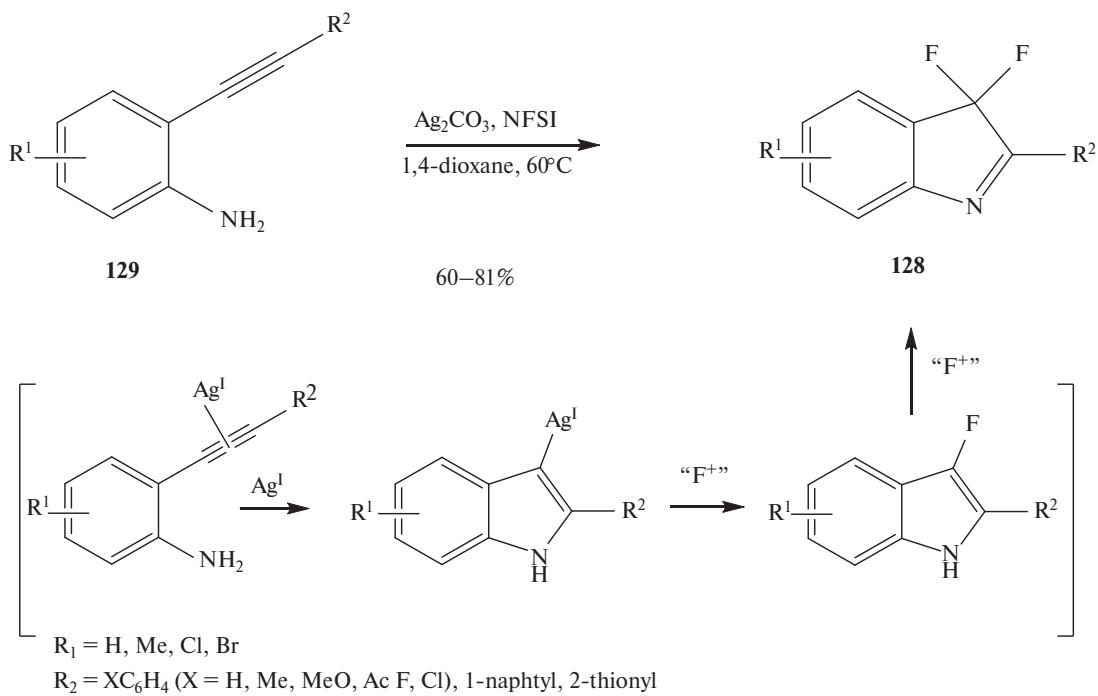


Схема 78

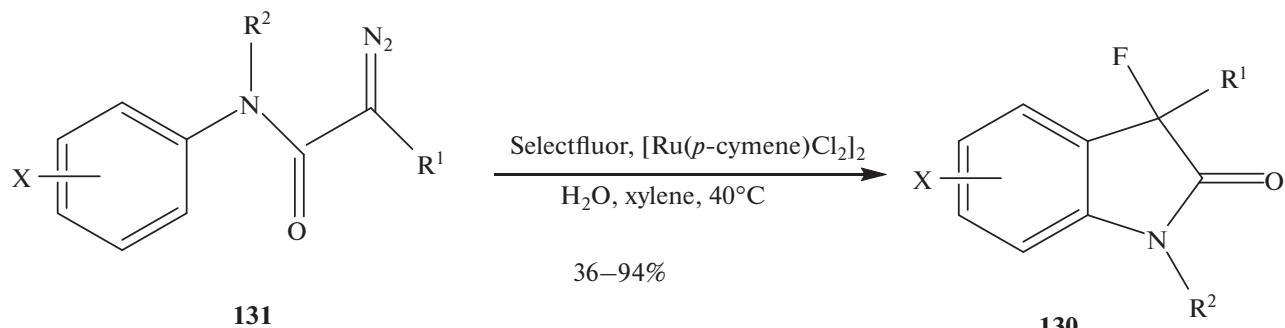
 $X = \text{H, Me, Ph, MeO, F, Br}$ $R^1 = \text{CN, COMe, CO}_2\text{Me, CO}_2\text{Et, PhO}_2\text{S, PO(OEt)}_2$ $R^2 = \text{Me, Bn, Ph}$

