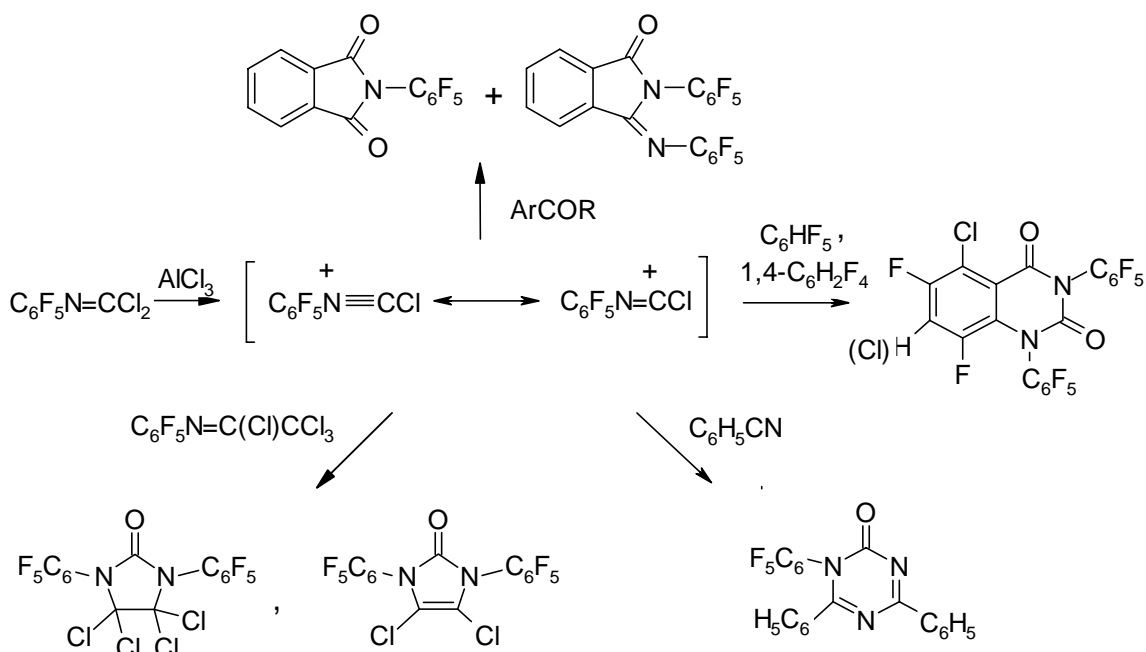


РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ –N=CCl ГРУППУ, С АРЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ $AlCl_3$ - ПУТЬ К ФТОРИРОВАННЫМ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ПРОИЗВОДНЫМ

Т. Д. Петрова, В. Е. Платонов

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: petrova@inioch.nsc.ru

Показано, что реакции полифторароматических соединений, содержащих –N=CCl группу, с аренами в присутствии $AlCl_3$ расширяют возможности синтеза фторированных 5- and 6-членных N-гетероциклических производных.



Рассматриваются особенности и пути протекания реакций, включающие образование промежуточных интермедиатов типа нитрилий-катиона.

P-02

ДИ(4,5,6,7-ТЕТРАФТОРБЕНЗОТИАЗОЛ-2-ИЛ)ДИСУЛЬФИД: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ С АМИНАМИ

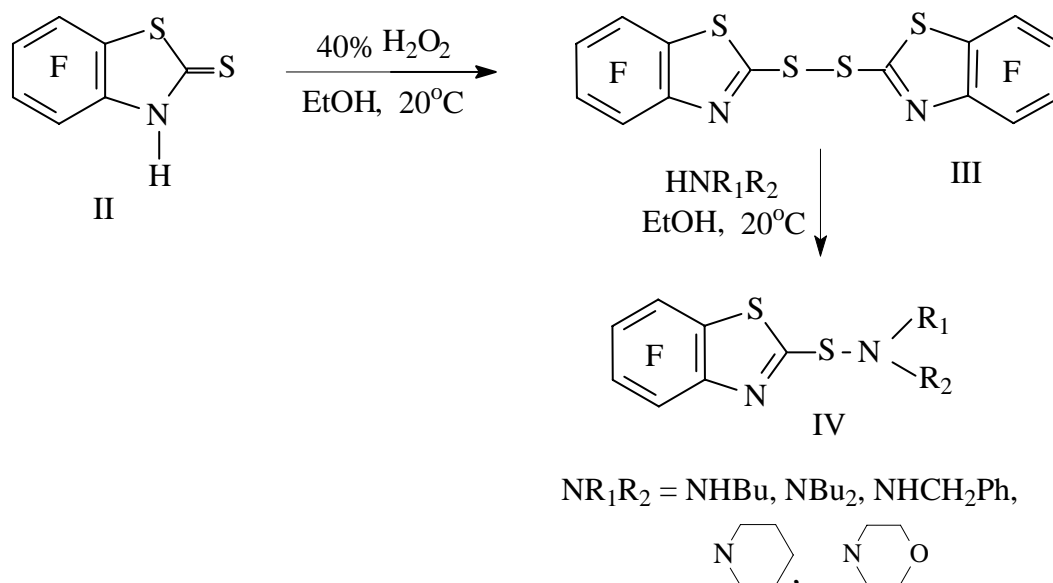
Н. А. Орлова^a, М. А. Шуваева^b, Е. Ф. Колчина^a, В. В. Шелковников^a

^aНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
проспект ак. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия

^bФакультет естественных наук, НГУ,
ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: ona@nioch.nsc.ru

С целью поиска новых фторсодержащих инициаторов полимеризации нами исследованы реакции получения производных полифторированного аналога каптакса (I) - 4,5,6,7-тетрафтор-3Н-бензотиазол-2-тиона (II)¹, содержащих остатки алифатических и циклоалифатических аминов.

Нами показано, что тион II не взаимодействует с пиперидином и морфолином при кипячении в спирте и ДМФА в присутствии поташа. Окислением его водн. H₂O₂ в этаноле с выходом 90% получен ди(4,5,6,7-тетрафторбензотиазол-2-ил)дисульфид (III), который легко реагирует с первичными и вторичными алифатическими аминами, бензиламином, пиперидином и морфолином с образованием сульфениламидов (IV).



В нефторированном ряду соединения типа (IV) образуются из 3Н-бензотиазол-2-тиона (I) и аминов в присутствии сильных окислителей (NaClO, Cl₂, I₂). Нами показано, что дисульфид, полученный окислением тиона (I), не взаимодействует с аминами при кипячении в этаноле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционных проектов СО РАН (№15, №17, №33).

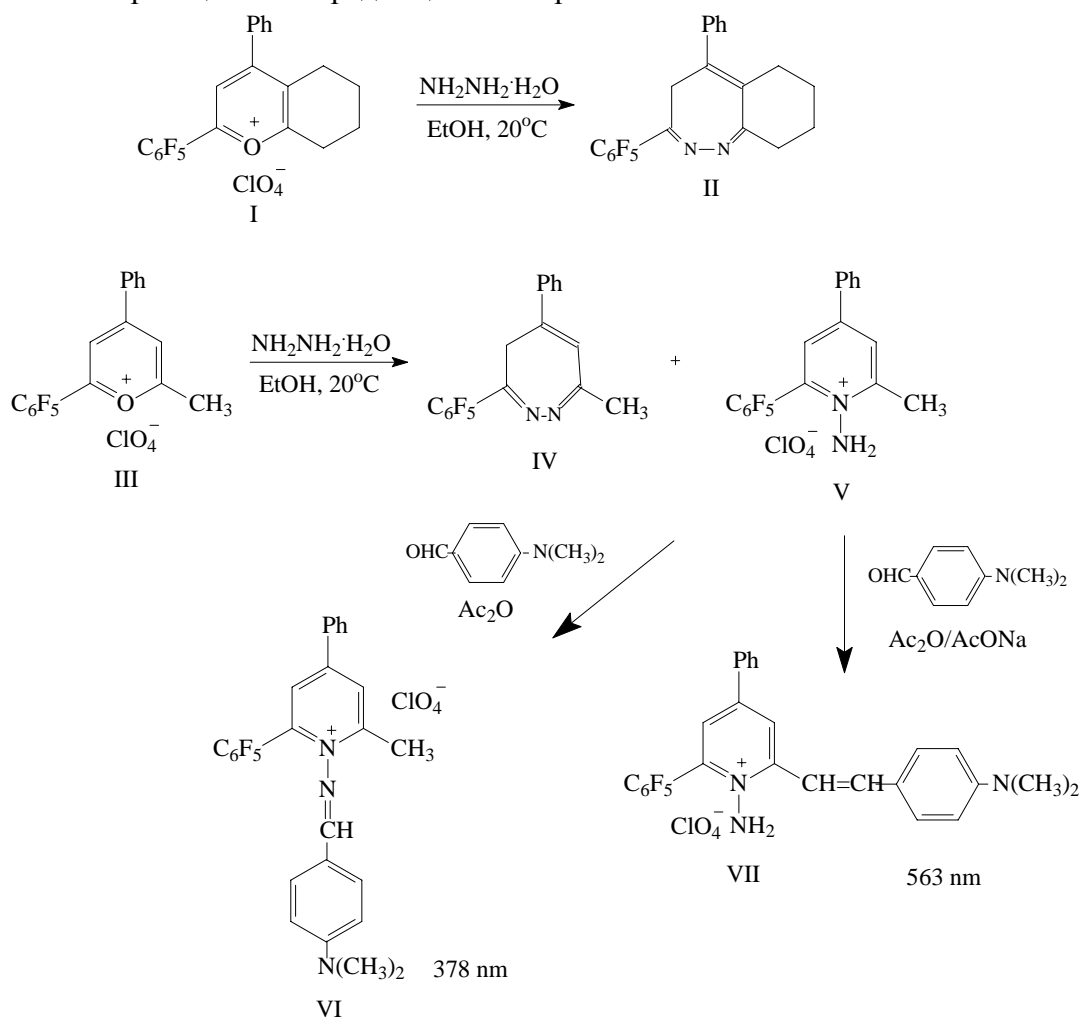
¹ Zhu L. et al. *J.Org.Chem.* 2004, **69**, 7371-7374.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕНТАФТОРФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ С ГИДРАЗИН-ГИДРАТОМ. ПОЛИФТОРПИРИДОЦИАНИНЫ

И. Ю. Каргаполова, Н. А. Орлова, В. В. Шелковников

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
проспект ак.. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: ona@nioch.nsc.ru

Исследовано взаимодействие синтезированных нами пентафторфенил-замещенных солей пирилия, содержащих активную метильную или метиленовую группу, с гидразин-гидратом в этаноле при 20 °С. Показано, что перхлорат тетрагидробензопирилия (I) образует в основном диазепин (II). Соль пирилия (III) в этих условиях наряду с диазепином (IV) дает перхлорат 1-аминопиридиния (V), который был превращен нами в пиридоцианины (VI) и (VII) конденсацией с *n*-диметил-аминобензальдегидом. Показано, что направление конденсации определяется условиями реакции, а именно наличием или отсутствием в реакционной среде ацетата натрия.



P-04

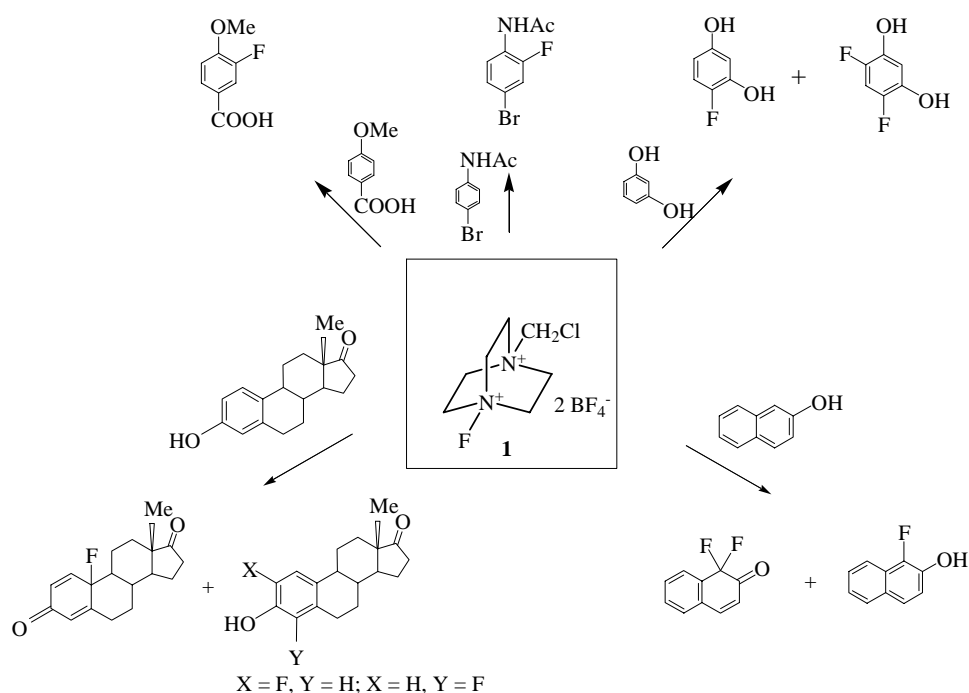
ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАГЕНТОМ F-TEDA-BF₄ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Г. И. Бородкин^{a,b}, П. А. Заикин^{a,b}, В. Г. Шубин^a

^aНовосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия, ^bНовосибирский государственный
университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: zaikin@nioch.nsc.ru

Возрастающий интерес к фторированным ароматическим соединениям, продиктованный их широким применением в качестве лекарств, пестицидов, красителей, жидких кристаллов и полимеров¹, требует развития экологически приемлемых методов фторирования. В последние два десятилетия в качестве источников фтора для мягкого и селективного фторирования органических соединений широко используются NF-реагенты².

Нами установлено, что электрофильное фторирование ароматических аминов, фенолов и их эфиров может быть осуществлено тетрафторборатом 1-фтор-4-хлорметил-1,4-дiazониабикло[2.2.2]октаном (**1**) в твердой фазе. Основные продукты реакций представлены на схеме:



Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹⁹F и хромато-масс-спектрометрии.

В докладе обсуждается механизм реакции и особенности поведения фенолов при электрофильном фторировании.

¹ Kirsch P. *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2004, 203-277.

² Taylor S. D. *et al. Tetrahedron*. 1999, **55**(43), 12431-12477.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ГИДРОДЕФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИФТОРАЦЕТАНИЛИДОВ ДЕЙСТВИЕМ ЦИНК/МЕДНОЙ ПАРЫ В ВОДНОМ АММИАКЕ

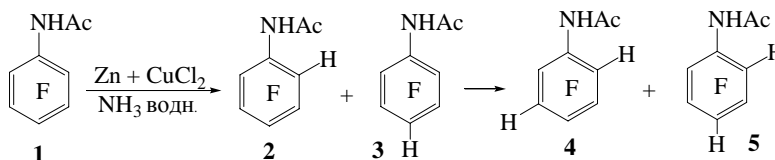
Л. Ю. Гурская^a, Г. А. Селиванова^a, В. Д. Штейнгарц^{a,b}

^aНовосибирский Институт Органической химии им. Н. Н.Ворожцова, СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия,

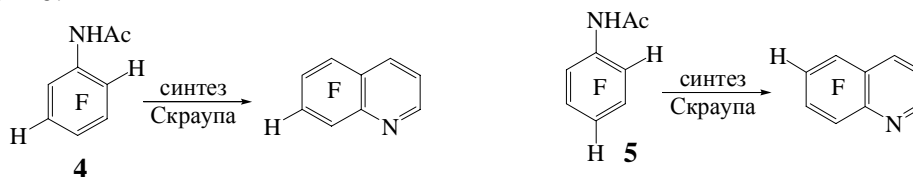
^bНовосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: gurlar@nioch.nsc.ru

Полифторированные ариламины с незамещенным *орто*-положением являются универсальными исходными соединениями для синтеза фторированных бензоазогетероциклов, представляющих большой интерес как базовые структурные фрагменты для создания потенциально биологически активных соединений. Поэтому разработка эффективных подходов к этим соединениям является важной задачей. Наиболее коротким является путь, основанный на селективном *орто*-дефторировании перфторированных ацетанилидов под действием цинка в водном аммиаке¹. Добавки солей ускоряют этот процесс.

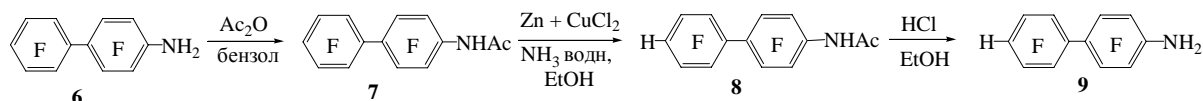
Нами показано, что добавка соли меди увеличивает скорость и глубину гидродефторирования пентафторацетанилида **1** действием цинка в водном аммиаке, позволяя получать изомерные трифторацетанилиды **4** и **5**, являющиеся продуктами гидродефторирования первоначально образующихся тетрафторацетанилидов **2** и **3** соответственно.



