

УДК 546.295 + 547.539.151 + 547.539.151

DOI: 10.15372/KhUR2024577

EDN: XZBLCW

Электронные эффекты ксенонсодержащих заместителей

В. В. БАРДИН

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: bardin@nioch.nsc.ru

(Поступила 29.05.2024; после доработки 17.06.2024; принята к печати 12.07.2024)

Аннотация

Методом ЯМР ^{19}F рассчитаны электронные эффекты ксенонсодержащих заместителей XeY , $[\text{Xe}^+]$ и $[\text{XeF}_2^+]$ в растворителях разной природы. Полученные результаты позволяют отнести эти заместители к сильнейшим σ -электроноакцепторам ввиду сильного положительного индуктивного эффекта, тогда как резонансный эффект невелик.

Ключевые слова: индуктивная константа, резонансная константа, арилксенон, спектроскопия ЯМР

ВВЕДЕНИЕ

Корреляционный анализ является одним из широко используемых методов изучения взаимодействия заместителя с органическим остовом молекулы, в том числе его влияния на направление реакций. Для определения электронных констант заместителя X широко используется предложенный Тафтом в 1963 г. метод, основанный на измерении разности химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F ($\delta(\text{F})$) растворов фторбензола и изомеров 3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{X}$, 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{X}$ в некоординирующем (циклогексан, CCl_4) или слабокоординирующем (CHCl_3 , CH_2Cl_2) растворителе с последующим расчетом величин индуктивной (σ_I) и резонансной (σ_R^0) констант по уравнениям [1, 2]:

$$\Delta\delta(\text{F})_{\text{мета}} = \delta(\text{F})(3\text{-XC}_6\text{H}_4\text{F}) - \delta(\text{F})(\text{C}_6\text{H}_5\text{F}) = -7.10\sigma_I(\text{X}) + 0.60 \quad (1)$$

$$\Delta\delta(\text{F})_{\text{пара}} = \delta(\text{F})(4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{F}) - \delta(\text{F})(\text{C}_6\text{H}_5\text{F}) = -29.5\sigma_R^0 - 7.10\sigma_I(\text{X}) + 0.60 \quad (2)$$

В работах [3, 4] представлены электронные константы нескольких сотен заместителей X самой разной природы, причем большинство из них определены этим методом.

В 1989 г. авторами [5] и [6] были синтезированы первые представители ксенонорганических соединений – $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{BF}_{4-n}]$ ($n = 2, 3$). Позднее были получены другие соли $[\text{RXe}][\text{A}]$ (R = арил, полифторалкенил, полифторциклоалкенил, алкинил), $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$, соединения с дикоординированным атомом ксенона $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeY}$ и изучены их основные структурные, спектральные и химические свойства [7–9].

В настоящей работе на основе экспериментальных и литературных данных проведена оценка электронных констант ксенонсодержащих заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Использовали коммерчески доступные соединения 3- и 4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{X}$ (X = H, F, Cl, Br, I, C_6F_5 , NH_2), $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ (X = H, Cl, Br, I, C_6H_5 , C_6F_5 , CN, CH_2CN , CCl_3 , CHCl_2 , COCl, COOH, SiMe_3 , NH_2 , OH, SH). Соли $[\text{3-FC}_6\text{H}_4\text{N}_2][\text{BF}_4]$, $[\text{4-FC}_6\text{H}_4\text{N}_2][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_3][\text{BF}_4]$ [10], $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ [11] получали опубликованными методами. Раствори-