Схема 79

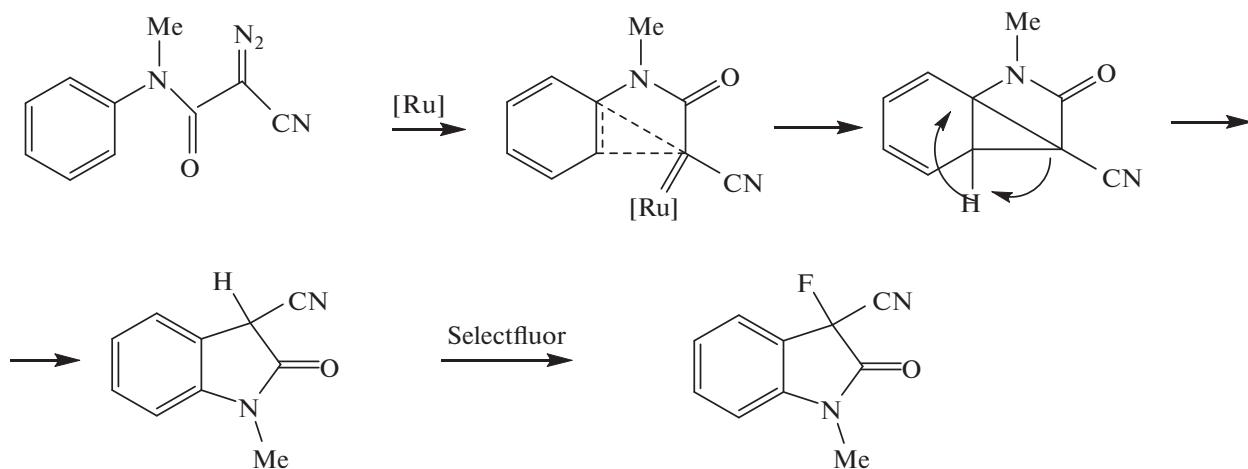


Схема 80

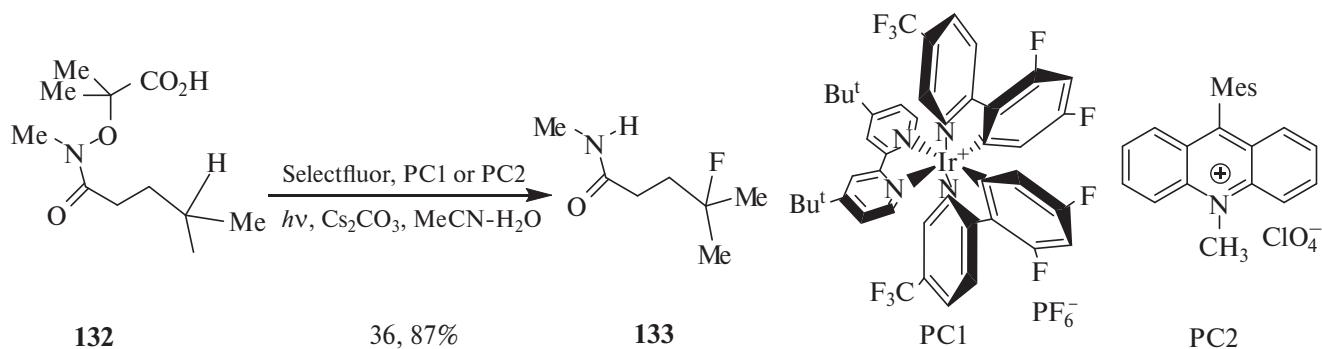