Соединения **4** и **5** использованы для синтеза 5,6,8- и 5,7,8-трифторхинолинов соответственно.



Добавка соли меди позволила впервые осуществить гидродефторирование перфтор-4-ацетамидодифенила **7**, что явилось ключевой стадией в синтезе амина **9**.



Таким образом, добавка соли меди позволяет расширить границы применимости восстановительной системы цинк в водном аммиаке для синтеза труднодоступных частично фторированных ариламинов, в частности новых полифторированных *орто*-незамещенных анилинов.

¹ Laev S.S. et al. *J. Fluorine Chem.* 2001, **110**, 43-46.

P-06

СИНТЕЗ 5,7,8-ТРИФТОРХИНОЛИН-6-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ХИНОЛИНОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Л. Ю. Гурская^a, С. С. Лаев^a, Г. А. Селиванова^a, В. Д. Штейнгарц^{a,b}

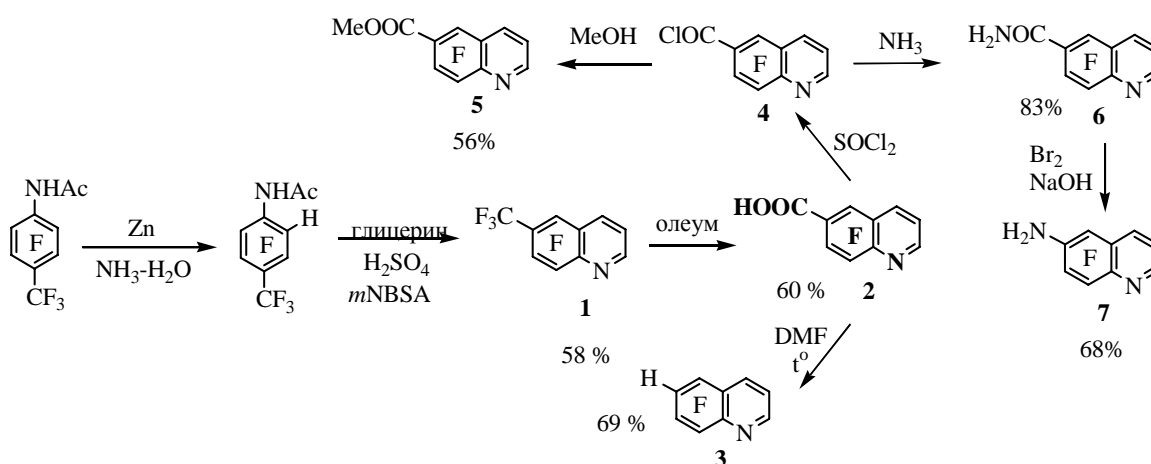
^aНовосибирский Институт Органической химии им. Н. Н. Ворожцова, СО РАН,
пр. ак. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: gurlar@nioch.nsc.ru

Полифторированные по бензольному кольцу бензоазогетероциклы относятся к потенциально биологически активным соединениям. Общим подходом к их синтезу являются реакции гетероциклизации полифторированных ариламинов с незамещенным *орто*-положением или продуктов модификаций последних по этому положению, расширяющих возможности формирования азогетероцикла.

Вовлечение 2,3,5-трифтор-4-трифторметилацетанилида, приготовленного селективным гидродефторированием его полностью фторированного по бензольному кольцу предшественника, в реакцию Скраупа позволило получить 6-трифторметил-5,7,8-трифторхинолин **1**, являющийся универсальным исходным соединением для синтеза 6-замещенных 5,7,8-трифторхинолинов. Так, гидролиз CF₃-группы хинолина **1** под действием олеума приводит к 5,7,8-трифторхинолин-6-карбоновой кислоте **2**, декарбосилированию которой при нагревании в ДМФ дает 5,7,8-трифторхинолин **3**.

Из кислоты **2** получен хлорангидрид **4**, взаимодействие которого с метанолом дает метиловый эфир, а с аммиаком - амид 5,7,8-трифтор-хинолин-6-карбоновой кислоты **5,6**. Вовлечение последнего в перегруппировку Гофмана приводит к образованию 6-амино-5,7,8-трифторхинолина **7**.



Таким образом, реализованы превращения, обеспечивающие доступ к базовому набору исходных соединений для синтеза 6-функционализированных фторированных по бензольному кольцу хинолинов.

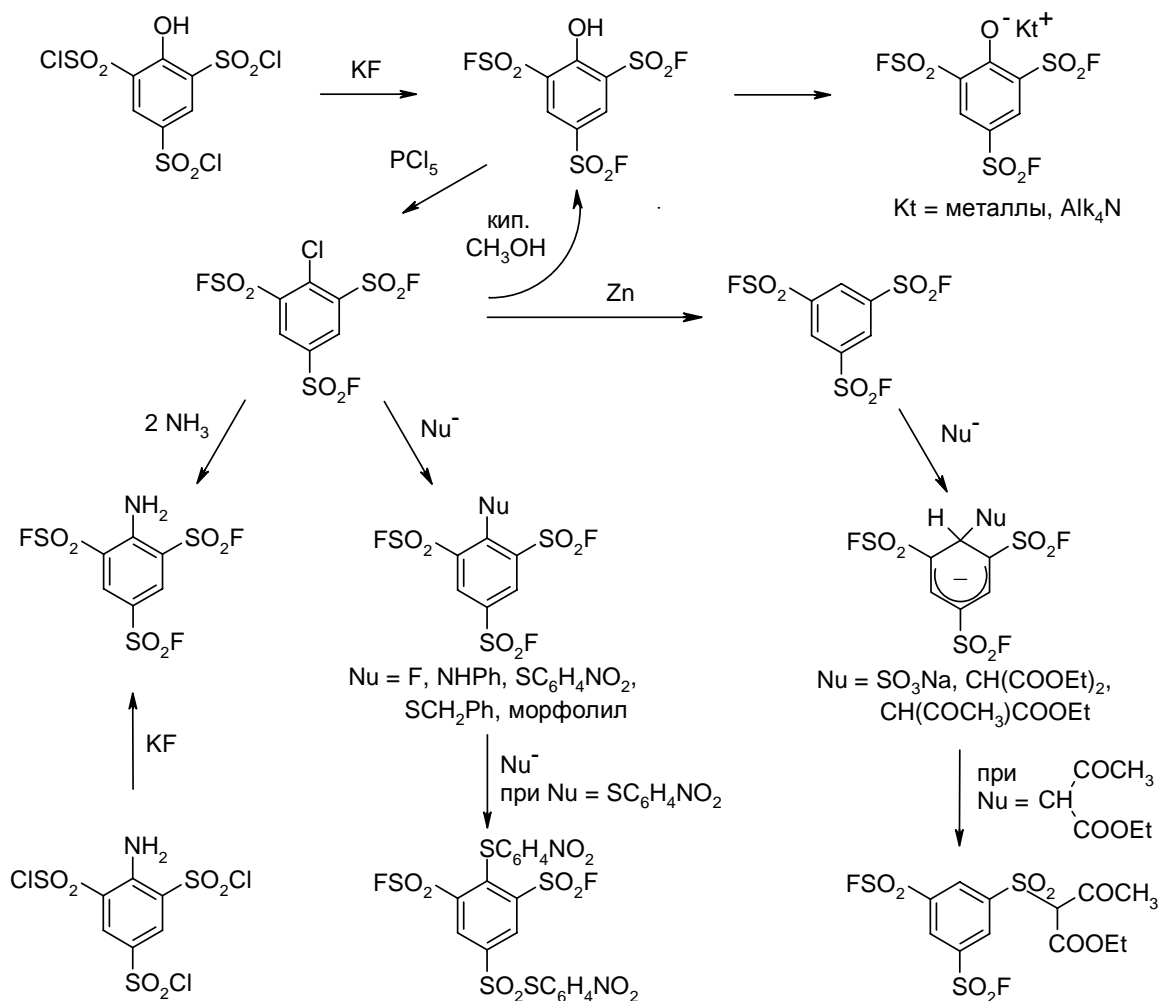
1,3,5-ТРИС(ФТОРСУЛЬФОНИЛ)БЕНЗОЛ, ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ И ИХ СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

В. Н. Бойко, А. А. Филатов, О. Н. Камошенкова, Ю. Л. Ягупольский

Институт органической химии НАН Украины
ул. Мурманская, 5, 02094, Киев, Украина
E-mail: fluor@bpci.kiev.ua

Разработаны простые и эффективные методы синтеза 2,4,6-трис(фторсульфонил)-фенола², -анилина, -хлорбензола и 1,3,5-трис(фторсульфонил)бензола и изучены их некоторые селективные реакции с нуклеофильными агентами.

Исследованы кислотность 2,4,6-трис(фторсульфонил)фенола и электропроводность его солей. Литиевая соль предложена как солевой компонент электролитов для химических источников тока.



² Бойко В.Н. *et al.* Патент Украины №72649 (2005)

P-08

НОВЫЕ ТРИФТОРМЕТИЛТИО-, СУЛЬФОКСИ- И УЛЬФОНИЛИМИНОПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛЕНА

Л. В. Соколенко, И. И. Малетина, Л. М. Ягупольский

*Институт органической химии НАН Украины,
ул. Мурманская, 5, 02094 Киев, Украина;
E-mail: yagupolskii@bpci.kiev.ua*

Нами разработан новый метод синтеза трифторметилвинилсульфоксида (**5**), исходя из 2-меркаптоэтанола (**1**) (схема 1), и изучены реакции присоединения N-, O- и S-нуклеофилов к двойной связи (схема 2):

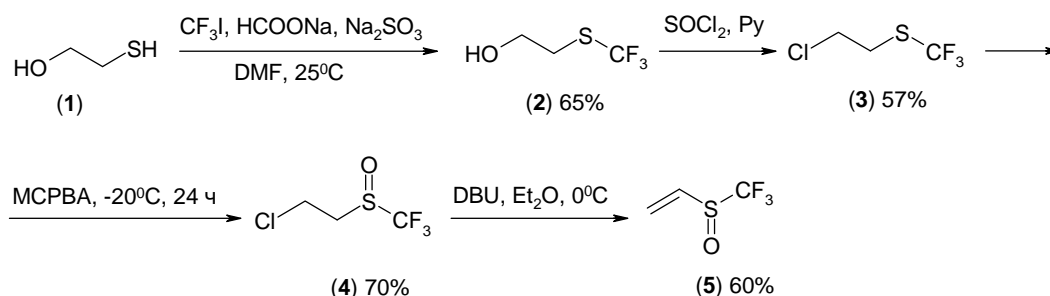


Схема 1

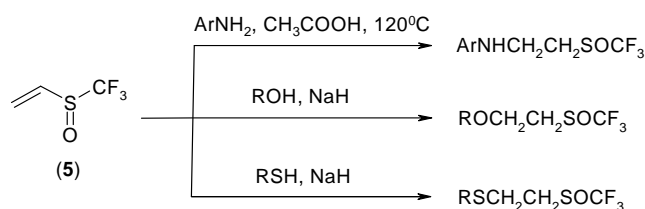


Схема 2

Получены также производные трифторметилвинилсульфоксида (**5**) с трифторметилсульфонилиминогруппой у атома серы (схема 3):

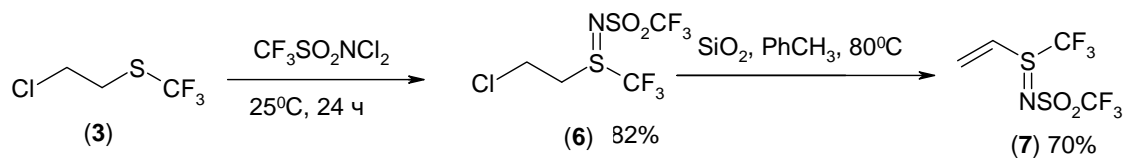


Схема 3

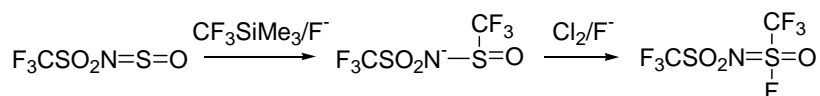
СИНТЕЗ НОВЫХ СУПЕРКИСЛОТ – N-ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

**Р. Ю. Гарляускайте^a, А. В. Бездудный^a, К. Мишо^b, М. Арман^b,
Ю. Л. Ягупольский^a, Л. М. Ягупольский^a**

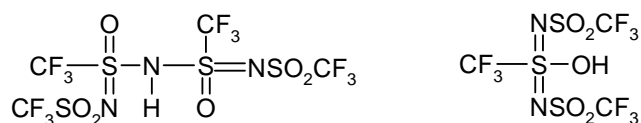
^aИнститут органической химии НАН Украины, Мурманская 5, 02094, Киев, Украина
^bИнтернациональная лаборатория электродных материалов CNRS 2289, Монреальский
Университет, С.Р.6128, Монреаль QC H3C 3J7 Канада
E-mail: roma@bpci.kiev.ua

Привлекательные физические и химические свойства трифторметансульфокислоты (Tf-OH) и ее производных ведут к широкому спектру новых соединений и применений во многих областях химии. Сравнительно недавно особый интерес вызывают бис(перфторалкилсульфонил) имидазы как катализаторы в роли кислот Льюиса, фторированные реагенты для ароматических соединений, электролиты для литиевых батарей и аккумуляторов, синтеза биологически активных соединений.

В продолжении наших исследований в области органических супер кислот мы разработали новый интересный и удобный метод синтеза сульфоксимидазил фторидов¹, которые являются синтонами для введения сильных электроноакцепторных в молекулы.



Мы разработали методы получения солей имидазов, содержащие такие перфторсульфоксимидазильные группы. Получены новые суперкислоты и представлены их некоторые свойства представлены.



¹Romute Yu. et al. *J.Chem.Soc., Perkin Trans. I*, 2002, 1887-1889.

P-10

1-АРИЛОКСИ-1,2-ДИФТОР-2-ХЛОРЕТЕНЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ

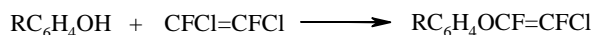
А. И. Мушта, М. М. Кремлев

*Институт органической химии Национальной Академии Наук Украины
 Мурманская 5, 02094, Киев, Украина. E-mail: mushta@ukr.net*

Нами разработан удобный метод получения 1-арилокси-1,2-дифтор-2-хлорэтен (1 **a-h**) взаимодействием замещенных фенола с 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтен в присутствии гидроксида калия в N,N-диметилформамиде или N,N-диметилацетамиде при 80 °С и показано, что атом хлора в этих соединениях способен замещаться литием при действии бутиллития.

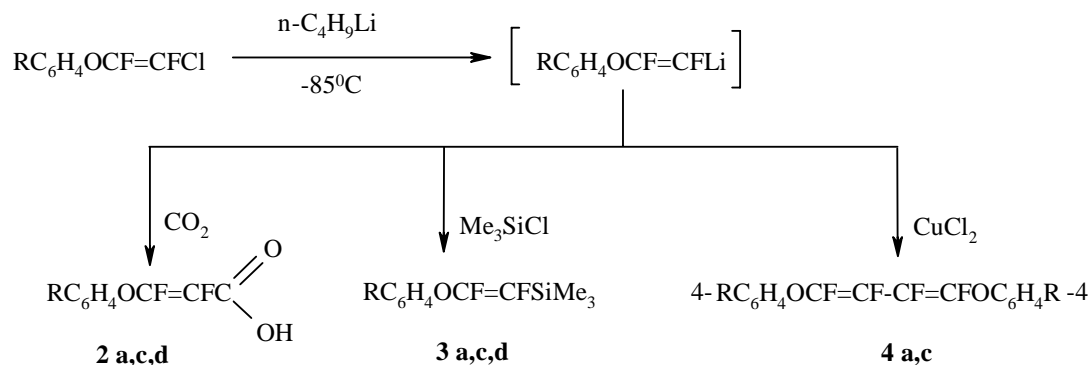
Взаимодействие полученных литиевых производных с диоксидом углерода или триметилхлорсиланом приводит к образованию соответствующих карбоновых кислот (2 **a,c,d**) или замещенных триметилсилана (3 **a,c,d**). Димеризацией литиевых производных арилоксидифторхлорэтен (1 **a,c**) в присутствии хлорида меди (II) получены 1,4-ди(арилокси)перфтор-1,3-бутадиенов (4 **a,c**).

(1-Фенилокси-1,2-дифторэтил)триметилсилан (3 **a**) вступает в реакцию с замещенными бензальдегида в присутствии фторид иона, образуя соответствующие фениловые эфиры α-фторкоричных кислот (5 **a,b**), гидролизом которых получены сами α-фторкоричные кислоты (6 **a,b**). Таким образом, нами разработан удобный метод получения, ранее малодоступных α-фторкоричных кислот, которые могут быть использованы как синтоны для получения биологически активных соединений.