тели CD_3CN и $EtCN$ очищали и высушивали согласно [12]. Кислоты HSO_3F , CF_3SO_3H перед использованием перегоняли.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на приборах Bruker WP 80 SY (Германия, 75.4 МГц) и Avance 300 (Германия, 282.40 МГц). Химические сдвиги приведены относительно $CFCl_3$. Измерения спектров ЯМР проводили во вкладышах (разработано Н.-Ж. Frohn, Университет Дуйсбург-Эссен, Германия), изготовленных из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (FEP) (внутренний диаметр 3.50 мм, внешний диаметр 4.10 мм, длина 190 мм) и вставленных в стандартные ампулы ЯМР (наружный диаметр 5.00 мм), содержащие D_2O , CD_2Cl_2 или CD_3CN (0.1 мл). Все операции с соединениями арилксенона(II) проводили в атмосфере аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от производных пентафторфенилксенона(II) общей формулой $[C_6F_5Xe]([C_6F_5]_nBF_{4-n})$ ($n = 2, 3$), соли $[3-FC_6H_4Xe][BF_4]$ **1** и $[4-FC_6H_4Xe][BF_4]$ **2**, из спектров ЯМР ^{19}F которых можно определить электронные эффекты заместителя $[Xe]^+$, термически неустойчивы выше $-50^\circ C$ [13]. Они не растворяются в слабокоординирующем дихлорметане, и для доказательства их строения были использованы спектры ЯМР 1H , ^{19}F , ^{129}Xe растворов в смеси $CD_3CN + EtCN$ (1 : 3 по объему) при $-80^\circ C$. Это основной сильнокоординирующий растворитель, и следовало оценить возможность его использования для последующего рас-

чета корреляционных констант по уравнениям Тафта. Для этого мы записали спектры ЯМР ^{19}F серии соединений 3- и 4- FC_6H_4X ($X = H, F, Cl, Br, I, C_6F_5, NH_2, [NH_3][BF_4]$) в смеси $CD_3CN + EtCN$ (1 : 3) при -80 и $24^\circ C$ и убедились в отсутствии заметного влияния температуры на величины $\delta(F)$ по сравнению с их спектрами в некоординирующих растворителях, зарегистрированными при комнатной температуре [1, 2]. Экспериментальные величины индуктивной и резонансной констант и наиболее достоверные литературные данные [1–4] представлены в табл. 1.

Видно, что различия между обеими сериями незначительны. Этот результат позволил применить уравнения (1) и (2) для оценки электронных эффектов положительно заряженного атома ксенона как заместителя. Учитывая основность растворителя, рассчитанные значения $\sigma_I = 0.77$ и $\sigma_R^0 = 0.08$ соответствуют скорее заместителю $[Xe \cdot NCR]^+$, чем его несольватированной форме $[Xe]^+$.

Соли пентафторфенилксенона(II) $[C_6F_5Xe][A]$ и соединения C_6F_5XeY значительно стабильнее, чем соли фторфенилксенона **1** и **2** [7–9]. На первый взгляд, это открывало возможность оценить электронные эффекты ксенонсодержащих заместителей из спектров ЯМР ^{19}F по аналогии с подходом Тафта. Но оказалось, что из-за взаимного влияния пяти атомов фтора уравнения (1) и (2) здесь неприменимы. В 1972 г. авторы [14] предложили альтернативные уравнения, основанные на анализе спектров ЯМР ^{19}F растворов соединений C_6F_5X ($24^\circ C$):

$$\delta(F)_{\text{мета}} = 5.21\sigma_I + 6.26\sigma_R^0 - 163.11 \quad (3)$$

$$\delta(F)_{\text{пара}} = 8.91\sigma_I + 31.52\sigma_R^0 - 155.53 \quad (4)$$

ТАБЛИЦА 1

Влияние растворителя и температуры на электронные эффекты заместителей X в соединениях FC_6H_4X по данным ЯМР ^{19}F

X	σ_I^a			$\sigma_R^{0\ a, b}$		
	$24^\circ C$	$24^\circ C$	$-80^\circ C$	$24^\circ C$	$24^\circ C$	$-80^\circ C$
F	0.57	0.53	0.52	-0.33	-0.32	-0.32
Cl	0.43	0.42	0.41	-0.16	-0.17	-0.16
Br	0.49	0.46	0.45	-0.16	-0.16	-0.16
I	0.47	0.45	–	-0.12	-0.13	–
C_6F_5	0.25	0.22	–	0.03	0.03	–
NH_2	0.09	-0.01	–	-0.48	-0.53	–
$[NH_3][BF_4]$	0.60	0.61	–	-0.08	-0.07	–

Примечание. Здесь и в табл. 2–4: σ_I – индуктивная константа, σ_R^0 – резонансная константа.