Схема 81

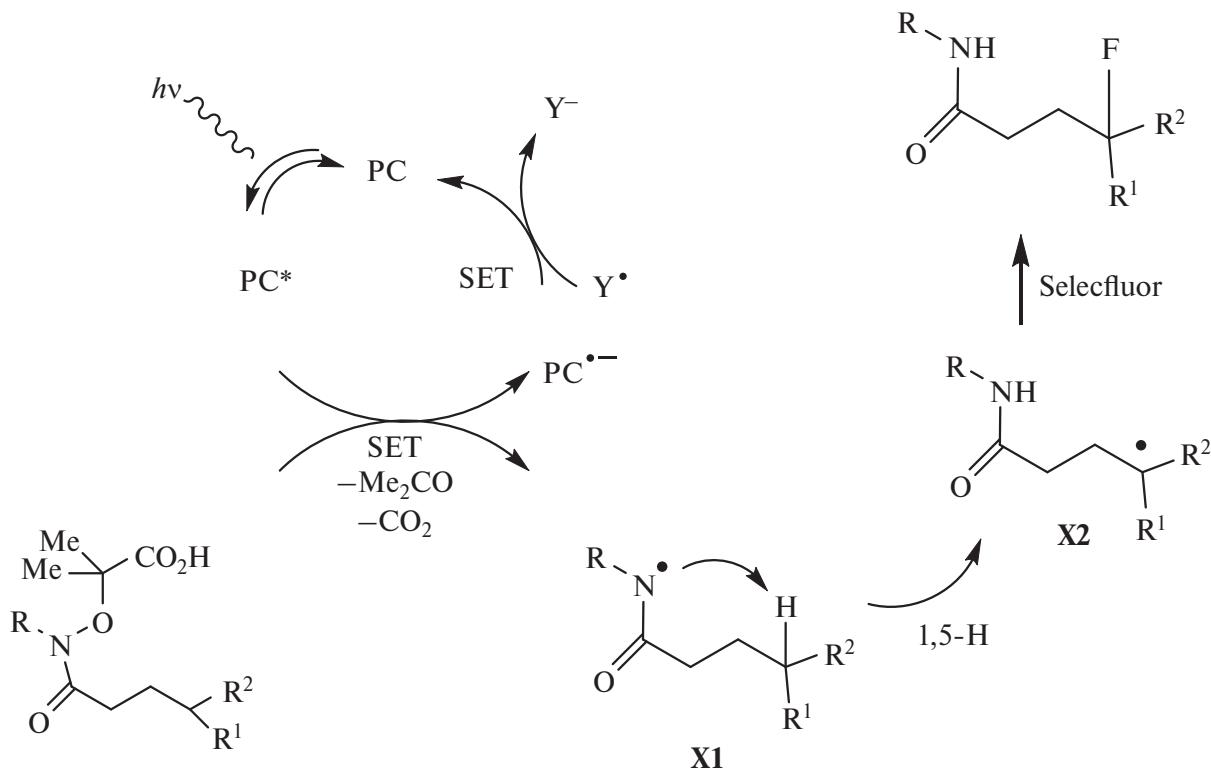
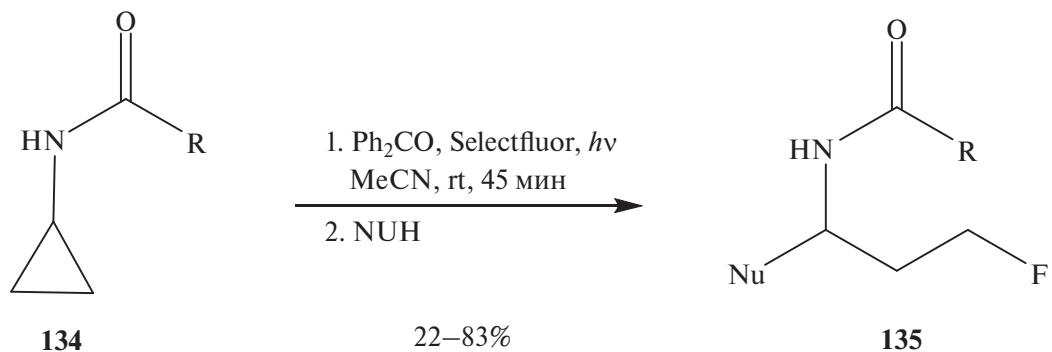