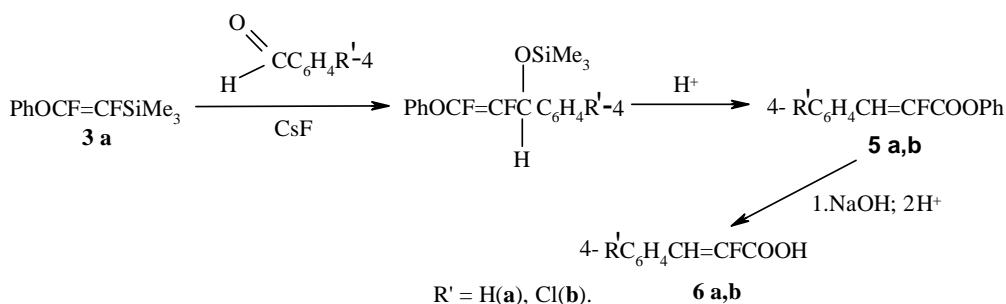


1a-h

R=H (**a**), 3-CH₃ (**b**), 4-CH₃ (**c**), 4-OCH₃ (**d**), 3-NHCOCH₃ (**e**), 4-Br (**f**), 3-F (**g**), 4-F (**h**).



R=H (**a**), 4-CH₃ (**c**), 4-OCH₃ (**d**).

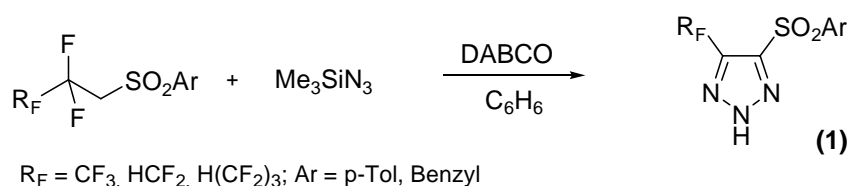


СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4(5)-ПОЛИФТОРАЛКИЛ- 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

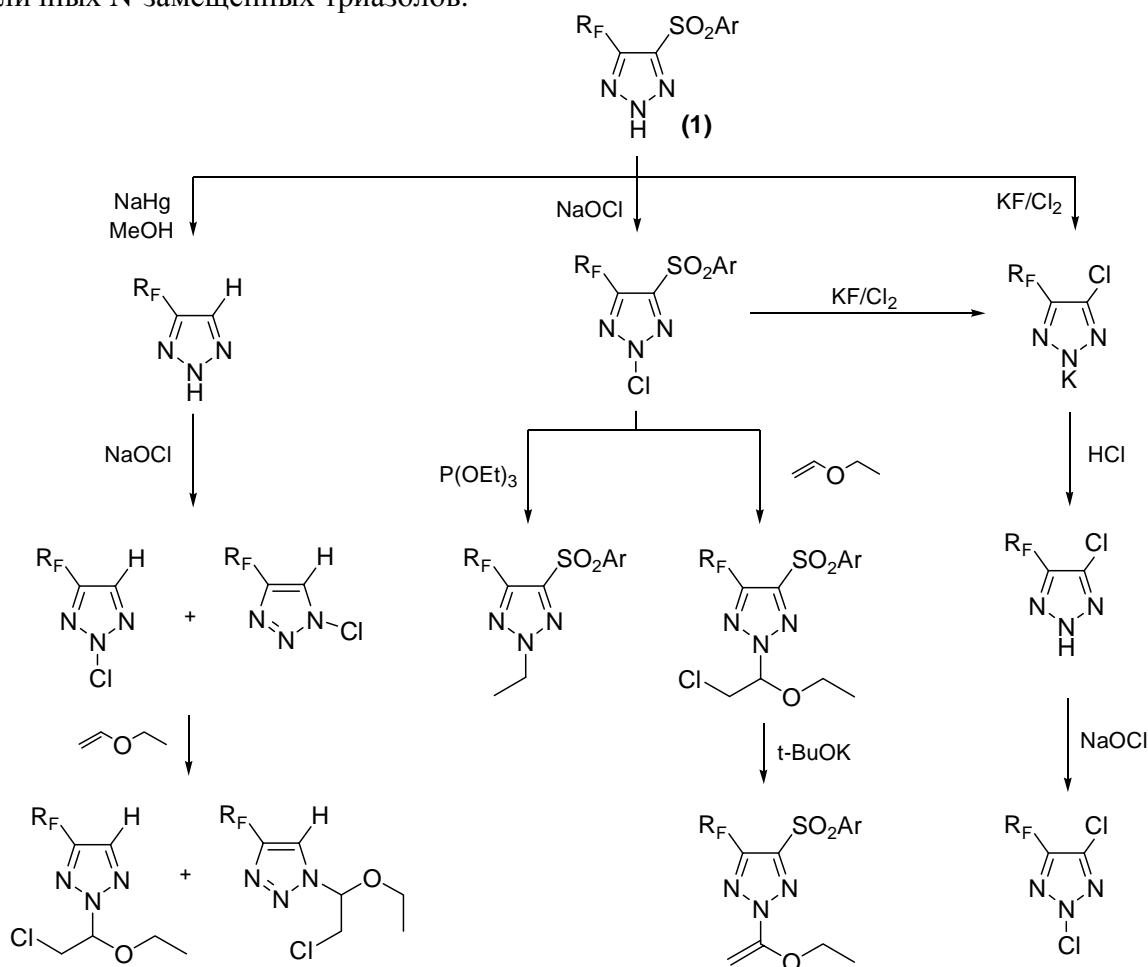
Ю. П. Бандера, А. С. Канищев, В. М. Тимошенко, Ю. Г. Шермолович

*Институт органической химии НАН Украины, Мурманская 5, 02094, Киев, Украина
E-mail: sherm@bpci.kiev.ua*

Производные 1,2,3-триазолов, благодаря широкому спектру их биологической активности, привлекают к себе значительное внимание. Нами был разработан удобный метод получения фторалкилзамещенных 1,2,3-триазолов **1**, основанный на реакции 1,1-дигидрополифторалкилсульфонов с триметилсилилазидом в присутствии третичных аминов¹.



N-Хлоропроизводные соединений **1** оказались хорошими реагентами для синтеза различных N-замещенных триазолов.



¹ Тимошенко В.М. *et al. ХГС*, 2001, **4**, 518–524.

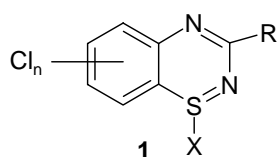
P-12

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-БЕНЗОТИАДИАЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОРФОЛИНОТРИФТОРСУЛЬFUРАНА

Ю. Г. Шермолович, В. Е. Пашинник, Н. Р. Колесник, Н. В. Брюховецкая

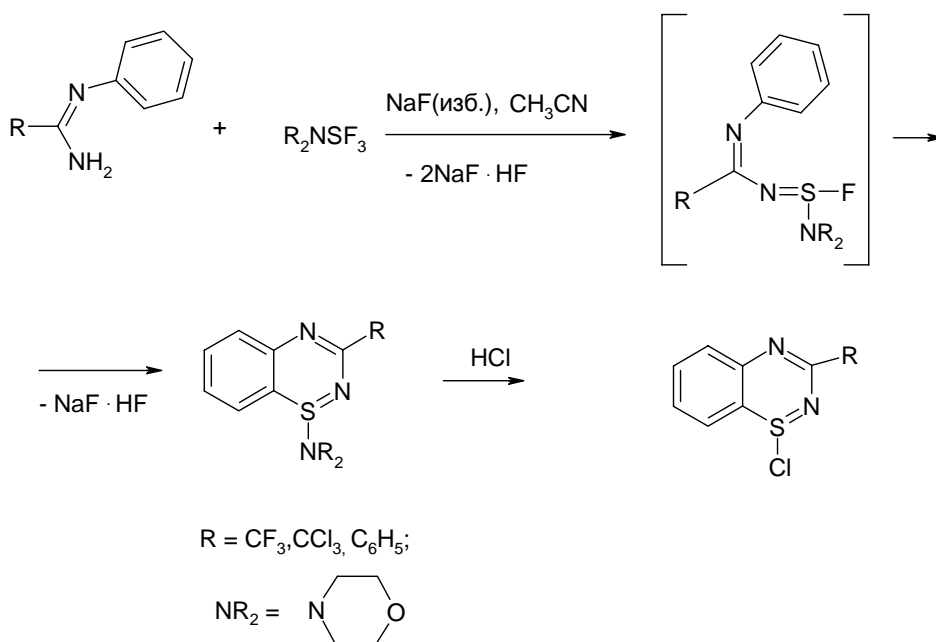
*Институт органической химии Национальной Академии наук Украины,
ул. Мурманская, 5, Киев-94, 02660, Украина
E-mail: bryukhovetska@hotmail.com*

Производные 1,2,4-бензотиадиазинов (1), содержащие кратную эндоциклическую связь S=N, проявляют высокую биологическую активность, являясь эффективными регуляторами роста растений и фунгицидами.



1, R = CCl₃, C₆H₅; X = Cl, NR'R''; n = 1-4

Мы предложили новый метод синтеза соединений этого типа реакцией N-фениламидинов с морфолинотрифторсульфураном¹. Этот метод позволяет получать производные 1,2,4-бензотиадиазин, которые не содержат атомов хлора в бензольном кольце в отличие от известных ранее методов. Взаимодействие 1-морфолино-3-трифторметил-1,2,4-бензотиадиазина с сухим хлористым водородом приводит к образованию 1-хлор-3-трифторметил-1,2,4-бензотиадиазина, который используется для синтеза новых 1-аминопроизводных 1,2,4-бензотиадиазин.



¹ Колесник Н. П. *et al.* Укр. хим. журн. 2002, **11**, 44-47.

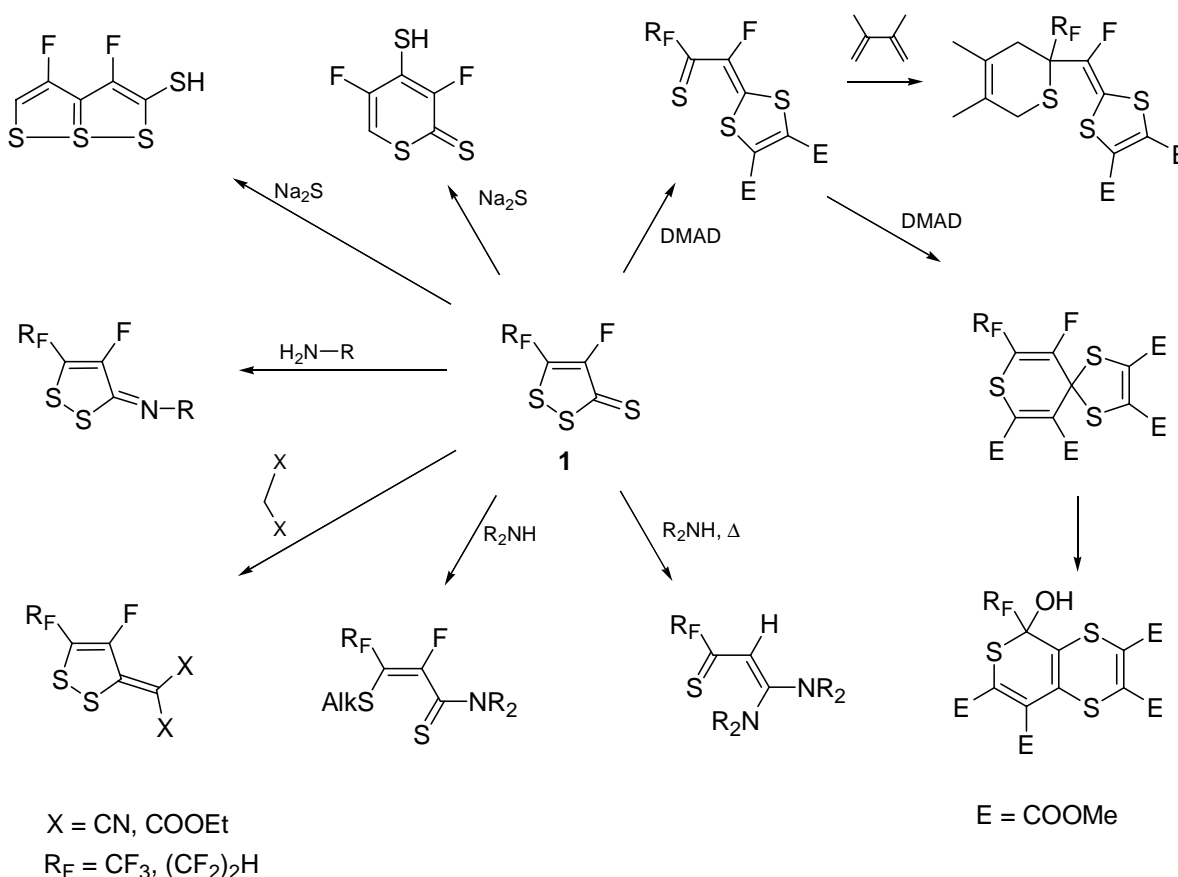
P-14

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ 3H-1,2-ДИТИОЛ-3-ТИОНЫ: СИНТЕЗЫ ФТОРСЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. Н. Фесун, В. М. Тимошенко, Ю. Г. Шермолович

*«Институт органической химии НАН Украины, Мурманская 5, Киев-94, Украина
E-mail:igor@bpci.kiev.ua*

Интерес к 3H-1,2-дителиол-3-тионам вызван широким спектром биологической активности, которую они проявляют, а также использованием их в химии материалов. Применяются они и в качестве удобных исходных для синтезов новых серо-содержащих соединений. Наличие в молекуле 1,2-дителиол-3-тионов **1** атома фтора и полифторалкильного заместителя предоставляет возможность получения фторсодержащих сераорганических соединений как гетероциклического, так и ациклического ряда, что было показано нами на примере реакций восстановления, циклоприсоединения и раскрытия цикла 4-фтор-5-полифторалкил-3H-1,2-дителиол-3-тионов **1**^{1,2}.



¹ Timoshenko V.M. et al. *Tetrahedron Lett.* 2002, **43**(33), 5809-5812.

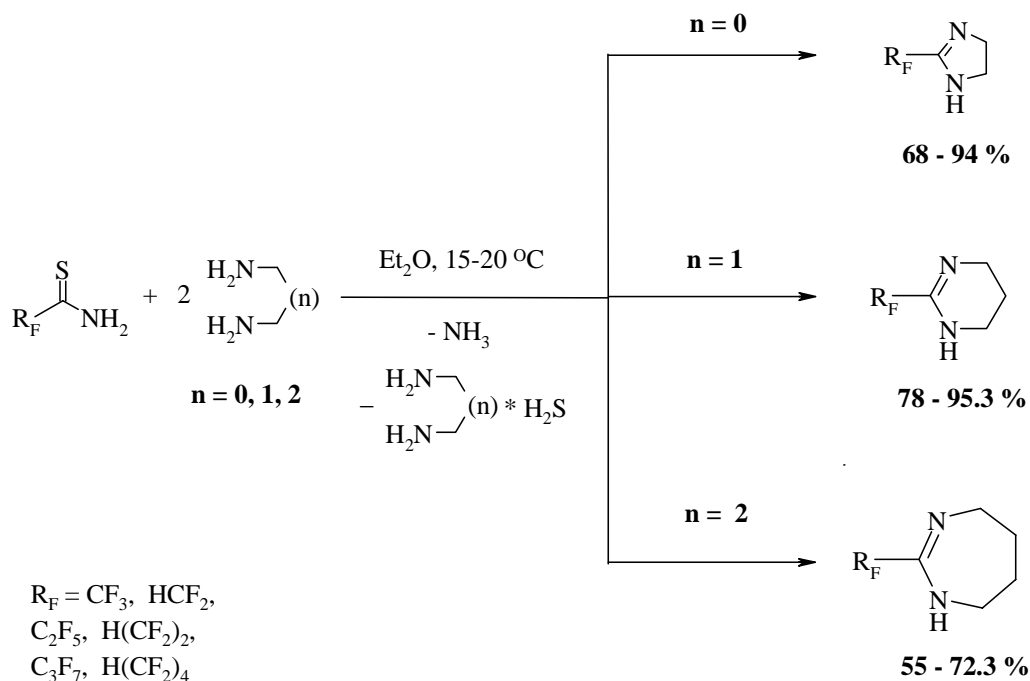
² Timoshenko V.M. et al. *Eur. J. Org. Chem.* 2003, **13**, 2471-2474.

НОВЫЕ СИНТЕЗЫ 2-ПОЛИФТОРАЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ ИМИДАЗОЛИНОВ, 1,4,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНОВ И 4,5,6,7- ТЕТРАГИДРО-1H-1,3-ДИАЗЕПИНОВ

А. В. Рудниченко, В. М. Тимошенко, Е. И. Каминская, Ю. Г. Шермолович

*Институт органической химии Национальной академии наук Украины,
ул. Мурманская, 5, 02094 Киев-94, Украина
E-mail: alexr@bpci.kiev.ua*

Представлен новый удобный метод синтеза 2-полифторалкилзамещённых имидазолинов¹, 1,4,5,6-тетрагидропиримидинов и 4,5,6,7-тетрагидро-1H-1,3-дiazепинов реакцией амидов полифторалкантионкарбоновых кислот с алифатическими диаминами. В отличие от известных методов, описанных в литературе, новый метод исключает использование токсичных соединений (трифторацетонитрила или тетрафторэтилена) и низких или высоких температур.