^a По данным [4].

^b По данным [1–3].

^в Растворитель $CD_3CN + EtCN$ (1 : 3 по объему).

ТАБЛИЦА 2

Спектры ЯМР ^{19}F соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeY}$ и константы σ_1 и σ_R^0

Y	Растворитель	Температура, °C	$\delta(\text{F})$, м. д.			σ_1	σ_R^0	Литература
			F-2,6	F-4	F-3,5			
F	CH_2Cl_2	-30	-128.8	-146.5	-156.1	1.45	-0.12	[15]
F	CD_2Cl_2	-78	-129.4	-146.9	-156.5	1.36	-0.11	[16]
F	CH_3CN	-30	-129.3	-148.4	-157.8	1.07	-0.08	[15]
F	RCN^a	-58	-129.9	-148.6	-158.1	0.99	-0.06	[15]
Cl	CH_2Cl_2	-60	-130.8	-146.2	-155.5	1.61	-0.16	[17]
Cl	RCN^a	-60	-131.0	-147.5	-157.0	1.25	-0.10	[17]
CN	CH_2Cl_2	-78	-131.5	-147.5	-156.4	1.42	-0.15	[16]
OCOC_6F_5	CD_2Cl_2	-10	-128.3	-144.7	-154.8	1.73	-0.15	[18]
C_6F_5	CD_2Cl_2	-78	-133.0	-154.2	-159.0	1.05	-0.25	[16]

^a Растворитель $\text{CD}_3\text{CN} + \text{EtCN}$ (1 : 3 по объему).

Наша проверка показала, что спектры ЯМР ^{19}F растворов $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$, зарегистрированные в $\text{CD}_3\text{CN} + \text{EtCN}$ (1 : 3 по объему) ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{CN}, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CCl}_3, \text{CHCl}_2, \text{COCl}, \text{COOH}, \text{SiMe}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{SH}, [\text{NH}_3][\text{BF}_4], [\text{N}_2][\text{BF}_4]$) и в CD_2Cl_2 ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{CH}_2\text{CN}, \text{CCl}_3, \text{COCl}, \text{SiMe}_3, \text{NH}_2, \text{OH}$) при -40°C практически не отличаются от таковых в CCl_4 или CD_2Cl_2 при 24°C ($\Delta\delta(\text{F}) \leq 0.5$ м. д.), и уравнения (3), (4) можно использовать для расчета констант σ_1 и σ_R^0 в этих растворителях.

Результаты, представленные в табл. 2, демонстрируют наличие сильного положительного индуктивного эффекта заместителей XeY и слабого резонансного эффекта. По нашему мнению, эти заместители являются наиболее сильными из известных σ -электроноакцепторов, не имеющих формально положительного заряда. Однако соединение $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeOCOC}_6\text{F}_5$ в твердом виде характеризуется весьма длинной связью $\text{Xe}-\text{O}$ (2.367 \AA) [18] и, вероятно, занимает промежуточное положение между производными арилксенона(II) типа ArXeA и $[\text{ArXe}][\text{A}]$. Деэкранирование атомов фтора F-3,4,5 в спектрах ЯМР ^{19}F $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeY}$ ($\text{Y} = \text{F}, \text{CN}$) при переходе от основного растворителя CH_3CN или RCN к слабокоординирующему дихлорметану соответствует уменьшению заряда на ксеноне, но не ионизации связи $\text{Xe}-\text{Y}$. Последнее подтверждено данными спектров ЯМР ^{129}Xe в обоих растворителях, где наблюдаются константы спин-спинового взаимодействия $^1J(\text{Xe}, \text{F})$ [16] и $^1J(\text{Xe}, \text{C})$ [17]. Наименьший индуктивный эффект проявляется в соединении $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeC}_6\text{F}_5$, в котором обе связи $\text{Xe}-\text{C}$ равноценны.