Схема 82



$R = XC_6H_4$ ($X = H, Me, MeO, F, Cl$)

$Nu = H, OOH, MeO, TolS, Ph-CH=CH, (MeO)_nC_6H_{5-n},$

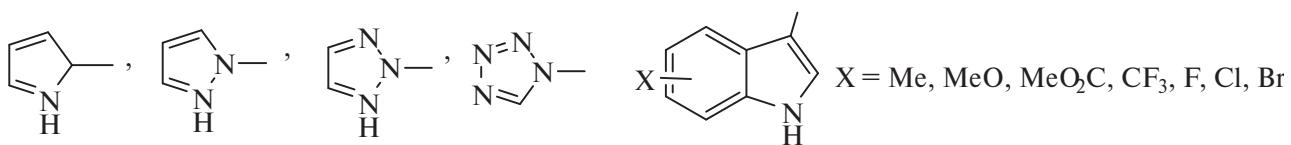


Схема 83

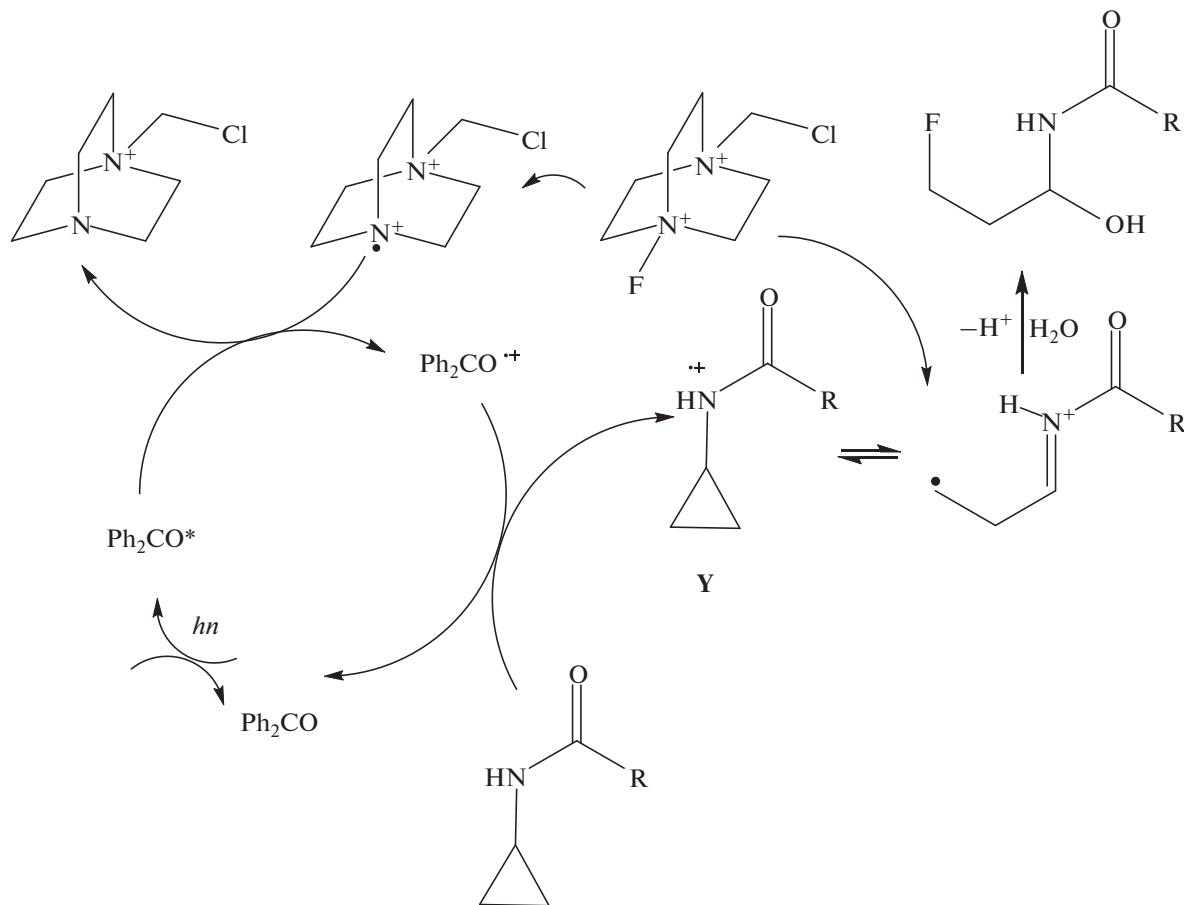


Схема 84

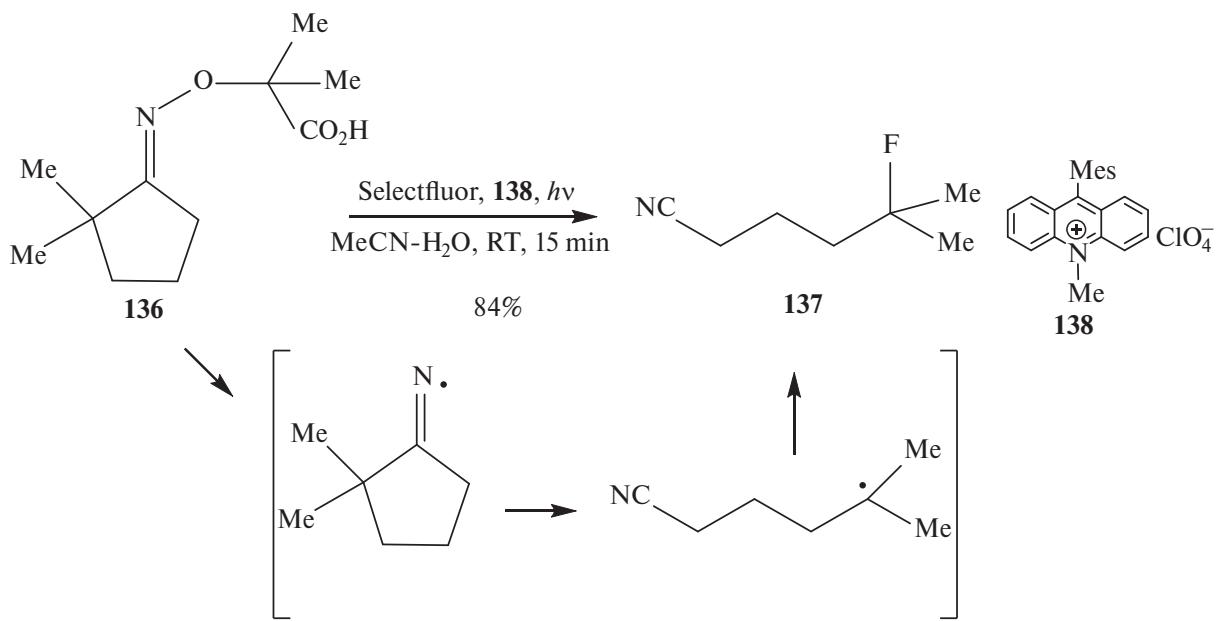


Схема 85

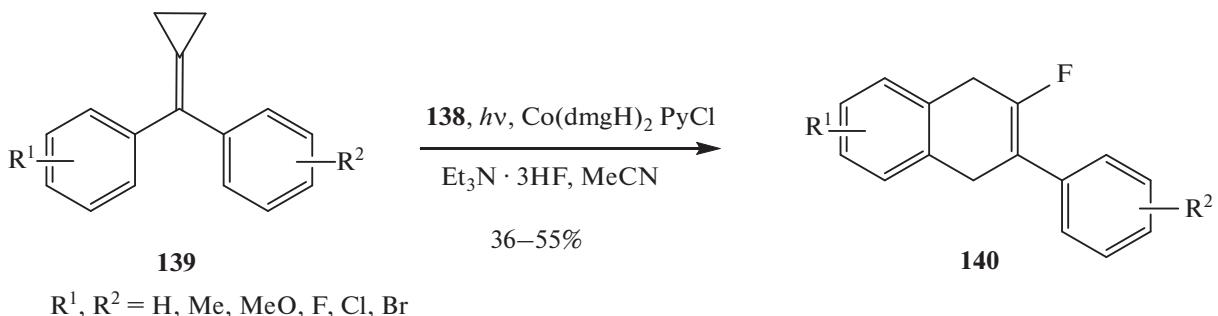
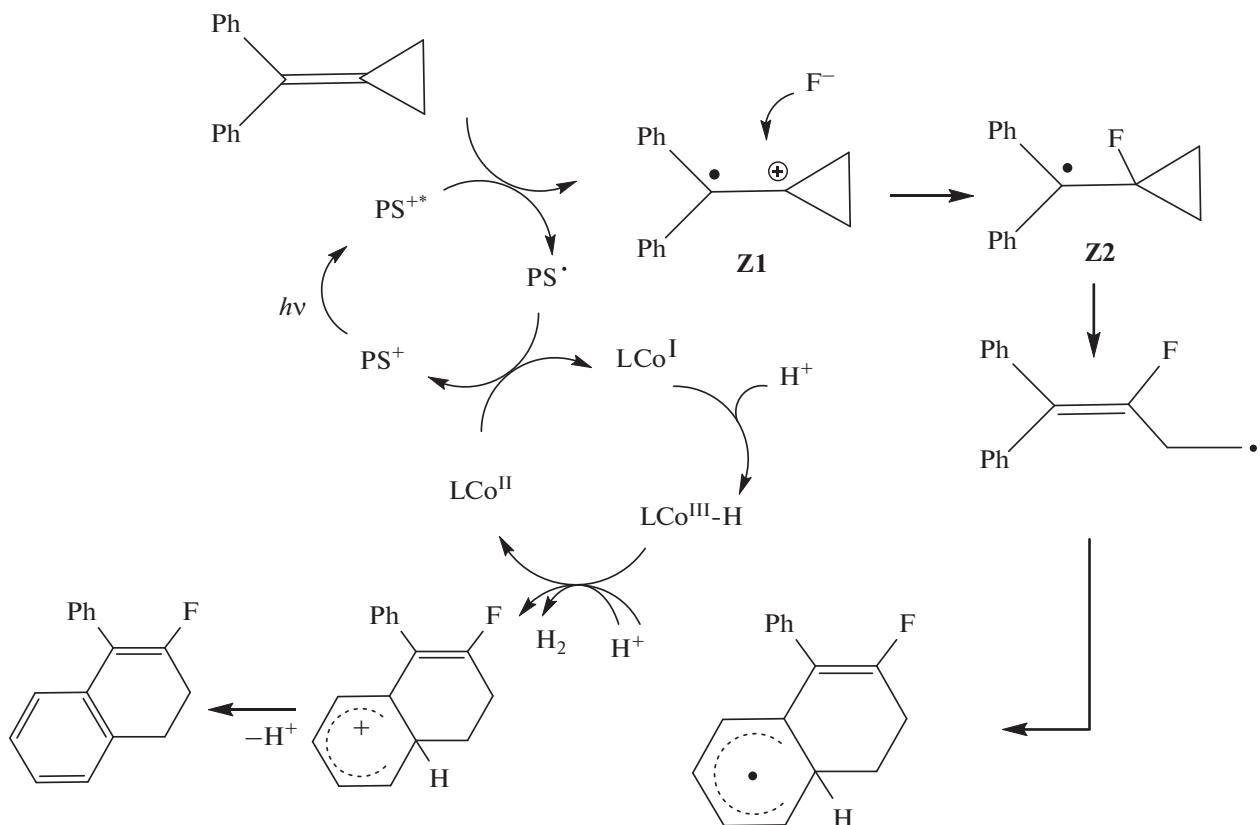


Схема 86



Разработан однореакторный метод фотохимической трансформации циклопропиламидов 134 во фторированные амиды 135 при использовании бензофенона в качестве фотокатализатора (схема 82). Предполагается, что раскрытие циклопропанового фрагмента осуществляется в результате перегруппировки катион-радикала Y с последующим фторированием последнего (схема 83) [86].

Фотокатализическое превращение оксима 136 в фторированный нитрил 137 осуществляется, оче-

видно, с перегруппировкой иминильного радикала (схема 84) [87].