¹ Рудниченко А.В. *et al.* Журн. орг. и фарм. химии. 2006, в печати.

P-16

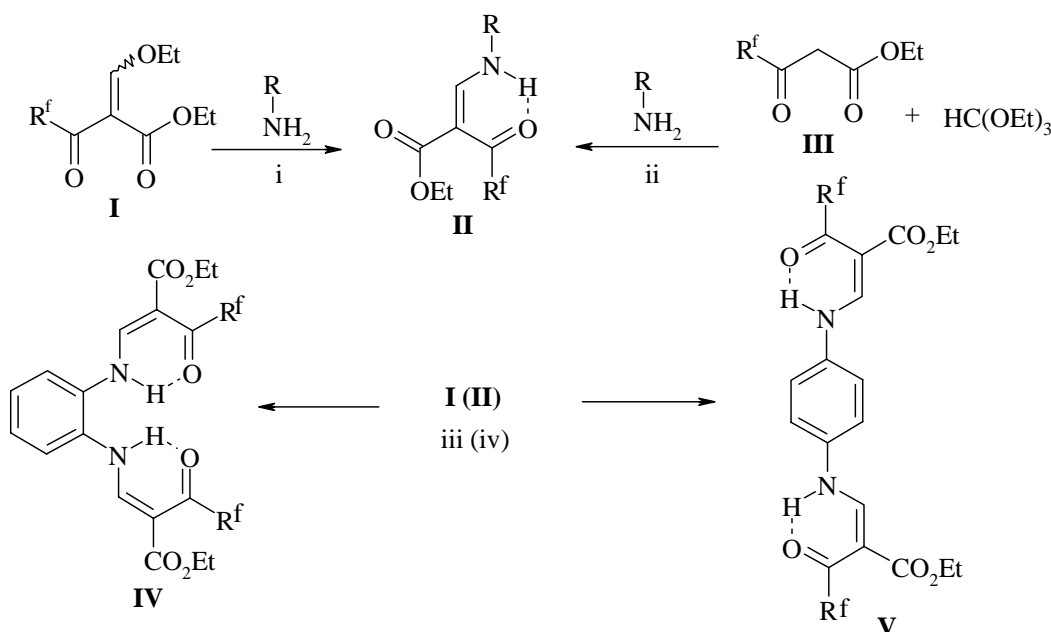
СИНТЕЗ ЭТИЛ-2-АРИЛАМИНОМЕТИЛИДЕН-3-ОКСО-3-ПОЛИФТОРАЛКИЛПРОПИОНАТОВ

М. В. Прядина, Я. В. Бургарт, В. И. Салутин

*Институт органического синтеза УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: saloutin@ios.uran.ru*

Этил-3-оксо-3-полифторалкил-2-этоксиметилиденпропионаты **I** реагируют с эквимольным количеством ариламина (анилин, *n*-анизидин, *n*-толуидин, бензиламин) или арилдиамина (*o*-фенилендиамин, *n*-фенилендиамин) по этоксиметилиденовому заместителю, образуя этил-2-ариламинометилиден-3-оксо-3-фторалкилпропионаты **II**. Соединения **II** могут быть получены также трехкомпонентной реакцией 3-оксоэфира **III**, триэтилортоформиата и моноамина. Эфиры **II** по данным ЯМР спектроскопии в растворе присутствуют в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров, в то время как по данным РСА в кристаллах они существуют в виде *E*-изомера, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью с участием аминогруппы и полифторацильного фрагмента.

Эфиры **I** в реакциях с *o*-фенилендиамином и *n*-фенилендиамином в соотношении 2 : 1 образуют фенилен-*N,N'*-бис-(этил-3-амино-2-фторацилпроп-2-еноаты) **IV** и **V**. Для получения бис-продуктов **IV** и **V** может быть использована также реакция пропионатов **II**, имеющих свободную аминогруппу, с эфирами **I**.



$R^f = HCF_2, CF_3, H(CF_2)_2, C_3F_7$; $R = Ph, 4-Me-C_6H_4, 4-MeO-C_6H_4, Ph-CH_2, 2-NH_2-C_6H_4, 4-NH_2-C_6H_4$;
i: C_6H_6 (Et_2O), 20 °C; ii: EtOH, T^{boil} ; iii: EtO, 20 °C; iv: EtOH, T^{boil}

Полученные пропионаты **II**, **IV**, **V** могут быть использованы в качестве полифункциональных блоков в синтезе новых соединений или в качестве лигандов для комплексообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32384).

ОКИСИ ТЕРМИНАЛЬНЫХ И ИНТЕРНАЛЬНЫХ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ N,S-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Л. В. Салоутина, А. Я. Запевалов, М. И. Кодесс, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин

*Институт органического синтеза им И. Я. Постовского Уральского отделения РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: saloutin@ios.uran.ru*

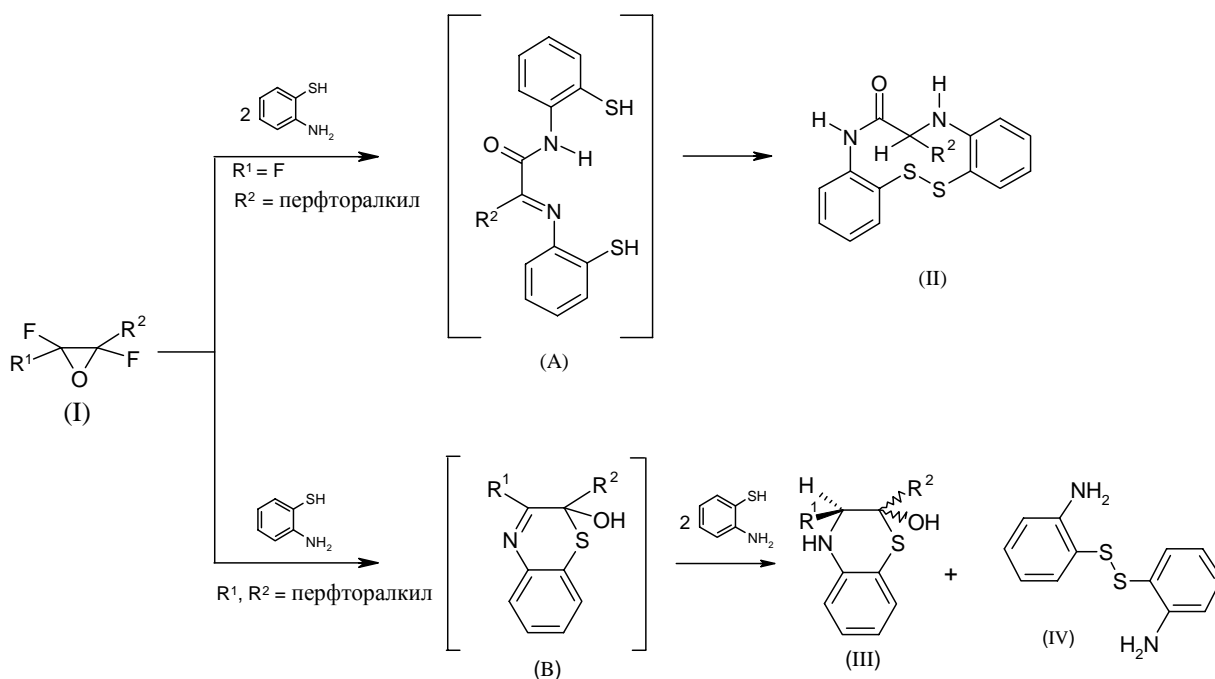
Установлено, что при взаимодействии окисей терминальных и интернальных перфторолефинов (I) с 2-аминотиофенолом (АТФ) образуются неожиданные продукты, 1,5-диаза-7,8-дитиа-3-перфторалкил-1,6(1,2)-добензолациклоокта-4-оны (II) и 2,3-бис(перфторалкил)-3,4-дигидро-2H-бензотиазин-2-олы (III) (преимущественно в анти-форме), соответственно.

Образование гетероцикла (II) происходит, очевидно, в результате присоединения двух молекул АТФ к окиси (I) по NH₂ группе нуклеофила с последующим восстановлением связи C=N и окислением SH групп в интермедиате (A).

В случае интернальных окисанов реакция также начинается с атаки группы NH₂ нуклеофила по одному из эпоксидных атомов углерода с последующим раскрытием цикла и образованием интермедиата (B), который под действием АТФ восстанавливается до бензотиазина (III); при этом сам АТФ окисляется, давая 2,2'-диаминодифенилдисульфид (IV).

Обсуждается влияние природы растворителя на направление изучаемых реакций.

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C, ИК спектроскопии, масс спектрометрии, элементного анализа и РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной Программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № НШ-9178.2006.3).

P-18

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ N,O-ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЕЙ ИНТЕРНАЛЬНЫХ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ

Л. В. Салоутина, А. Я. Запевалов, М. И. Кодесс, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин

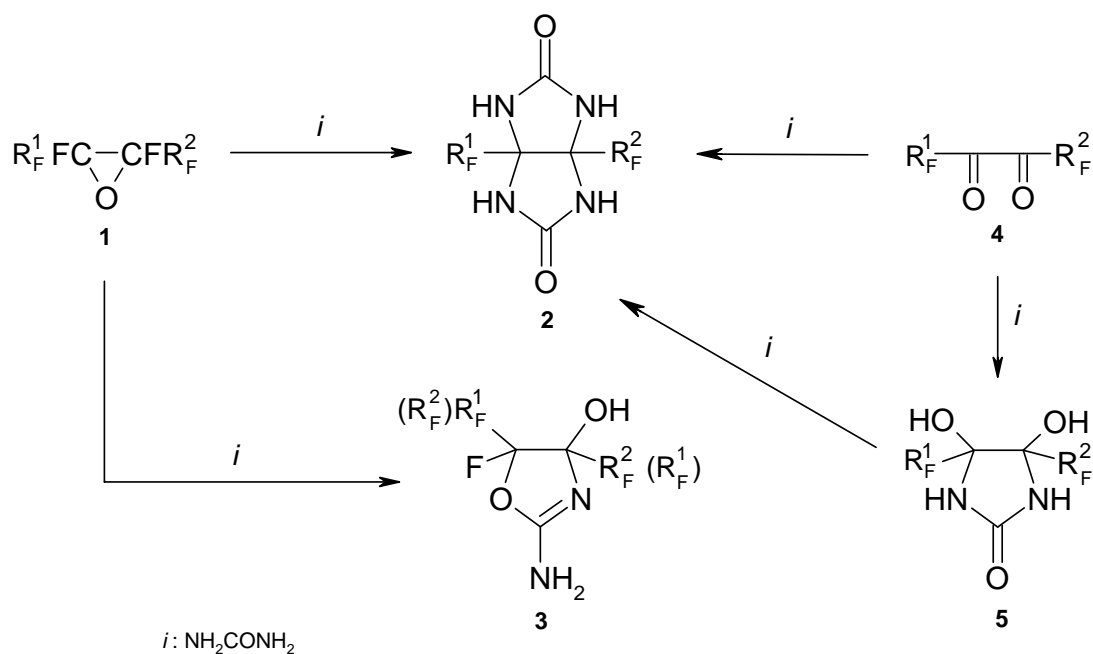
Институт органического синтеза им И. Я. Постовского Уральского отделения РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: @ios.uran.ru

Показано, что окиси интернальных *транс*-, *цис*-перфторолефинов **1** взаимодействуют с мочевиной в среде полярного апротонного растворителя с образованием нового типа гликольурилов – 2,4,6,8-тетрааза-1,5-бис(перфторалкил)бицикло[3.3.0]октан-3,7-дионов **2**.

При изменении условий взаимодействия оксиранов **1** с мочевиной образуются неожиданные гетероциклические продукты, 2-амино-4-гидрокси-4,5-бис(перфторалкил)оксазолины **3** (преимущественно в *транс* форме). Несимметричные перфтор-2,3-эпоксиды **1** дают смеси региоизомерных гетероциклов **3**, которые могут быть разделены кристаллизацией.

Альтернативный путь к гликольурилам, полученным первым методом, – реакция мочевины с 1,2-дикетонами **4** либо 4,5-дигидрокси-4,5-ди(перфторалкил)имидазолидин-2-онами **5**.

Синтезированные гетероциклы представляют интерес как биологически активные вещества.



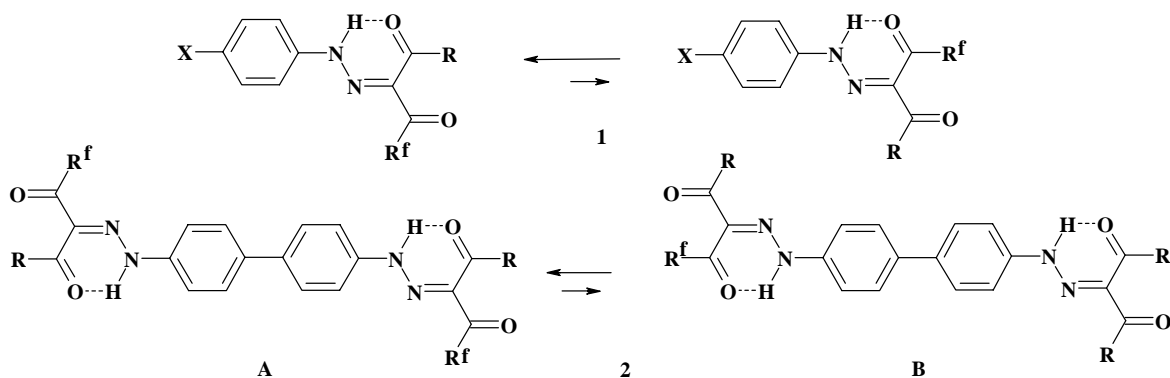
Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной Программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект № НШ-9178.2006.3).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 2-АРИЛГИДРАЗОНОВ 1,2,3-ТРИКЕТОНОВ И ИХ БИС-ПРОИЗВОДНЫХ

О. Г. Худина, Я. В. Бургарт, Е. В. Щегольков,
 И. В. Щур, М. И. Кодесс, В. И. Салютин

Институт органического синтеза УрО РАН,
 ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
 E-mail: salutin@ios.uran.ru

Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА изучено изомерное строение фторалкилсодержащих 2-арилгидразонов 1,2,3-трикетонров 1 и их бис-производных 2. На основании этих данных мы сделали вывод о преимущественном существовании соединений 1, 2 в кристаллах и в растворах CDCl_3 и $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ в виде изомера (А) со связанной ВВС карбонильной группой при нефторированном заместителе.



$\text{R}^f = \text{HCF}_2, \text{CF}_3, \text{H}(\text{CF}_2)_2, \text{C}_3\text{F}_7, \text{H}(\text{CF}_2)_4, \text{C}_4\text{F}_9$; $\text{R} = \text{Me, Ph, Bu, CF}_3$; $\text{X} = \text{H, Me, OMe}$

Для трифторметилзамещенных 2-арилгидразонов 1,2,3-трикетонров 1 и их бис-производных 2 найдены существенные отличия в значениях КССВ и химических сдвигов ядер фтора в спектрах ЯМР ^{19}F и ^{13}C .

$\text{CF}_3\text{-C=O}$	$^1J_{\text{C-F}}$, Гц	$^2J_{\text{C-F}}$, Гц	$^4J_{\text{C-F}}$, Гц	δ_{F} , м.д.
свободная	292 (CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)	31-34 (CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)	1 (CDCl_3)	91-92 (CDCl_3) 93-94 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)
связанная ВВС	287 (CDCl_3)	40 (CDCl_3)	1 (CDCl_3)	87-88 (CDCl_3) 89-90 ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32384а), программы государственной поддержки Ведущих научных школ (грант № 9178.2006.3).