Ниже представлены значения констант σ_1 и σ_R^0 катионов $[\text{Xe}^+]$, рассчитанных по уравне-

ниям (3), (4) из спектров ЯМР ^{19}F растворов $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{A}]$ в растворителях разной природы (CD_3CN , вода, SO_2 и кислоты).

Положение сигналов ЯМР ^{19}F в $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{A}]$ в ацетонитриле (CH_3CN) мало зависит от температуры и от природы аниона $[\text{A}]$ (табл. 3). Соответственно, значения индуктивной константы σ_1 находятся в узком интервале (1.6–1.8). Исключение составляет соединение $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{HF}_2]$ **3**, для которого величина σ_1 занимает среднее положение между таковыми для $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$ и соли $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]$ **4**, что отражает значимое взаимодействие ксенона с атомом фтора аниона.

Спектр ЯМР ^{19}F раствора соли **4** в воде (35°C) [7] практически совпадает со спектром в ацетонитриле, и в воде константы $\sigma_1 = 1.63$, $\sigma_R^0 = -0.05$. В менее основном SO_2 (0°C) [7] индуктивный эффект $[\text{Xe}^+]$ резко возрастает ($\sigma_1 = 1.98$), но резонансный эффект остается пренебрежимо мал ($\sigma_R^0 = -0.06$). В сильных кислотах (безводный HF , HSO_3F , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) этот эффект усиливается чрезвычайно, поскольку растворение солей $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{A}]$ происходит за счет сольватации аниона, а катион становится практически свободным. Из данных табл. 4 следует, что для всех анионов A в кислотах значения σ_1 находятся в интервале 2.2–2.4.

Соли $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{A}]$ с низконуклеофильными анионами $\text{A} = \text{BF}_4, \text{AsF}_6$ нерастворимы в неполярных слабокоординирующих растворителях, и оценить электронные эффекты $[\text{Xe}^+]$ в таких средах не представлялось возможным. Напротив, соль $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ достаточно растворима в CD_2Cl_2 и устойчива в растворе при -80°C , что позволило зарегистрировать спектры ЯМР [20]. Оказалось, что в этих условиях $\sigma_1 = 2.45$ и $\sigma_R^0 = 0.10$. Это значит, что заместитель $[\text{Xe}^+]$ является наиболее сильным σ -электроноакцептором сре-

ТАБЛИЦА 3

Спектры ЯМР ^{19}F соединений $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{A}]$ в CD_3CN и константы σ_{I} и σ_{R}^0

[A]	Температура, °C	$\delta(\text{F})$, м. д.			σ_{I}	σ_{R}^0	Литература
		F-2,6	F-4	F-3,5			
$[\text{HF}_2]$	-40	-127.1	-144.6	-156.1	1.34	-0.03	[19]
$[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]$	24	-125.5	-141.8	-154.7	1.59	-0.01	[20]
$[\text{SiF}_5]$	24	-126.8	-143.0	-154.9	1.60	-0.06	[20]
$[\text{AsF}_6]$	24	-124.8	-141.3	-154.2	1.70	-0.03	[20]
$[\text{AsF}_6]$	-40	-125.1	-141.5	-154.3	1.69	0.03	[21]
$[\text{BF}_4]$	24	-124.8	-141.9	-154.7	1.59	-0.01	[20]
$[\text{BF}_4]$	-30	-125.5	-142.3	-155.0	1.53	-0.01	[22]
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$	-30	-125.1	-141.6	-154.3	1.69	-0.03	[6]
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BF}_2]$	-30	-125.2	-142.0	-154.7	1.60	-0.02	[11]
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{BF}]$	20	-125.2	-142.0	-154.8	1.57	-0.02	[5]
$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	24	-124.9	-141.1	-154.0	1.75	-0.04	[20]
$[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$	24	-124.8	-141.0	-154.0	1.75	-0.03	[20]
$[\text{B}(\text{CN})_4]$	24	-124.5	-140.9	-153.8	1.80	-0.05	[20]