Одноэлектронное окисление метиленцикло-пропанов 139 дает арил-1,4-дигидронапталины 140 в результате фотоокислительно-восстановительного катализа в присутствии кобальтового катализатора и Et₃N · 3HF (схема 85). Предполагаемый механизм включает стадию изомеризации радикала Z (схема 86) [88].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены обобщенные сведения о состоянии исследований в области фторирования органических соединений с вовлечением молекулярных перегруппировок. Электрофильное и окислительное фторирование органических соединений часто происходит с образованием катионов, ион-радикалов и радикалов, которые являются внутренне неустойчивыми частицами и подвержены перегруппировкам. Различные перегруппировки позволяют расширить круг синтезируемых продуктов, которые иногда трудно получить прямым фторированием. Для предсказания направления таких реакций необходимо детальное изучение их механизма, включая квантово-химические расчеты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhou Y., Wang J., Gu Z., Wang S., Zhu W., Aceña J.L., Soloshonok V.F., Izawa K., Liu H. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422–518. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00392
- Lowe P.T., O’Hagan D. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 248–276. doi 10.1039/d2cs00762b
- Tiz D.B., Bagnoli L., Rosati O., Marini F., Sancinetto L., Santi C. *Molecules*. **2022**, *27*, 1643–1666. doi 10.3390/molecules27051643
- Mei H., Han J., White S., Graham D.J., Izawa K., Sato T., Fustero S., Meanwell N.A., Soloshonok V.A. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11349–11390. doi 10.1002/chem.202000617
- Dhiman P., Arora N., Thanikachalam P.V., Monga V. *Bioorg. Chem.* **2019**, *92*, 103291. doi 10.1016/j.bioorg.2019.103291
- Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J.L., del Pozo C., Sorochinsky A.E., Fustero S., Soloshonok V.A., Liu H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432–2506. doi 10.1021/cr4002879
- Zaikin P.A., Borodkin G.I. In: *Late-Stage Fluorination of Bioactive Molecules and Biologically-Relevant Substrates*. Ed. A. Postigo. Amsterdam: Elsevier. **2019**, 105–135. doi 10.1016/B978-0-12-812958-6.00003-3
- Mykhailiuk P.K. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1670–1715. D doi 10.1021/acs.chemrev.0c01015
- Jeschke P. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101513. doi 10.1002/ejoc.202101513
- Jeanmart S., Edmunds A.J.F., Lamberth C., Pouliot M. *Bioorg. Med. Chem.* **2016**, *24*, 317–341. doi 10.1016/j.bmc.2015.12.014
- Li F., Wang M., Liu S., Zhao Q. *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 2184–2201. doi 10.1039/d1sc06586f
- Bremer M., Kirsch P., Klasen-Memmer M., Tarumi K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8880–8896. doi 10.1002/anie.201300903
- Squeo B.M., Gregoriou V.G., Avgeropoulos A., Baysec S., Allardd S., Scherf U., Chochos C.L. *Progress Polymer Sci.* **2017**, *71*, 26–52. doi 10.1016/j.progpolymsci.2017.02.003
- Gillis E.P., Eastmann K.J., Hill M.D., Donnelly D.J., Meanwell N.A. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315–8359. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b00258
- Бородкин Г.И., Шубин В.Г. *ЖОрХ*, **2021**, *57*, 1209–1242 [Borodkin G.I., Shubin V.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1369–1397]. doi 10.1134/S1070428021090013
- Borodkin G.I., Shubin V.G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, *58*, 84–96. doi 10.1007/s10593-022-03060-3
- Ramsden C.A. *Arkivok* **2014** (i), 109–126. doi 10.3998/ark.5550190.p008.436
- Бородкин Г.И., Шубин В.Г. *Усп. хим.*, **2010**, *79*, 299–324. [Borodkin G.I., Shubin V.G. *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *79*, 259–283]. doi 10.1070/RC2010v079n04ABEH004091
- Fluorination, Synthetic Organofluorine Chemistry*. Eds. J. Hu, T. Umemoto, Springer Nature Singapore Pte Ltd. **2020**, 429, 446, 451, 529, 558, 566. doi 10.1007/978-981-10-3896-9
- Бородкин Г.И. *Усп. хим.*, **2023**, *92*, RCR5091 [Borodkin G.I. *Russ. Chem. Rev.* **2023**, *92*, RCR5091]. doi 10.59761/RCR5091
- Liang T., Neumann C.N., Ritter T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214–8264. doi 10.1002/anie.201206566
- Rozatian N., Hodgson D.R.W. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 683–712. doi 10.1039/d0cc06339h
- Sakthivel K., Subhiksha J., Raju A., Kumar R., Dohi T., Singha F.V. *Arkivoc*, **2022**, 138–165. doi 10.24820/ark.5550190.p011.996
- Haufe G. *Chem. Rec.* **2023**, *23*, e202300140. doi 10.1002/tcr.202300140
- Borodkin G.I., Zaikin P.A., Shubin V.G. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2639–2642. doi 10.1016/j.tetlet.2006.02.016
- Бородкин Г.И., Заикин П.А., Шакиров М.М., Шубин В.Г. *ЖОрХ*, **2007**, *43*, 1460–1468 [Borodkin G.I., Zaikin P.A., Shakirov M.M., Shubin V.G. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1451–1459]. doi 10.1134/S1070428007100077