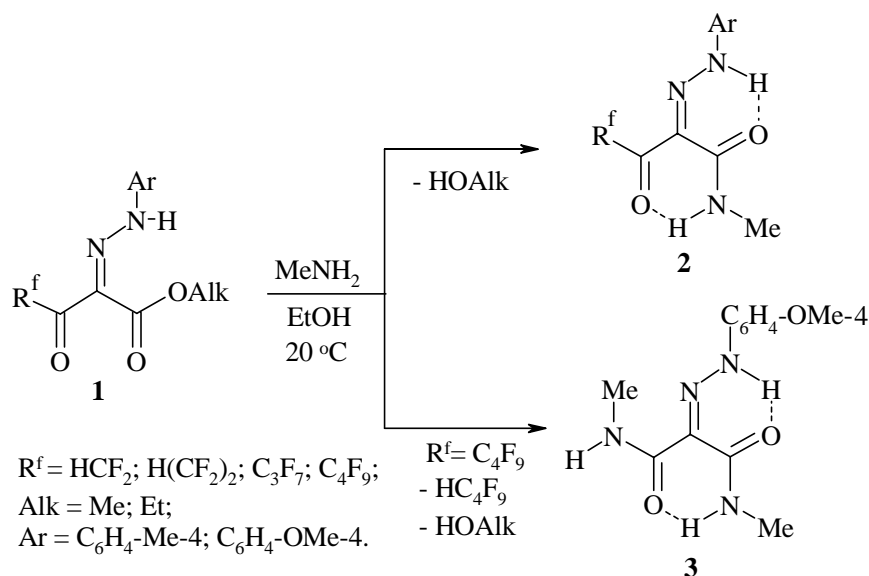
P-20

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 2-АРИЛГИДРАЗОНО-3-ОКСОЭФИРОВ С МЕТИЛАМИНОМ

Е. В. Щегольков, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

*Институт органического синтеза УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: szheka@inbox.ru*

При изучении взаимодействия фторалкилсодержащих 2-арилгидразоно-3-оксоэфиров **1** с метиламином в этаноле при комнатной температуре обнаружено, что в этих реакциях основным процессом является конденсация по сложноэфирному фрагменту с образованием амидов **2**. Однако в случае эфира **1**, имеющего «длинный» наонафторбутильный заместитель, этот процесс не является единственным, поскольку он сопровождается присоединением амина по карбонилу при фторированном заместителе с последующим элиминированием фторалкана в результате галоформного расщепления, в результате чего был получен диамид **3**. Это обусловлено тем, что для соединений, имеющих «длинные» полифторированные заместители, характерно галоформное расщепление из-за образования более стабильных уходящих карбанионов. Структура продуктов **2**, **3** подтверждена методами элементного анализа, ЯМР ^1H , ^{19}F , ИК-спектроскопии.



Полученные амиды **2**, **3** могут быть использованы для получения металлокомплексных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32384).

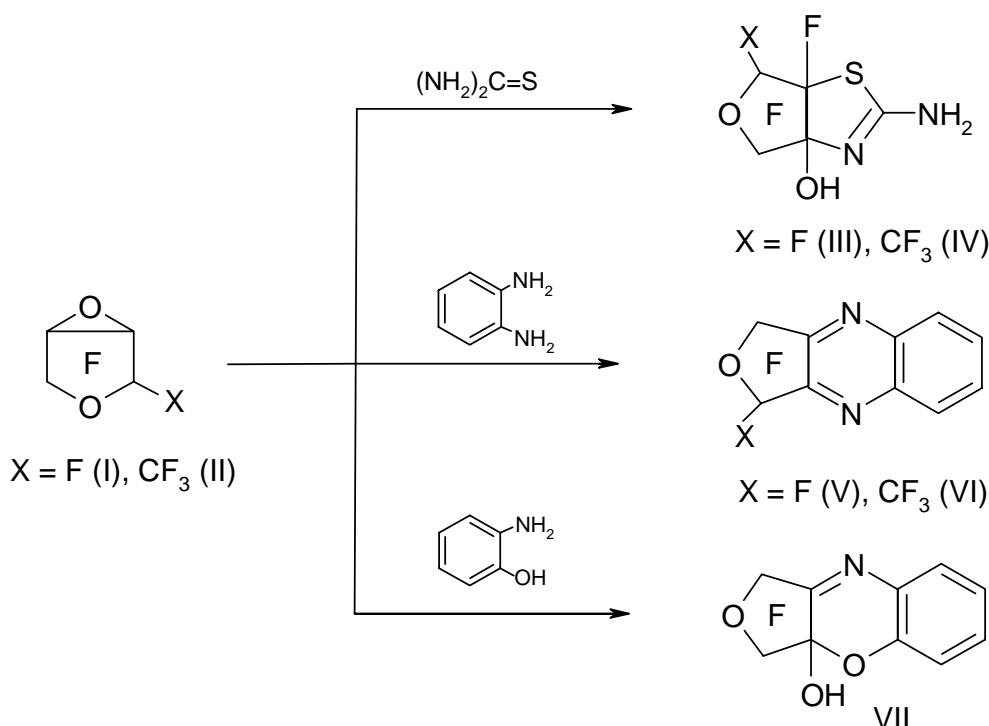
ПЕРФТОРЭПОКСИОКСОЛАНЫ В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Т. И. Филякова, А. Я. Запевалов, М. И. Кодесс, В. И. Салоутин.

*Институт органического синтеза Уральского отделения РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: fc403@ios.uran.ru*

Продолжая изучение реакционной способности окисей перфторолефинов, мы осуществили взаимодействие перфтор-3,4-эпоксидоксолана (I) и 2-трифторметилпентафтор-3,4-эпоксидоксолана (II) с бифункциональными нуклеофильными реагентами. Эпоксидоксоланы (I,II) содержащие в молекуле одновременно оксирановый и оксолановый циклы, получены нами из соответствующих перфтороксолонов методом гипогалогенитного эпоксидирования³, их реакционная способность не изучена.

Показано, что соединения (I,II) легко реагируют с нуклеофильными реагентами с раскрытием эпоксидного цикла. При взаимодействии с тиомочевинной, о-фенилендиамином и 2-аминофенолом получены новые фторсодержащие конденсированные гетероциклические соединения: перфтортетрагидрофуру- и 2-трифторметилтрифтортетрагидрофуру-[3,4-d](2-амино-4-гидрокси-5-фтор-1,3-тиазолины) (III,IV), перфтортетрагидрофуру- и 2-трифторметилтрифтортетрагидрофуру-[3,4-b]хиноксаины (V,VI) и перфтортетрагидрофуру[3,4-b](2H-1,4-бензоксаинол-3a) (VII).



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методами ИК, ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C спектроскопий и данными элементного анализа.

³ Филякова Т.И. et al. *ЖОрХ*, 2003, **39**(7), 1073-1078.

P-22

РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ СО СПИРТАМИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

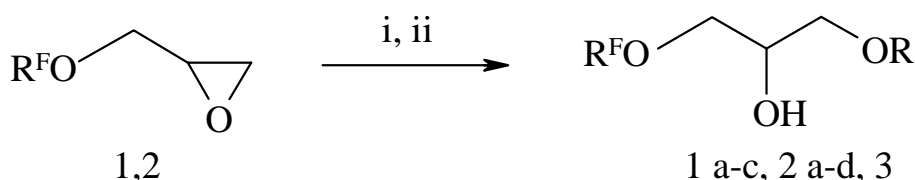
Д. Н. Бажин, Т. И. Горбунова, А. Я. Запечалов, В. И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, д. 22, 620219, ГСП-147, Екатеринбург, Россия
E-mail: zapervalov@ios.uran.ru

Ранее было показано, что фторсодержащие глицидиловые эфиры являются мономерами для получения полимерных материалов с различными свойствами, а также представляют значительный интерес с точки зрения трансформации оксиранового кольца под действием различных реагентов.

В литературе описаны реакции, в которых фторсодержащие оксираны в процессах с нуклеофильными реагентами проявляют значительную склонность к гидролизу и олигомеризации. Такое поведение оксиранов связано как с условиями проведения процесса (температура, время, тип растворителя, порядок загрузки реагентов), так и с природой нуклеофилов.

Нами показано, что взаимодействие синтезированных глицидиловых эфиров (1,2) с различными спиртами (i-PrOH, MeOH, PhOH, 2,2,3,3-тетрафторпропанол) в основной среде приводит к продуктам региоселективного раскрытия оксиранового кольца (1 а-с, 2 а-d). При этом в реакции оксирана (1) с изопропанолом обнаружено образование соответствующего 1,2-диола (3).



1: R^F = H(CF₂)₂CH₂; R = Me (a), Ph (b), H(CF₂)₂CH₂ (c);

2: R^F = C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂; R = Me (a), Ph (b),
H(CF₂)₂CH₂ (c), (CH₃)₂CH (d);

3: R^F = H(CF₂)₂CH₂, R = H

i: ROH, KOH, Et₂O-H₂O, Bu₄N⁺Br⁻, t^o, 2 h

ii: H₂O, HCl

Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-96109).

ФТОРКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В СИНТЕЗЕ ТРИАЗОЛОВ И ТИАДИАЗОЛОВ

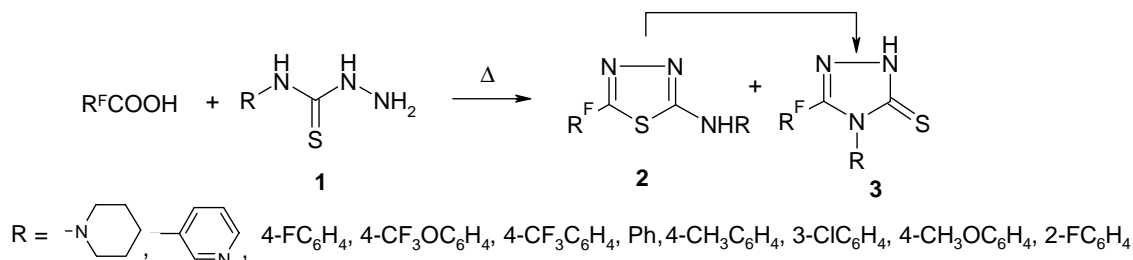
Е. Б. Летова^a, Л. П. Сидорова^b, В. И. Филякова^a, В.Н. Чарушин^a

^aИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22,
620219 Екатеринбург, Россия; E-mail: ces@ios.uran.ru

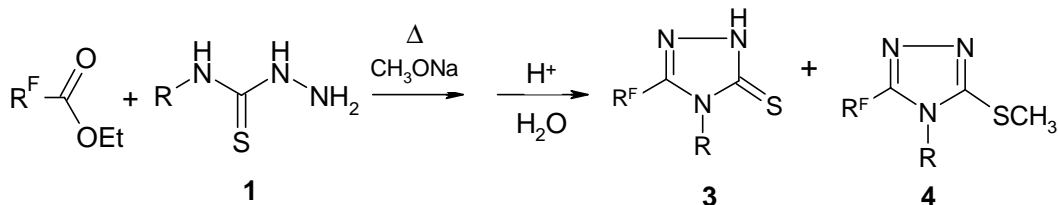
^bУральский государственный технический университет УГТУ - УПИ,
ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург, Россия; E-mail: vlapp@r66.ru

Конденсации кислот, их эфиров, ангидридов и галогенангидридов с тиосемикарбазидами могут приводить к триазолинтионам и/или тиадиазолам.

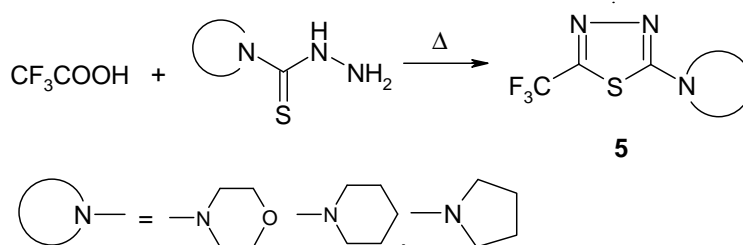
Установлено, что конденсация фторуксусных кислот с 4-замещенными тиосемикарбазидами (ТСК) **1** приводит к смеси соединений **2** и **3**. Мониторинг реакционной массы методом спектроскопии ЯМР ¹⁹F показал, что в ходе реакции происходит изомеризация тиадиазола **2** в более устойчивый триазолинтион **3**:



Эфиры фторкарбонных кислот с ТСК **1** образуют триазолинтионы **3** и продукты их S-метилирования **4**:



Для выявления диагностических признаков замыкания триазольного или тиадиазольного циклов осуществлен синтез модельных тиадиазолов **5**:



Сопоставление спектров ИК, ЯМР ¹H, ¹³C и ¹⁹F соединений **2**, **3** и **5** показало, что диагностическими признаками образования соединений **2** или **3** служат химические сдвиги групп CF₃ и HCF₂ в спектрах ЯМР ¹⁹F. Тиадиазолы **2**: δ_{CF₃} 102 м.д., δ_{HCF₂} ~ 47 м.д. Триазолинтионы **3**: δ_{CF₃} ~ 98 м.д., δ_{HCF₂} ~ 44 м.д. (C₆F₆ –внутренний стандарт).

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БЕНАЗОЛОВ

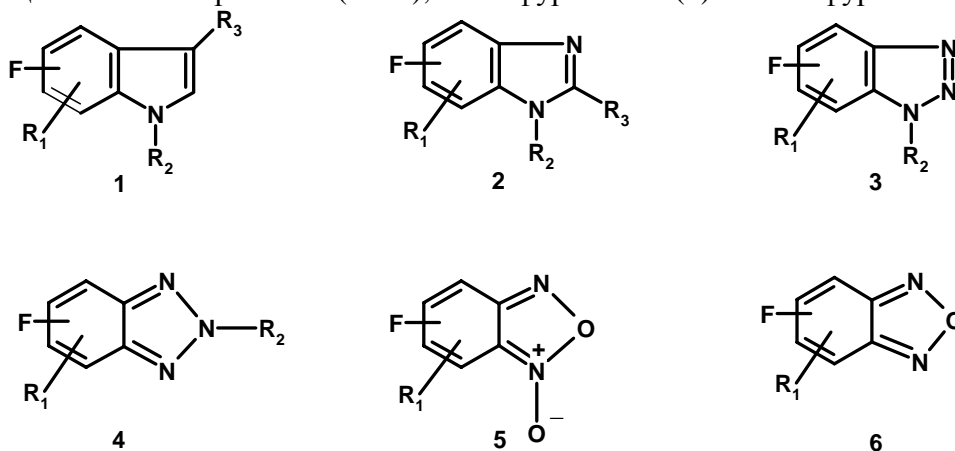
С. К. Котовская^a, В. Н. Чарушин^b, О. Н. Чупахин^b

^a Уральский государственный технический университет, ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия. E-mail: charushin@htf.ustu.ru

^b Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, ул. С. Ковалевской/ Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия

В последние десятилетия химия фторсодержащих соединений становится одной из быстро развивающихся отраслей органического синтеза. Не только фторхинолоны, хорошо известные на мировом фармацевтическом рынке как высокоэффективные антибактериальные препараты, но и другие классы фторсодержащих гетероциклов привлекают внимание химиков и биологов. Многие из них проявляют высокую биологическую активность, обладая способностью ингибировать специфические ферменты, хорошей растворимостью в липидах и легкостью проникновения через клеточные мембраны. Благодаря недавно обнаруженной способности фторсодержащих аренов образовывать F...N водородные связи с основаниями ДНК, фторсодержащие бензазолы становятся предметом пристального внимания химиков.¹

В продолжение наших исследований^{2,3} мы хотим сообщить о синтетических подходах к таким фторсодержащим бензазолам, как индолы (**1**), бензимидазолы (**2**), N₍₁₎- и N₍₂₎-замещенные бензотриазолы (**3** и **4**), бензофуроксаны (**5**) и бензофуразаны (**6**).



Будут рассмотрены таутомерия и реакционная способность бензазолов (1-6), их способность трансформироваться в другие гетероциклические системы, а также результаты биологического изучения, в том числе высокой противовирусной активности, некоторых из представленных соединений.

Исследования были выполнены при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты №, № 04-03-08103офи_a, 05-03-32792-a).

¹ Evans T.A. et al. *Chem. Comm.*, 1997, 2023-2024.

² Kotovskaya S.K. et al. *J. Fluor. Chem.*, 2004, **125**, 421-428.

³ Kotovskaya S.K. et al. *Synth. Comm.*, 2004, **34**, 2531-2537.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ β -АМИНОЕНОНОВ

Д. Л. Чижов, В. Н. Чарушин

Институт Органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/ Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: cec@ios.uran.ru

Фторалкилсодержащие β -аминоеноны являются важными реагентами при формировании комплексов с ионами металлов и создании разнообразных гетероциклических соединений (4-аминопиридины, хинолины, 1,5-бензгетероазепины и др.).

Один из синтетических подходов к фторсодержащим β -аминоенонам – реакция аминов с фторалкилсодержащими 1,3-дикетонами, однако этот метод имеет ограничения: амины с пониженной основностью не дают аминоеноны; реакции дикетонатов с аминами, имеющими дополнительные функциональные группы (н-р, 1,2-диаминобензол), зачастую не могут быть остановлены на стадии β -аминоенона и дают циклические продукты. Применение фторалкилсодержащих β -алкоксиенонов позволяет отчасти решить эти проблемы. Тем не менее, легкость получения фторалкилсодержащих 1,3-дикарбонильных соединений конденсацией Кляйзена оставляет 1,3-дикетоны более предпочтительными реагентами для создания разнообразных фторсодержащих β -аминоенонов.

Мы установили, что реакция фторалкилсодержащих 1,3-дикетонатов **1** с аминами различной основности в присутствии 1 экв. $V(OEt)_3$ приводит к фторалкилсодержащим β -аминоенонам **2** с хорошими выходами (Схема 1), даже при наличии в заместителе R^2 дополнительных функциональных групп.