ТАБЛИЦА 4

Спектры ЯМР ^{19}F соединений $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{A}]$ в кислотах и константы σ_{I} и σ_{R}^0

[A]	Кислота	Температура, °C	$\delta(\text{F})$, м. д.			σ_{I}	σ_{R}^0	Литература
			F-2,6	F-4	F-3,5			
$[\text{BF}_4]$	HF	10	-123.2	-137.6	-151.4	2.30	-0.08	^a
$[\text{BF}_4]$	HF	-10	-123.3	-137.9	-151.5	2.29	-0.09	[22]
$[\text{BF}_4]$	HF	-40	-123.6	-138.2	-151.8	2.22	-0.08	[20]
$[\text{AsF}_6]$	HF	-10	-123.2	-138.0	-151.6	2.33	-0.10	^a
$[\text{AsF}_6]$	HF	-25	-122.9	-137.9	-151.6	2.26	-0.08	^a
$[\text{AsF}_6]$	HSO_3F	24	-122.8	-137.6	-151.5	2.36	-0.10	^a
$[\text{AsF}_6]$	HSO_3F	-10	-123.4	-138.1	-151.9	2.27	-0.09	^a
$[\text{AsF}_6]$	HSO_3F	-40	-123.5	-138.5	-152.2	2.20	-0.08	^a
$[\text{AsF}_6]$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	24	-123.2	-137.7	-151.5	2.35	-0.10	^a
$[\text{AsF}_6]$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	-10	-123.3	-138.3	-151.9	2.25	-0.09	^a
$[\text{AsF}_6]$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	-40	-123.4	-138.7	-152.3	2.18	-0.08	^a

^a Настоящая работа.

ди известных, если его сольватация растворителем минимальна.

Можно было ожидать, что заместитель $[\text{XeF}_2^+]$ проявит бóльшую электроноакцепторность по сравнению с $[\text{Xe}^+]$. Соединение $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ является единственным представителем ксенонорганических молекул, содержащих атом ксенона в степени окисления 4+ [23, 24]. Сигналы атомов фтора пентафторфенильной группы расположены при $\delta(\text{F})$, равных -124.1 (F-2,6), -133.9 (F-4), -154.3 (F-3,5) м. д. (CD_3CN , -40 °C) и -123.4 (F-2,6), -128.5 (F-4), -150.1 (F-3,5) м. д. (HF, -40 °C) [23]. Соответственно, индуктивные константы σ_{I} составляют 1.25 и 2.16, а резонансные константы σ_{R}^0 равны 0.33 и 0.25. Вероятно, более высокий заряд на атоме ксенона в

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2]^+$ (1.93) по сравнению с таковым в $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ (0.885) [24] способствует большей сольватации $[\text{XeF}_2^+]$ в сравнении с $[\text{Xe}^+]$ не только в CD_3CN , но и в HF.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение констант σ_{I} и σ_{R}^0 , рассчитанных из спектров ЯМР ^{19}F соединений $[\text{3(4)-FC}_6\text{H}_4\text{Xe}][\text{BF}_4]$, с таковыми, полученными для $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{Y}]$, показывает значительное усиление индуктивного эффекта $[\text{Xe}^+]$ с увеличением количества атомов фтора в ароматическом кольце при сохранении малого резонансного эффекта. Если последнее объясняется малой степенью сопря-