27. Bykova T., Al-Maharik N., Slawin A.M.Z., O'Hagan D. *J. Fluor. Chem.* **2015**, *179*, 188–192. doi 10.1016/j.jfluchem.2015.08.003
28. Kitamura T., Yoshida K., Mizuno S., Miyake A., Oyamada J. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14853–14860. doi 10.1021/acs.joc.8b02473
29. Ilchenko N.O., Tasch B.O.A., Szabó K.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12897–12901. doi 10.1002/anie.201408812
30. Banik S.M., Medley J.W., Jacobsen E.N. *Science*. **2016**, *353*, 51–54. doi 10.1126/science.aaf8078
31. Zhou B., Haj M.K., Jacobsen E.N., Houk K.N., Xue X.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15206–15218. doi 10.1021/jacs.8b05935
32. Scheidt F., Neufeld J., Schäfer M., Thiehoff C., Gilmour R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 8073–8076. doi 10.1021/acs.orglett.8b03794
33. Kitamura T., Muta K., Oyamada J. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10431–10436. doi 10.1021/acs.joc.5b01929
34. Kitamura T., Kitamura D., Oyamada J., Higashi M., Kishikawa Y. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 2744–2750. doi 10.1002/adsc.202300265
35. Lv W.-X., Li Q., Li J.-L., Li Z., Lin E., Tan D.-H., Cai Y.-H., Fan W.-X., Wang H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16544–16548. doi 10.1002/anie.201810204
36. Zhao Z., Racicot L., Murphy G.K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11620–11623. doi 10.1002/anie.201706798
37. Scheidt F., Schäfer M., Sarie J.C., Daniliuc C.G., Molloy J.J., Gilmour R. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16431–16435. doi 10.1002/ange.201810328
38. Sharma H.A., Mennie K.M., Kwan E.E., Jacobsen E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16090–16096.
39. Hoogesteger R.H., Murdoch N., Cordes D.B., Johnston C.P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202308048. doi 10.1002/anie.202308048
40. Wang Q., Biosca M., Himo F., Szabó K.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26327–26331. doi 10.1002/anie.202109461
41. Scheidt F., Neufeld J., Schäfer M., Thiehoff C., Gilmour R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 8073–8076. doi 10.1021/acs.orglett.8b03794
42. Lin P.-P., Huang L.-L., Feng S.-X., Yang S., Wang H., Huang Z.-S., Li Q. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3088–3093. doi 10.1021/acs.orglett.1c00767
43. Brunner C., Andries-Ulmer A., Kiefl G.M., Gulder T. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2615–2621. doi 10.1002/ejoc.201800129
44. Chai H., Zhen X., Wang X., Qi L., Qin Y., Xue J., Xu Z., Zhang H., Zhu W. *ACS Omega*, **2022**, *7*, 19988–19996. doi 10.1021/acsomega.2c01791
45. Neufeld J., Stünkel T., Mück-Lichtenfeld C., Daniliuc C.G., Gilmour R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13647–13651. doi 10.1002/anie.202102222
46. Ulmer A., Brunner C., Arnold A.M., Pöthig A., Gulder T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3660–3664. doi 10.1002/chem.201504749
47. Yan T., Zhou B., Xue X.-S., Cheng J.-P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9006–9011. doi 10.1021/acs.joc.6b01642
48. Geary G.C., Hope E.G., Stuart A.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14911–14914. doi 10.1002/anie.201507790
49. Ren J., Du F.-H., Jia M.-C., Hu Z.-N., Chen Z., Zhang C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 24171–24178. doi 10.1002/anie.202108589
50. Komatsuda M., Suto A., Kondo H., Takada H., Kato K., Saito B., Yamaguchi J. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 665–670. doi 10.1039/dlsc06273e
51. Lin T.-S., Tsai W.-T., Liang P.-H. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 5571–5577. doi 10.1016/j.tet.2016.06.075
52. Xu Z.-F., Dai H., Shan L., Li C.-Y. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1054–1057. doi 10.1021/acs.orglett.7b04014
53. Levin M.A., Ovian J.M., Read J.A., Sigman M.S., Jacobsen E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14831–14837. doi 10.1021/jacs.0c07043
54. Li C., Liao Y., Tan X., Liu X., Liu P., Lv W.-X., Wang H. *Sci. China Chem.*, **2021**, *64*, 999–1003. doi 10.1007/s11426-021-9965-9
55. Ning Y., Sivaguru P., Zanoni G., Anderson E.A., Bi X. *Chem.* **2020**, *6*, 486–496. doi 10.1016/j.chempr.2019.12.004
56. Pang J.H., Chiba S. *Sci. China Chem.* **2020**, *63*, 1019–1020. doi 10.1007/s11426-020-9773-3
57. Li H., Reddy B.R.P., Bi X. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9358–9362. doi 10.1021/acs.orglett.9b03593
58. Inoue T., Nakabo S., Hara S. *J. Fluor. Chem.* **2016**, *184*, 22–27. doi 10.1016/j.jfluchem.2016.02.002
59. Yang B., Chansaenpak K., Wu H., Zhu L., Wang M., Li Z., Lu H. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3497–3500. doi 10.1039/c7cc01393k
60. Ren S., Feng C., Loh T.-P. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 5105–5109. doi 10.1039/c5ob00632e
61. Kim Y., Kim D.Y. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 679–682. doi 10.1002/ajoc.201900029
62. Fan X., Wang Q., Wei Y., Shi M. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 10503–10506. doi 10.1039/c8cc05634j
63. Garia A., Kumar S., Jain N. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200164. doi 10.1002/ajoc.202200164
64. Liu A., Ni C., Xie Q., Hu J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202115467. doi 10.1002/anie.202115467