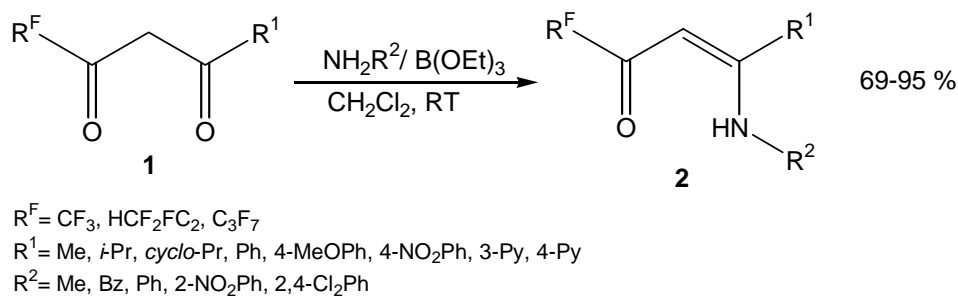


Схема 1.

Продолжительность аминирования в этих условиях составляет от нескольких минут до трех дней, в зависимости от заместителя R^1 и R^2 , причем длина фторалкильной группы не оказывает эффекта на время реакции.

Эффективность $V(OEt)_3$, по-видимому, связана с двумя факторами:

- активация одной из карбонильных групп в **1** к нуклеофильному присоединению, благодаря координации $V(OEt)_3$ с 1,3-дикетоном;
- быстрый и необратимый в этих условиях гидролиз $V(OEt)_3$ выделяемой в ходе реакции водой.

В заключение отметим, что разработанный легкий и эффективный метод получения фторалкилсодержащих β -аминоенонов позволяет аминировать широкий ряд фторалкилсодержащих 1,3-дикетонатов различными алкил-, арил- и гетариламинами в присутствии $V(OEt)_3$.

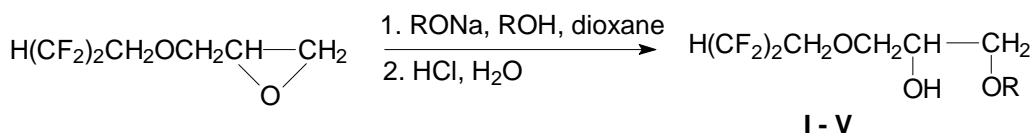
P-26

ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИДИЭФИРОВ

**В. Е. Кириченко, М. Г. Первова, Д. Н. Бажин, Т. И. Горбунова, А. Я. Запевалов,
В. И. Салоутин**

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: mgpervova@mail.ru*

Впервые изучены масс-спектры продуктов взаимодействия 2,2,3,3-тетрафторпропилглицидилового эфира с алкоголями.



R = CH₃ (I), CH(CH₃)₂ (II), CH₂CH=CH₂ (III), CH₂(CF₂)₂H (IV), C₆H₅ (V)

Масс-спектры фторсодержащих гидроксидиэфиров (I-V) получены на хромато-масс-спектрометре «Faisons» MD-800 с колонкой HP-5 в условиях электронной ионизации – 70 eV. Масс-спектры подтверждают структуру, однако природа заместителей оказывает весьма существенное влияние на протекание фрагментации и соотношение интенсивностей пиков. Пик, отвечающий молекулярному M⁺, зафиксирован только для V, содержащего фенильную группу. Во всех спектрах присутствуют характеристические пики: m/z 175 [C₅H₇F₄O₂]⁺ и m/z 145 [C₄H₅F₄O]⁺, а также пики [CH₂OR]⁺, отвечающие α-распаду относительно гидроксигруппы. Во всех спектрах имеются пик с m/z 57 [C₃H₅O]⁺, характерный для производных глицидола, содержащих CF₂CH₂OCH₂-группу, пики ониевых ионов m/z 45, 44, 43 в различных соотношениях и пики фторсодержащих фрагментов.

Особенностью соединения I является наличие малоинтенсивного (<1 %) пика иона [M-H₂O]⁺, базовый пик с m/z 45 соответствует [C₂H₅O]⁺, то есть также продукту α-распада относительно гидроксигруппы. В случае II регистрируются пики ионов [M-CH₃]⁺ и [M-OCH(CH₃)₂]⁺ с интенсивностями 1 и 5 %, соответственно. Базовым пиком является пик с m/z 43, который отвечает и [CH(CH₃)₂]⁺ и [C₂H₅O]⁺. Интенсивен также пик с m/z 73 [CH₂OCH(CH₃)₂]⁺. Аналогично при ионизации III максимальной массой обладает ион [M-OCH₂CHCH₂]⁺, а максимальной интенсивностью пик с m/z 41 [CH₂CH=CH₂]⁺, присутствуют также пики с m/z 71 [CH₂OCH₂CHCH₂]⁺ и m/z 43. Соединение IV с двумя H(CF₂)₂CH₂-группами образует при ионизации ион [M-H₂O]⁺, а базовый пик соответствует иону с m/z 175, второй по интенсивности пик с m/z 43. В этом случае пики фторсодержащих фрагментов, в том числе с m/z 145, 51, наиболее интенсивны в рассматриваемой серии. Диэфир V дает M⁺ с интенсивностью 17 % и базовый ион с m/z 94 [C₆H₅OH]⁺. Интенсивность остальных пиков менее 30 %, выделяются характеристические пики с m/z 107 [C₆H₅OCH₂]⁺, m/z 77 [C₆H₅]⁺, m/z 51 [CF₂H]⁺, при этом пик с m/z 175 имел самую низкую интенсивность по сравнению с аналогичными пиками в масс-спектрах остальных изученных соединений.

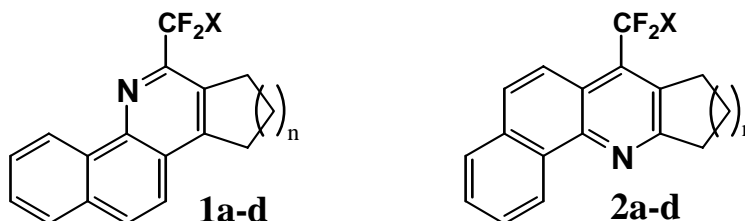
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-96109).

ЯМР ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕГИОИЗОМЕРНЫХ α - И γ -ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

М. И. Кодесс, Е. Г. Маточкина, Н. С. Болтачева, О. Г. Хомутов,
В. И. Филякова, В. Н. Чарушин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, 620219, Екатеринбург, Россия
E-mail: nmr@ios.uran.ru

Спектроскопия ЯМР ^{19}F имеет ряд особенностей, которые делают ее мощным инструментом тонких структурных исследований: широкий диапазон химических сдвигов, большие значения КССВ F-F, F-H, F-C, а также способность ядер фтора участвовать в дальних спин-спиновых взаимодействиях, передаваемых как через электроны химических связей (through-bond), так и непосредственно через пространство (through-space). Именно эти особенности спектроскопии ЯМР ^{19}F были использованы в настоящей работе для идентификации структуры α - и γ -фторалкилзамещенных гетероциклических соединений **1**, **2**, полученных при взаимодействии фторированных циклических β -дикетонов (или их литиевых енолятов) с α -нафтиламином¹. В зависимости от природы субстрата и условий реакции гетероциклы **1** и **2** получают в виде индивидуальных изомеров или их смесей.



X = F, n = 1 (**1a**, **2a**); n = 2 (**1b**, **2b**)

X = H, n = 1 (**1c**, **2c**); n = 2 (**1d**, **2d**)

Полное отнесение сигналов ^1H и ^{13}C выполнено с помощью двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов COSY, NOESY, HSQC, HMBC. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C этих региоизомеров не имеют каких-либо характерных особенностей, позволяющих идентифицировать структуру. Диагностическими признаками могут служить дальние КССВ атомов фтора с циклическими атомами углерода и водорода. В частности, в структурах типа **1** наблюдаются константы $^5J_{\text{HF}}$ и $^4J_{\text{CF}}$ с CH_2 -группой насыщенного цикла, тогда как в структурах **2**, помимо тех же взаимодействий, проявляется константа $^5J_{\text{HF}}$ с ароматическим протоном. Строение соединения **1b** подтверждено данными РСА.

Сравнение химических сдвигов ^{19}F три- и дифторметильных групп в исследуемых соединениях с литературными данными² для пиридинов и хинолинов, содержащих CF_3 -группу в α - или γ -положении относительно атома азота, позволило выявить общую для N-гетероциклов закономерность: сигналы фторалкильного заместителя в γ -положении смещены в более слабое поле по сравнению с сигналами аналогичного заместителя в α -положении.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Роснауки (государственный контракт № 02.451.11.7062).

¹ Карпенко Н.С. *et al.* Изв. АН. Сер. хим. 2003, (5), 1149-1150.

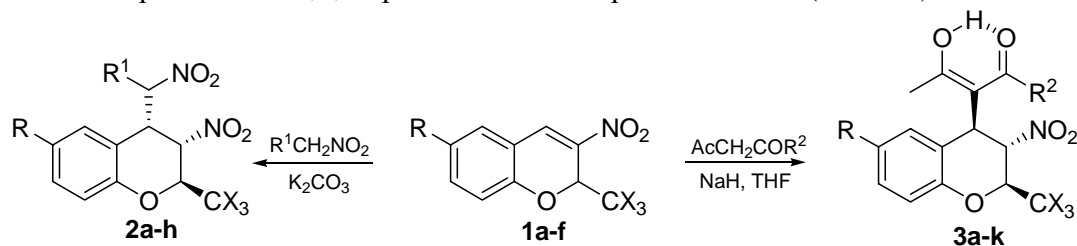
² Герус И.И. *et al.* Укр. хим. журнал. 1993, **59**(4), 408-411.

3-НИТРО-2-ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ-2H-ХРОМЕНЫ В РЕАКЦИЯХ С C-НУКЛЕОФИЛАМИ

В. Ю. Коротаев, И. Б. Кутяшев, В. Я. Сосновских

Уральский государственный университет,
просп. Ленина, 51, 620083, Екатеринбург, Россия
E-mail: Vladislav.Korotaev@usu.ru

Ранее мы показали,¹ что реакция активированных трифтор- или трихлорметилзамещенных алкенов с салициловыми альдегидами в присутствии триэтиламина дает 3-бензоил- и 3-нитро-2-тригалогенметил-2H-хромены с хорошими выходами. В продолжение начатых исследований и учитывая биологическую важность производных хромана в настоящей работе нами исследовано взаимодействие 3-нитро-2-тригалогенметил-2H-хроменов **1a-f** с C-нуклеофилами (нитроалканами, ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром), протекающее по типу сопряженного присоединения по атому C-4 и приводящее к образованию 2,3,4-тризамещенных хроманов **2** и **3** (схема 1).



R = R¹ = H, X = F (1a, 2a); R = R¹ = H, X = Cl (1b, 2b); R = Br, R¹ = H, X = F (1c, 2c);
R = Br, R¹ = H, X = Cl (1d, 2d); R = H, R¹ = Me, X = F (1a, 2e); R = H, R¹ = Me, X = Cl (1b, 2f);
R = Br, R¹ = Me, X = F (1c, 2g); R = Br, R¹ = Me, X = Cl (1d, 2h); R = H, R² = Me, X = F (3a);
R = H, R² = Me, X = Cl (3b); R = Br, R² = Me, X = F (3c); R = Br, R² = Me, X = Cl (3d);
R = MeO, R² = Me, X = Cl (1e, 3e); R = NO₂, R² = Me, X = Cl (1f, 3f); R = H, R² = OEt, X = F (3h);
R = H, R² = OEt, X = Cl (3i); R = Br, R² = OEt, X = F (3j); R = Br, R² = OEt, X = Cl (3k)

Схема 1.

Хроманы **3a-e** реагируют с гидразингидратом в этаноле при ~20 °С, образуя *транс-транс* 4-(3,4-дигидро-3-нитро-2-тригалогенметил-2H-1-бензопиран-4-ил)-3,5-диметил-1H-пиразолы **4a-e** без изменения относительной конфигурации заместителей пиранового цикла, в то время как реакция соединения **3f** ведет к *транс-цис* изомеру **4f** (схема 2).

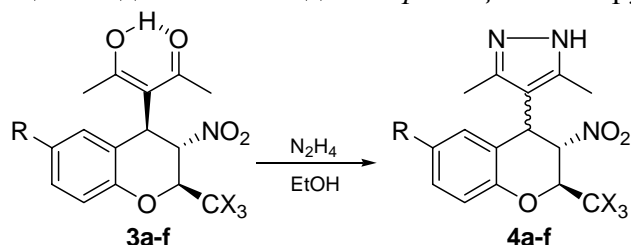


Схема 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32463).

¹ Korotaev V.Yu. et al. *Heteroat. Chem.* 2005, **16**(6), 492–496.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-(ПОЛИФТОРАЛКИЛ)ХИНОЛИН-4(1H)-ТИОНОВ

Б. И. Усачёв, И. А. Бизенков, В. Я. Сосновских

Уральский государственный университет им. А. М. Горького,
пр-т Ленина, 51, 620083, Екатеринбург, Россия
E-mail: boris.usachev@mail.ru

2-(Полифторалкил)-4(4H)-хромен-4-тионы (1), впервые полученные нами¹ тионированием 2-полифторалкилхромонов (2) под действием P₂S₅, показали существенные различия в реакционной способности по сравнению с (2) вследствие обращения активности реакционных центров С(2) и С(4) по отношению к нуклеофилам. Благодаря избирательной нуклеофильной атаке по атому С(4) и лёгкому замещению тионильного атома серы в соединениях (1), был синтезирован ряд новых 2-(полифторалкил)хромен-азометинов (3), способных к лёгкой рециклизации в производные пиразола и изоксазолина¹.

Нами показано, что N-замещённые 2-(полифторалкил)хинолоны (4), являясь синтетически доступными азотистыми аналогами (2)^{2,3}, также легко взаимодействуют с P₂S₅, давая соответствующие 2-(полифторалкил)хинолин-4(1H)-тионы (5) с высокими выходами. Обнаружено, что соединения (5), как и тионхромоны (1), взаимодействуют с гидразином, фенилгидразином и гидроксиламином, давая соответствующие азометины (6) с выходами 80-90 %.

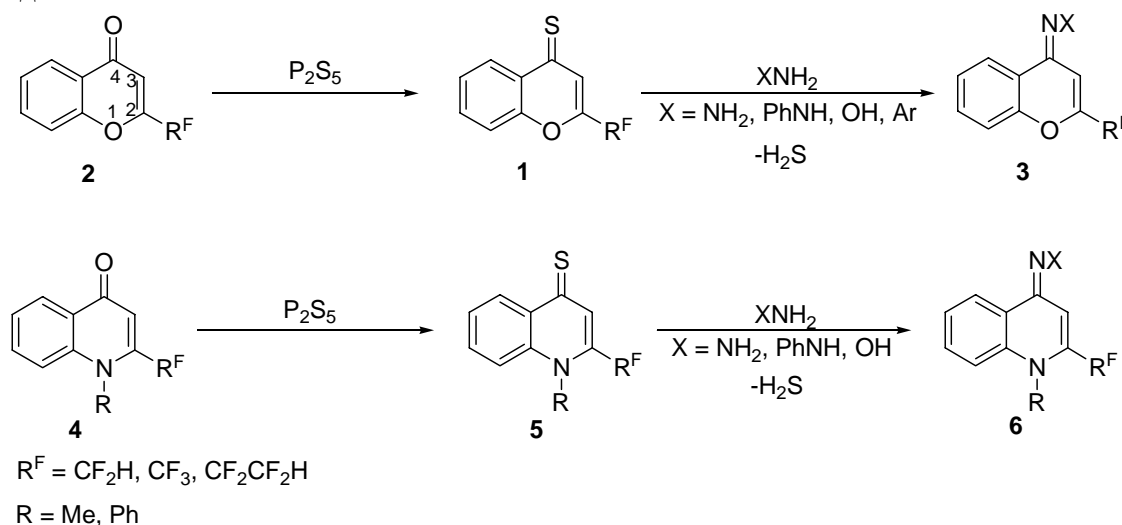


Рис. 1. 2-(Полифторалкил)-4(4H)-хромен-4-тионы (1) и 2-(полифторалкил)хинолин-4(1H)-тионы (5) в реакциях с N-нуклеофилами

Соединения (6) имеют большие перспективы для получения новых фторсодержащих гетероциклов, в частности для создания соединений, содержащих фармакофорный фрагмент хинолона.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (проект Y1-005-04).

¹ Усачев Б.И. *et al.* Изв. АН. Сер. хим. 2004, (10), 2188–2195.

² Usachev V.I. *et al.* J. Fluorine Chem., 2004, **125**(9), 1393–1395.

³ Сосновских В.Я. *et al.* Изв. АН, Сер. хим. 2002, (11), 1954–1960.