жения π -системы арильной группы с соответствующими орбиталями большого атома ксенона, то первое обусловлено совокупным электронным эффектом пяти атомов фтора. Координирование с электронодонорными молекулами (ацетонитрил) или образование химической связи Xe–Y понижают индуктивный эффект ксенонсодержащего заместителя. Вместе с тем следует отметить, что вычисленные значения электронных констант, основанные на измерении химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F соединений $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeY}$, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{A}]$, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$, нужно рассматривать как ориентировочные величины из-за трудно учитываемого влияния нескольких атомов фтора на положение сигналов индикаторных атомов F-3,5 и F-4, хотя в целом они отражают электронные эффекты ксенонсодержащих заместителей.

Несмотря на то, что методы получения ксенонорганических соединений и их основные физико-химические свойства в литературе описаны, реакционная способность представлена в весьма ограниченном объеме. Это относится, в частности, к возможному использованию производных арилксенона(II) в качестве органических катализаторов. Теоретическая картина межмолекулярного взаимодействия ArXeY и $[\text{ArXe}][\text{A}]$ с некоторыми органическими соединениями представлена в недавней публикации [25] (см. также цитированные в ней работы в этой области). Однако там реакционным центром является атом ксенона, тогда как электронные константы характеризуют влияние заместителя на реакционную способность связанной с ним органической группы. В сумме эти два аспекта объективно характеризуют реакционную способность изучаемых соединений, что найдет применение в планировании и интерпретации экспериментов с участием производных арилксенона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Новосибирского института органической химии СО РАН (проект № FWUR-2022-0002).

Автор выражает благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН (Новосибирск) за проведение спектральных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T. Fluorine nuclear magnetic resonance shielding in *meta*-substituted fluorobenzenes. The effect of solvent on the inductive order // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. Vol. 85, No. 6. P. 709–724.
- 2 Taft R. W., Price E., Fox I. R., Lewis I. C., Andersen K. K., Davis G. T. Fluorine nuclear magnetic resonance shielding in *p*-substituted fluorobenzenes. The influence of structure and solvent on resonance effects // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. Vol. 85, No. 20. P. 3146–3156.
- 3 Верещагин А. Н. Индуктивный эффект: константы заместителей для корреляционного анализа. М.: Наука, 1988. 110 с.
- 4 Hansch C., Leo A., Taft R. W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91, No. 2. P. 165–195.
- 5 Naumann D., Tyrro W. The first compound with a stable xenon-carbon bond: ^{19}F - and ^{129}Xe -N.M.R. spectroscopic evidence for pentafluorophenylxenon(II) fluoroborates // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. No. 1. P. 47–50.
- 6 Frohn H. J., Jakobs S. The pentafluorophenylxenon(II) cation: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$; the first stable system with a xenon-carbon bond // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989. No. 10. P. 625–627.
- 7 Frohn H.-J., Bardin V. V. Organoxenonium salts: synthesis by “xenoborylation”, reactivities, and NMR spectroscopic properties // *Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry* / K. K. Laali (Ed.). Oxford: Oxford University Press, 2007. P. 428–457. (ACS Symposium Series; Vol. 965).
- 8 Frohn H.-J., Bardin V. V. Preparation and reactivity of compounds containing carbon-xenon bond // *Organometallics*. 2001. Vol. 20, No. 23. P. 4750–4762.
- 9 Tyrro W., Naumann D. Organoxenon compounds // *Inorganic Chemistry Highlights* / G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Eds.). Wiley-VCH: Weinheim, 2002. P. 297–316.
- 10 Houben J., Weyl T. *Methoden der Organischen Chemie*. Bd. 5/3. Stuttgart: Thieme, 1962. S. 220.
- 11 Frohn H.-J., Klose A., Schroer T., Henkel G., Buss V., Opitz D., Vahrenhorst R. Structural, chemical, and theoretical evidence for the electrophilicity of the $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ cation in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}][\text{AsF}_6]^+$ // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37, No. 19. P. 4884–4890.
- 12 Armarego W. L. F., Chai C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*. 6th ed. Oxford: Elsevier, 2009. 752 p.
- 13 Frohn H. J., Rossbach Chr. Kationen mit Xenon-Kohlenstoff-Bindung. 4. Salze mit monosubstituiertem Phenylxenon-Kation: Darstellung, Stabilität und Reaktivität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993. Bd. 619, No. 10. S. 1672–1678. (In Germ.).
- 14 Pushkina L. N., Stepanov A. P., Zhukov V. S., Naumov N. D. Fluorine NMR spectra of pentafluorophenyl derivatives // *Org. Magn. Reson.* 1972. Vol. 4, No. 5. P. 607–623.
- 15 Maggiorosa N., Naumann D., Tyrro W. Bis(pentafluorophenyl)xenon, $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$: a homoleptic diorganoxenon derivative // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39, No. 24. P. 4588–4591.
- 16 Frohn H.-J., Theißen M. $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$, a key substrate in xenon-carbon chemistry: synthesis of symmetric and asymmetric pentafluorophenylxenon(II) derivatives // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39, No. 24. P. 4591–4593.
- 17 Frohn H.-J., Schroer T., Henkel G. $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$ and $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}][\text{AsF}_6]$: the first isolated and unambiguously characterized xenon(II) chlorine compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. Vol. 38, No. 17. P. 2554–2556.
- 18 Frohn H. J., Klose A., Henkel G. Pentafluorophenylxenon(II) pentafluorobenzoate: the first preparative synthesis and structural characterisation of an acyloxy compounds of xenon(II) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993. Vol. 32, No. 1. P. 99–100.
- 19 Frohn H.-J., Schroer Th. The fluorine-pentafluorophenyl substitution reaction in anhydrous hydrogen fluoride (aHF): a