65. Romanov-Michailidis F., Guénée L., Alexakis A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9266–9270. doi 10.1002/anie.201303527
66. Romanov-Michailidis F., Romanova-Michaelides M., Pupier M., Alexakis A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5561–5583. doi 10.1002/chem.201406133
67. Zhao P., Wang W., Gulder T. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 6560–6565. doi 10.1021/acs.orglett.3c02384
68. Feng S.-X., Yang S., Tu F.-H., Lin P.-P., Huang L.-L., Wang H., Huang Z.-S., Li Q. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 6800–6812. doi 10.1021/acs.joc.1c00578
69. Chen Z.-M., Yang B.-M., Chen Z.-H., Zhang Q.-W., Wang M., Tu Y.-Q. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12950–12954. doi 10.1002/chem.201202444
70. Das B.K., Tokunaga E., Harada K., Sumii Y., Shibata N. *Org. Chem. Front.*, **2017**, *4*, 1726–1730. doi 10.1039/c7qo00234c
71. Liao L., An R., Li H., Xu Y., Wu J.-J., Zhao X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11010–11019. doi 10.1002/anie.202003897
72. Alcaide B., Almendros P., Cembellin S., Martínez del Campo T., Muñoz A. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6813–6816. doi 10.1039/c6cc02012g
73. Lu Y., Kasahara A., Hyodo T., Ohara K., Yamaguchi K., Otani Y., Ohwada T. *Org. Lett.* **2023**, *25*, 3482–3486. doi 10.1021/acs.orglett.3c01063
74. Thornbury R.T., Saini V., Fernandes T.A., Santiago C.B., Talbot E.P.A., Sigman M.S., McKenna J.M., Toste F.D. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2890–2897. doi 10.1039/c6sc05102b
75. Cao J., Wu H., Wang Q., Zhu J. *Nature Chem.* **2021**, *13*, 671–676. doi 10.1038/s41557-021-00698-ydoi.org/10.1038/s41557-021-00698oi.org/10.1038/s41557-
76. Gong J., Wang Q., Zhu J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211470. doi 10.1002/anie.202211470
77. Yang G., Wu H., Gallarati S., Corminboeuf C., Wang Q., Zhu J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14047–14052. doi 10.1021/jacs.2c06578
78. Mishra K., Singh J.B., Gupta T., Singh R.M. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1794–1798. doi 10.1039/c7qo00346c
79. DeHaro T., Nevado C. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 248–249. doi 10.1039/c002679d
80. Yang L., Ma Y., Song F., You J. *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3024–3026. doi 10.1039/c3cc49851d
81. Liu N., Tian Q.-P., Yang Q., Yang S.-D. *Synlett* **2016**, *27*, 2621–2625. doi 10.1055/s-0035-1562537; Art ID: st-2016-w0347-1
82. Bui T.T., Hong W.P., Kim H.-K. *J. Fluor. Chem.* **2021**, *247*, 109794. doi 10.1016/j.jfluchem.2021.109794
83. Morcillo S.P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14044–14054. doi 10.1002/anie.201905218
84. Бородкин Г.И., Шубин В.Г. *Усп. хим.* **2019**, *89*, 160–203 [Borodkin G.I., Shubin V.G. *Russ. Chem. Rev.*, **2019**, *88*, 160–203.] doi 10.1070/RCR4833?locatt=label:RUSSIAN
85. Morcillo S.P., Dauncey E.M., Kim J.H., Douglas J.J., Sheikh N.S., Leonori D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12945–12949. doi 10.1002/anie.201807941
86. Wang M.-M., Waser J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16420–16424. doi 10.1002/anie.202007864
87. Dauncey E.M., Morcillo S.P., Douglas J.J., Sheikh N.S., Leonori D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 744–748. doi 10.1002/anie.201710790
88. Liu J., Wei Y., Shi M. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 94–100. doi 10.1039/d0qo00853b

Fluorination of Organic Compounds Accompanied by Molecular Rearrangements

G. I. Borodkin*

Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
prosp. Acad. Lavrentieva, 9, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: gibor@nioch.nsc.ru

Received September 11, 2024; revised October 10, 2024; accepted October 12, 2024

This literature review focuses on electrophilic and oxidative fluorination of organic compounds accompanied by molecular rearrangements. Special attention is given to the reaction mechanisms and selectivity issues.

Keywords: fluorination, rearrangement, organic compounds, selectivity, reaction mechanism