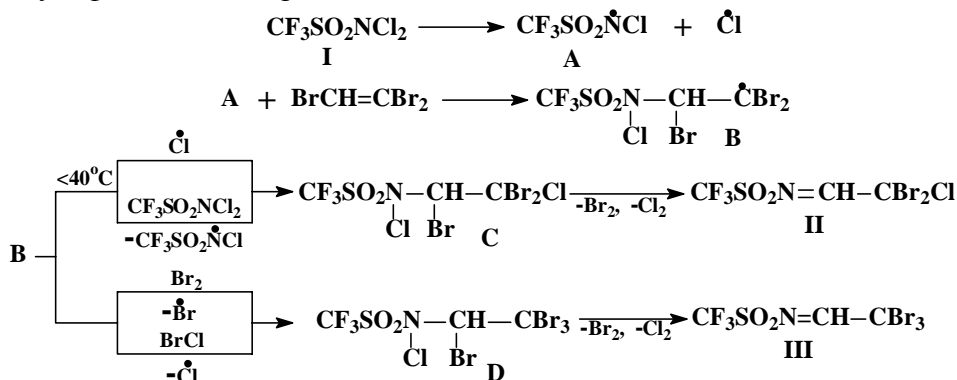
N,N-ДИХЛОРАМИД ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ В РЕАКЦИИ С ТРИБРОМЭТИЛЕНОМ

Е. В. Кондрашов, И. Б. Розенцвейг, Г. Г. Левковская, А. Н. Мирскова

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия
E-mail: ggl@irioch.irk.ru

Реакции N,N-дихлорамидов сульфоновых кислот с полигалогенэтенами представляют собой удобный путь к высокореакционноспособным продуктам для тонкого органического синтеза - сульфонилиминам полигалогенальдегидов¹, в том числе N-2,2,2-трихлор- и N-2,2-дихлорэтилиденидамида трифторметансульфокислоты^{2,3}.

Продолжая разрабатывать удобные способы получения высокоэлектрофильных трифторметилсульфонилиминов полигалогенальдегидов, мы изучили реакцию N,N-дихлорамида трифторметансульфокислоты (I) с избытком трибромэтена и показали, что в зависимости от условий процесса образуется либо трифторметилсульфонилимин дибромхлоруксусного альдегида (II) либо смесь (II) и соответствующего имина бромаля (III). Реакция начинается при комнатной температуре на солнечном свете и протекает с сильным экзотермическим эффектом. При температуре не выше 40°C образуется имин (II) с выходом 85%. Нагревание реагентов до 100 °C и более приводит к смеси имина (II) и трифторметилсульфонилимина бромаля (III) в соотношении 1:1.



По-видимому, при температуре < 40 °C происходит количественное присоединение (I) к трибромэтилену с образованием насыщенного аддукта (C), аналогично⁴, который затем дегалогенируется, давая имин (II). При повышенной температуре аддукт (C) быстро дегалогенируется до (II), а радикал (B) взаимодействует с образующимися бромом или хлоридом брома, приводя через (D) к имину (III).

С учетом полученных данных требуется пересмотр описанных ранее реакций N,N-дихлорамидов бензолсульфоновой и карбаминной кислоты с трибромэтиленом¹, которые протекают при длительном нагревании реакционной смеси.

Таким образом, разработан способ получения трифторметилсульфонилимина дибромхлоруксусного альдегида – высокореакционного амидоалкилирующего агента, исходного соединения для получения N-полифункциональных амидов трифторметансульфокислоты. Установлена зависимость хемоселективности процесса от температуры.

¹ Левковская Г.Г. и др. Усп. Хим. 1999, **68**(7), 638-652.

² Розенцвейг И.Б. и др. ЖОрХ. 2001, **37**(11), 1635-1639.

³ Kondrashov E.V. et al. Mendeleev Commun. 2003, **13**(1), 25-27.

⁴ Кондрашов Е.В. и др. ЖОрХ. 2003, **39**(10), 1490-1492.

РЕАКЦИИ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДА И ТРИФТОРАЦЕТАМИДА

В. И. Мещеряков, Ю. С. Данилевич, М. Ю. Москалик,
Н. Ю. Стецюра, Б. А. Шаинян

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН
ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск-33, Россия
E-mail: bagrat@irioch.irk.ru

Оксиметилирование трифторметансульфонамида (ТФМСА) формальдегидом дает большой набор линейных и циклических продуктов¹. В настоящем сообщении будут представлены результаты исследования реакций оксиметилирования трифторацетамида, а также ТФМСА в присутствии других амидов.

В отличие от ТФМСА, трифторацетамид не дает циклических продуктов оксиметилирования, а единственным идентифицированным и выделенным продуктом был метиленбис(трифторацетамид) (CF_3CONH)₂CH₂.

Оксиметилирование смеси ТФМСА и метансульфонамида приводит, наряду с ранее полученным линейным продуктом ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}$)₂CH₂, к продукту гетероциклизации, 1-метилсульфонил-3,5-бис(трифторметилсульфонил)-1,3,5-триазиану. Последнее соединение обнаруживает интересное стереохимическое поведение, которое было исследовано с помощью низкотемпературного ЯМР.

Трехкомпонентная реакция ТФМСА, малонамида и параформа неожиданно привела к 1-(трифторметилсульфонил)дигидро-4,6(1*H*,5*H*)пиримидиндиону, вероятно, в результате конденсации продукта оксиметилирования ТФМСА с малонамидом, сопровождаемой внутримолекулярной циклизацией.

Исследованные превращения могут быть суммированы следующей схемой:

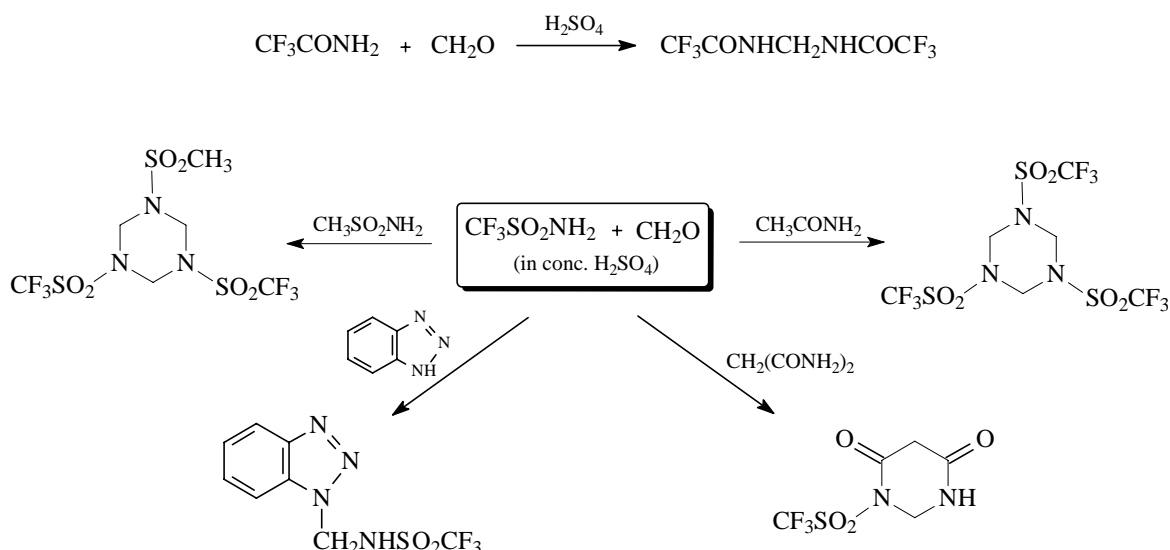


Рис. 1. Оксиметилирование и amidометилирование трифторацетамида и трифторметансульфонамида

¹ Mescheryakov V.I. et al. *Russ. J. Org. Chem.* 2005, **41**(9), 1381-1386.

P-32

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА N-МЕТИЛТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАМИДА В ПРОТОФИЛЬНЫХ СРЕДАХ

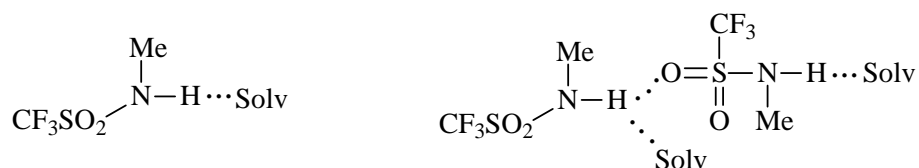
И. В. Стерхова, Б. А. Шаинян, Н. Н. Чипанина, В. К. Турчанинов

*Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия; E-mail: bagrat@irioc.irk.ru*

Наличие перфторалкильных заместителей в молекулах сульфонамидов существенно повышает их кислотность и липофильность – основу биологической активности. Так, перфторалкансульфонамиды $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ представляют собой NH-кислоты с величиной $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{O})$ 6-8.

Нами изучены сольватные комплексы N-метилтрифторметансульфонамида ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$) с апротонными протофильными растворителями (Solv) с помощью ИК-спектроскопии и квантовохимических расчетов (B3LYP/6-31G*) с целью выяснения того, как специфическая сольватация молекулами протофильной среды влияет на гомоассоциаты N-метилтрифторметансульфонамида, разрушаются ли они, переходя в гетероассоциаты с растворителем, какова структура этих ассоциатов и тип водородной связи в них.

Согласно полученным данным, систему амид – протофильная среда можно описать моделью, включающей равновесие между сольватными H-комплексами мономера амида и его цепочечного димера с трехцентровой (бифуркационной) водородной связью (БВС). В концентрированных растворах N-метилтрифторметансульфонамида независимо от природы протофильного растворителя (кетоны, амиды, простые и сложные эфиры, нитрилы и др.) наблюдается двухкомпонентная полоса поглощения в области $\nu(\text{NH})$ 3050-3350 cm^{-1} . Низкочастотный компонент наблюдаемой полосы относится к суперпозиции полос поглощения H-комплекса мономера и H-комплекса цепочечного димера с участием его свободной группы NH. Высокочастотный обусловлен валентными колебаниями связи N-H мостиковой группы $\text{NH}\cdots\text{O}$ цепочечного димера. Водородная связь в этих комплексах либо обычная двухцентровая, либо бифуркационная (трехцентровая).



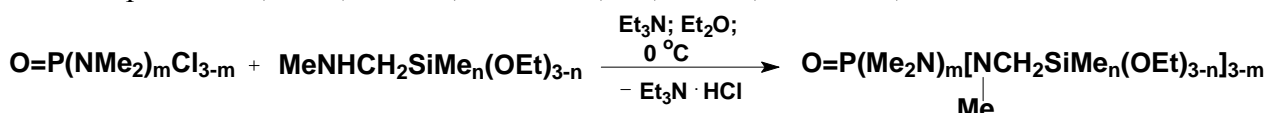
В сольватах мономера водородная связь с растворителем двухцентровая и имеет конфигурацию, близкую к линейной. Сольватный H-комплекс цепочечного димера состава 1:2 имеет БВС и существует как индивидуальная частица. При определенных условиях он может превращаться в H-комплекс цепочечного димера состава 1:1 или в H-комплекс мономера. Эти условия определяются устойчивостью комплекса, которая зависит от протофильности растворителя. Образование прочной БВС приводит к ослаблению мостиковой и терминальной H-связей цепочечного димера. Таким образом, при специфической сольватации N-метилтрифторметансульфонамида молекулами протофильной среды, его гомоассоциаты, существующие в инертной среде, переходят в гетероассоциаты: сольватные H-комплексы цепочечного димера состава 1:1 с двухцентровой водородной связью и состава 1:2 с бифуркационной (трехцентровой) водородной связью.

ФТОРКРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИДЫ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Н. Ф. Лазарева, А. И. Албанов, Б. А. Шаинян, В. А. Пестунович

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия; E-mail: bagrat@irioc.irk.ru

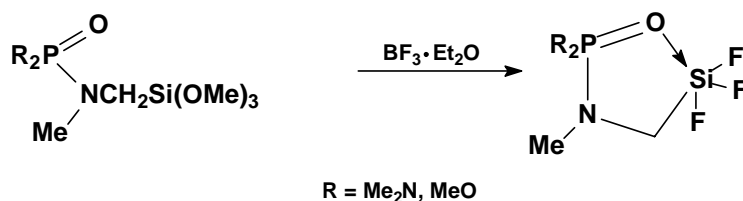
Взаимодействием Si-содержащих аминов $\text{MeNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OEt})_{3-n}$ с $(\text{Me}_2\text{N})_m\text{P}(\text{O})\text{Cl}_{3-m}$ синтезированы первые представители N-силилметилированных амидов фосфорной кислоты ряда $\text{O}=\text{P}(\text{Me}_2\text{N})_m[\text{NMe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_n(\text{OEt})_{3-n})]_{3-m}$ ($m, n = 0, 2$):



В условиях реакции Тодда-Атертона α -силилметиламины $\text{MeNHCH}_2\text{SiMe}_n(\text{OMe})_{3-n}$ ($n = 0, 2$) реагируют с $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, образуя N-метил-N-триметоксисилилметил- и N-метил-N-диметил(метокси)силилметиламиды диметилфосфорной кислоты:



Во всех синтезированных соединениях $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в мягких условиях расщепляет связь Si-OAlk с образованием соответствующих фторкремнийсодержащих амидов фосфорных кислот. Строение синтезированных соединений изучено методом мультиядерной спектроскопии ЯМР. N-Метил-N-(трифторсилилметил)амиды фосфорных кислот существуют в (O-Si)хелатной форме с внутримолекулярной координационной связью $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$, что согласуется с известным фактом - степень внутримолекулярного координационного взаимодействия в пентакоординированных силанах увеличивается с увеличением числа атомов фтора у кремния¹:



Этот тип связи практически не изучен в отличие от соединений пентакоординированного кремния с внутримолекулярной координационной связью $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$. В настоящее время имеется лишь несколько примеров соединений с внутримолекулярной координационной связью $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{M}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Для выяснения природы связи $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ и сравнения донорной способности $\text{P}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ групп методами квантовой химии (метод) нами изучены молекулы N-силилметилированных N-ациламидов фосфорных кислот $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{SiX}_3)\text{C}(\text{O})\text{R}'$ с потенциально возможным конкурентным взаимодействием $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$ или $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Si}$.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку этой работы (грант № 04-03-32673-а)

¹ Schoeller W.W. et al. Inorg. Chem. 2000, (2), 375 - 381

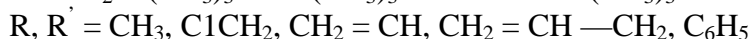
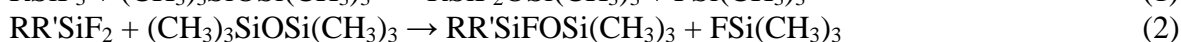
P-34

РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРУППИРОВОК Si-O-Si, Si-OR И Si-NH-Si ОРГАНИЛФТОРСИЛАНАМИ И –ГЕРМАНАМИ

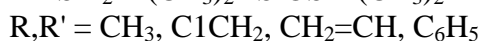
М. Г. Воронков, С. В. Басенко, И. А. Гебель, М. Н. Куранов

*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии
наук, ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия
E-mail: voronkov@irioch.irk.ru*

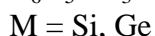
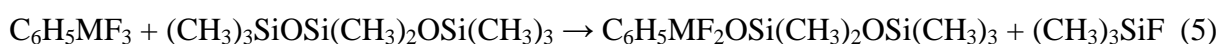
Органилтрифтор- и диорганилдифторсиланы расщепляют гексаметилдисилоксан, в мягких условиях при 20°C в отсутствие катализаторов, с образованием ранее неизвестных 1,1,1-триметил-, 3-органил-3,3-дифтор- или 1,1,1-триметил-, 3,3-диорганил-3-дифтордисилоксанов общей формулы $R_{4-n}SiF_nOSi(CH_3)_3$ ($n = 2-3$) с выходом 57-97%.



Связь Si-O в 1,1,3,3-тетраметилдисилоксане расщепляется органилтрифтор-или диорганилдифторсиланами подобным же образом, но более медленно, образуя 1,1-диметил-, 3-органил-, 3,3-дифтор- или 1,1-диметил-, 3,3-диорганил-, 3-фтордисилоксанов общей формулы $R_{4-n}SiF_nOSiH(CH_3)_2$ ($n = 2-3$) с выходом 50-70%.



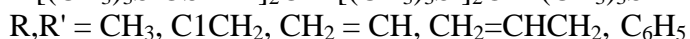
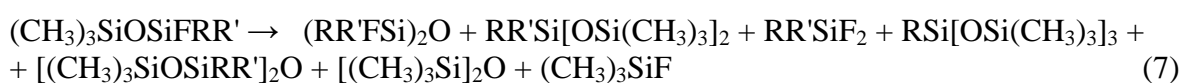
Реакция фенилтрифторсилана и –германа с 1,1,1,3,3,5,5,5-окта-метилтрисилоксаном приводит к 1,1,1,3,3-пентаметил-, 5,5-дифтор-, 5-фенилтрисилоксану и гермоксану



тогда как при реакция с тетракис(триметилсилокси)силоксаном образуется трис(триметилсилокси)дифтор(фенил)силан.



Даже при нормальных условиях хранения (20°C) продукты расщепления легко диспропорционируют в различных направлениях. Склонность синтезированных соединений к диспропорционированию зависит от природы заместителей связанных с атомом кремния и количеством атомов фтора в молекуле.