- new interesting methodical approach to synthesize pentafluorophenylxenonium salts // *J. Fluorine Chem.* 2001. Vol. 112, No. 2. P. 259–264.
- 20 Koppe K., Bilir V., Frohn H.-J., Mercier H. P. A., Schrobilgen G. J. Syntheses, solution multi-NMR characterization, and reactivities of $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ salts of weakly coordinating borate anions, $[\text{BY}_4]^-$ ($\text{Y} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5, \text{CN}, \text{or OTeF}_5$) // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, No. 22. P. 9425–9437.
- 21 Frohn H. J., Klose A., Bardin V. V., Kruppa A. J., Leshina T. V. Reactions of pentafluorophenylxenon(II) hexafluoroarsenate $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ with halide anions in acetonitrile // *J. Fluorine Chem.* 1995. Vol. 70, No. 2. P. 147–154.
- 22 Frohn H.-J., Franke H., Bardin V. V. A simple and convenient route to arylxenon(II) tetrafluoroborates // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1999. Vol. 54, No. 12. P. 1495–1498.
- 23 Frohn H.-J., LeBlond N., Lutar K., Žemva B. The first organoxenon(IV) compound: pentafluorophenyldifluoroxenonium(IV) tetrafluoroborate // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. Vol. 39, No. 2. P. 391–393.
- 24 Koppe K., Haner J., Mercier H. P. A., Frohn H.-J., Schrobilgen G. J. Xenon(IV)–carbon bond of $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2]^+$; structural characterization and bonding of $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4] \cdot 2\text{HF}$, and $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4] \cdot n\text{NCCH}_3$ ($n = 1, 2$); and the fluorinating properties of $[\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}_2][\text{BF}_4]$ // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, No. 21. P. 11640–11661.
- 25 Novikov A. S., Bolotin D. S. Xenon derivatives as aerogen bond-donating catalysts for organic transformations: a theoretical study on the metaphorical “spherical cow in a vacuum” provides insights into noncovalent organocatalysis // *J. Org. Chem.* 2023. Vol. 88, No. 4. P. 1936–1944.