Мы благодарим Фонд Президента Российской Федерации (НШ– 4575.2006.3) за финансовую поддержку.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ НУКЛЕОФИЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ФТОРА

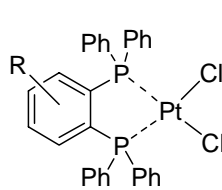
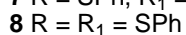
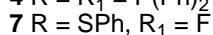
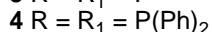
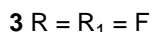
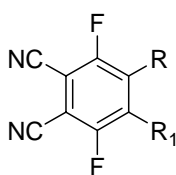
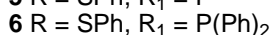
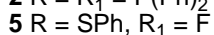
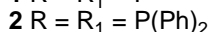
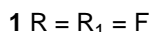
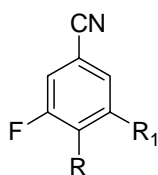
В. И. Сорокин^a, М. Nieuwenhuyzen^b, G. C. Saunders^b

^aКафедра органической химии, Ростовский Государственный Университет, ул. Зорге 7, 344090
Ростов-на-Дону, Россия; E-mail: vsorokin@aanet.ru

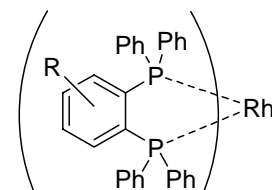
^bSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University Belfast, David Keir Building,
Stranmillis Road, Belfast BT9 5AG, UK; E-mail: g.saunders@qub.ac.uk

Хелатирующие дифосфины, как с электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями - универсальные лиганды для переходных металлов. Образуемые ими комплексы способны катализировать широкий спектр органических реакций.^{1,2}

Цель работы - разработка методологии для использования реакций нуклеофильного замещения атомов фтора в синтезе хелатирующих электронодефицитных дифосфиновых лигандов. Желаемую региоселективность замещения предполагалось достигнуть с помощью рационального подбора положения электронодефицитных заместителей (CN, NO₂ ...), а также групп (H, CF₃ ...), не замещающихся под действием нуклеофилов.



9



10

Обработка бензонитрила **1** двумя эквивалентами дифенилфосфида калия в ТГФ дает желаемое дизамещенное производное **2** (47%).

В аналогичных условиях взаимодействие **3** с дифенилфосфидом сопровождается осмолением реакционной массы. Соединение **4** удается получить лишь в реакции **3** с дифенилфосфином. Строение соединений **2** и **4**, наряду с другими методами, подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Взаимодействием фосфинов **2** и **4** с (CH₃CN)₂PtCl₂ и Rh₂(CO)₄Cl₂ в дихлорметане получены комплексы платины **9** и родия **10**.

Предложенная методология позволяет получать и «смешанные» лиганды. Обработка бензонитрила **1** одним эквивалентом PhSSiMe₃ приводит к продукту **5**, который при взаимодействии с (Ph)₂PSiMe₃ дает соединение **6**. Фталонитрил **3** с PhSSiMe₃ дает смесь моно- **7** и дизамещенных **8** производных.

Работа выполнена при поддержке Королевского общества Великобритании грант: Royal Society International Incoming Short Visit Fellowship (2005/R2).

¹ Brandsma L. et al. Application of transition metal catalysts in organic synthesis, Springer, Berlin Heidelberg, 1999, p. 335.

¹ Wursche R. et al. Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 2063.

P-36

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ β-ДИКЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА, ХРОМА И МЕДИ

**В. И. Поткин, В. Л. Широкий, И. И. Винокуров, Н. Н. Костюк, А. Н. Рябцев, В.
А. Азарко**

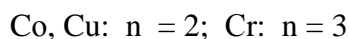
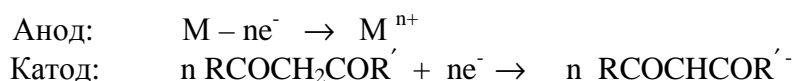
*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь,
E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by*

Фторсодержащие β-дикетонаты переходных металлов обладают высокой летучестью в вакууме без разложения, что позволяет использовать их в ряде важных технологических процессов. Перспективным путем их получения является электрохимический способ.

Нами показано, что при электролизе трифторацетилацетона (ТФАА), теноилтрифторацетона (ТТФА) и пивалоилтрифторацетона (ПТФА) в 0,1н. растворе тетраэтиламмонийбромида в ацетонитриле с использованием катода из никеля и анода из кобальта или хрома с выходом 75-90% образуются соответствующие β-дикетонаты переходных металлов (Co, Cr). Электролиз проводили при постоянном токе в атмосфере аргона.

Электролиз ТФАА, ТТФА, ПТФА, а также гексафторацетилацетона на медном аноде в тех же условиях не приводил к образованию β-дикетонатов меди. В процессе электролиза наблюдалось образование порошкообразной меди на катоде. При электролизе этих же β-дикетонов при пропускании умеренного тока воздуха β-дикетонаты меди образуются с практически количественным выходом (80-98%). Выход β-дикетонатов меди по току значительно превышал 100%, что объясняется неэлектрохимическим взаимодействием β-дикетонов с медным порошком, осаждающимся на катоде в процессе электролиза.

Схема процесса:



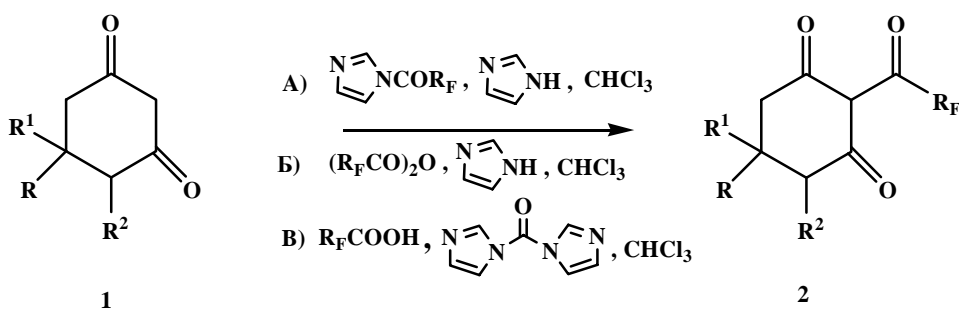
Показано, что при термическом вакуумном (10^{-4} – 10^{-5} торр) испарении фторсодержащих β-дикетонатов кобальта и меди образуются зеркальные пленки с хорошей адгезией к кварцевым, полупроводниковым и керамическим подложкам. При облучении этих пленок УФ-светом ртутных ламп или лазерным лучом ($\lambda = 266, 337$, или 351 нм) образуется скрытое изображение. При обработке этих пленок сфокусированным лазерным лучом происходит осаждение металлических слоев.

СИНТЕЗ 2-ПЕРФТОРАЛКАНОИЛЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДИОНОВ

Т. С. Хлебникова, В. Г. Исакова, Ф. А. Лахвич

*Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
ул. акад. Купревича, 5/2, 220100, Минск, Беларусь
E-mail: khlebnicova@iboch.bas-net.by*

Циклические β,β' -трикетоны широко распространены в природе и обладают уникальными биологическими свойствами. С другой стороны, 2-ацилциклоалкан-1,3-дионы и их гетероциклические аналоги находят применение в органическом синтезе, в том числе для получения биоактивных веществ, что обусловлено богатыми синтетическими возможностями полифункциональной β,β' -трикарбонильной системы. Представляется перспективной разработка методов синтеза фторсодержащих циклических β,β' -трикетонов, поскольку известно, что введение атомов фтора или фторированных заместителей в молекулу приводит к существенному изменению физико-химических свойств и биологической активности соединений.



2-Трифторацетилциклогексан-1,3-дионы **2** ($\text{R}_F = \text{CF}_3$) синтезированы нами путем обработки эквимольной смеси циклогексан-1,3-дионов **1** и имидазола 10% избытком N-трифторацетилимидазола в хлороформе при комнатной температуре (Метод А) (Выход 71-90%). Ацилированием циклогексан-1,3-дионов **1** N-ацилимидазолом, генерированным *in situ* из ангидридов перфторкарбоновых кислот и имидазола (Метод Б) или из перфторкарбоновых кислот и 1,1'-карбонилдиимидазола (Метод В), получены 2-перфторалканоилциклогексан-1,3-дионы **2** ($\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$) с высоким выходом (69-98%). Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-спектров, ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР- и ГХ-масс-спектров.

P-38

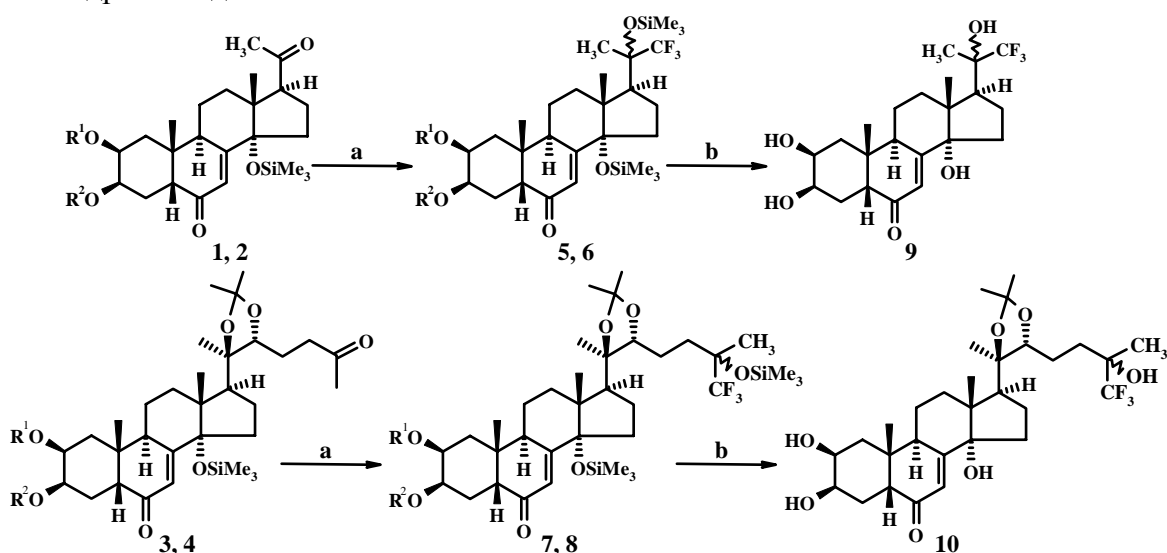
ПЕРВЫЕ ПРИМЕРЫ ТРИФТОРМЕТИЛИРОВАНИЯ В РЯДУ ЭКДИСТЕРОИДОВ

В. Н. Одинокоев, С. Р. Афонькина, Р. Г. Савченко

*Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, 450075, Уфа, Россия
E-mail: ink@anrb.ru*

Замена метильной группы на мало отличающуюся от нее по размерам, но сильноэлектроотрицательную и липофильную трифторметильную группу придает новые физические, химические и биологические свойства органическому соединению. Хотя известен широкий набор методов введения трифторметильной группы в органические соединения, наиболее перспективно применение (трифторметил)триметилсилана в качестве нуклеофильного трифторметилирующего реагента. Этот реагент используется для различных типов органических соединений, включая стероидные кетоны, однако примеров трифторметиления в ряду экдистероидов не было известно.

В реакцию трифторметиления нам удалось вовлечь диацетат (**1**) и ацетонид 14-*O*-(триметилсилил)постстерона (**2**), а также 2,3-диацетат-20,22-ацетонид (**3**) и 2,3:20,22-диацетонид 14-*O*-(триметилсилил)-25-оксо-27-*нор*-понастерона (**4**). Взаимодействием соединений **1-4** с (трифторметил)триметилсиланом в присутствии тетрабутиламмонийфторида получены соответствующие продукты нуклеофильного присоединения группы CF₃ по кетогруппе в боковой цепи – соединения **5-8**. Их последующий гидролиз (щелочной – для ацетатов и кислотный – для ацетонидов и триметилсилиловых эфиров) привел к ω-трифторметилсодержащим аналогам постстерона **9** и 20-гидроксиэкдизона **10**.



a. Me₃SiCF₃/Bu₄N⁺F⁻; *b.* NaOH/MeOH; затем 5%-ная HCl/Bu₄N⁺F⁻

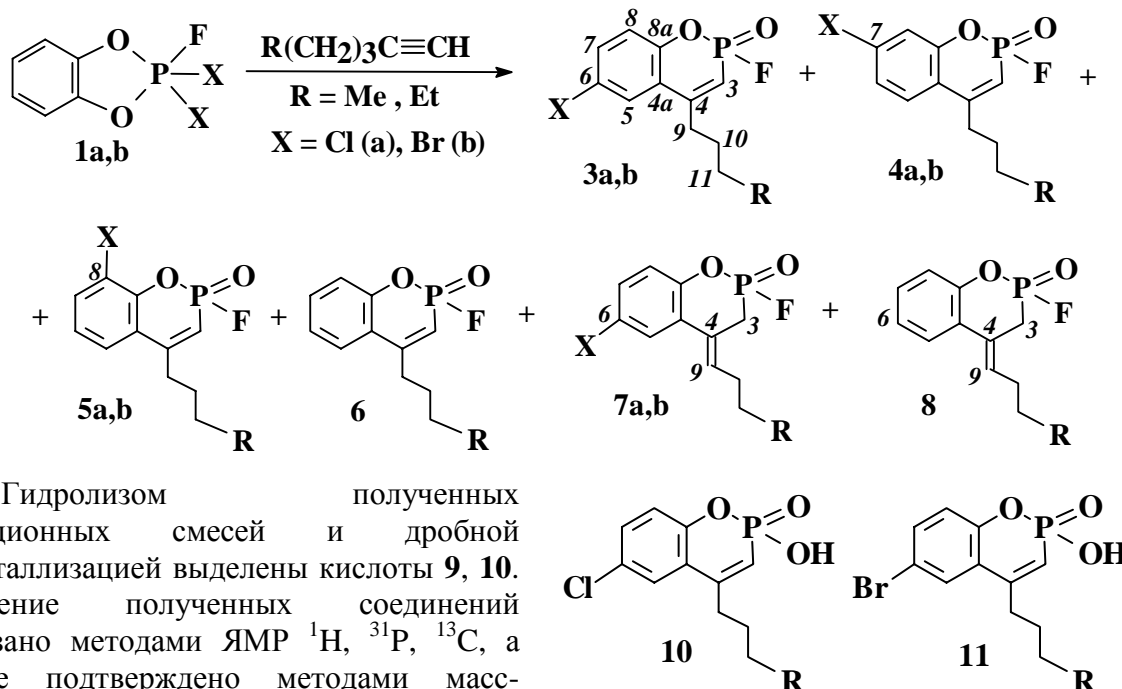
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-33103).

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ 2,2-ДИХЛОР(ДИБРОМ)-2-ФТОРБЕНЗО[*d*]-1,3,2-ДИОКСАФОСФОЛОВ С АЛКИНАМИ-1. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АЛКИЛ-2-ФТОРБЕНЗО[*e*]-1,2-ОКСАФОСФОРИНИН-2-ОНОВ

Е. Н. Варакина, В. Ф. Миронов, А. В. Немтарев, Р. З. Мусин, А. И. Коновалов

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
ул. Арбузова, 8, 420088, Казань, Россия,
E-mail: vlena@iopc.kcn.ru

Ранее нами показано, что 2,2,2-тригалогенбензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфолы в реакциях с арилацетиленами, пропаргилгалогенидами¹ и гексином-1² с высокими выходами образуют производные бензо[*e*]-1,2-оксафосфоринина, которые являются Р-аналогами распространенных природных гетероциклов кумарина и α -хромена³. В данной работе исследованы особенности реакций фторфосфолов **1a,b** с алкилацетиленами – гексином-1 и гептином-1, которые также протекают с образованием исключительно соединений бензофосфорининовой природы **3-5a** (X = Cl) и **3-5b, 6** (X = Br). Фосфоринины **3** во всех случаях являются предпочтительными изомерами (> 50 %). Особенности процессов является снижение региоселективности галогенирования бензо-фрагмента при введении атома фтора к фосфору и преобладание 7-замещенных производных **4a,b** среди минорных продуктов реакции. Атом фтора не мигрирует в бензо-фрагмент. При нагревании продуктов реакции частично происходит необычный аллильный сдвиг протона от атома C⁹ к C³, приводящий к соединениям **7** и **8**.



Работа выполнена при поддержке «Фонда содействия отечественной науке».

¹ Миронов В.Ф. *et al.* Ж. общ. хим. 1998, **68**(9), 1482-1509.

² Nemtarev A.V. *et al.* XIV Internat. Conf. on Chemistry of Phosphorus Compounds. Book of Abstracts. Kazan, Russia, June 27-July 1, 2005, P98.

³ Nikolova R.D. *et al.* Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem. 2004, **179**, 2131.

P-40

РЕАКЦИИ 2-ФЕНИЛ-4,4-БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)БЕНЗО[*D*]-1,3,2-ДИОКСАФОСФЕПИН-5-ОНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**В. Ф. Миронов^{a,b}, Ю. Ю. Борисова^b, Л. М. Бурнаева^b, Д. Б. Криволапов^a,
А. В. Добрынин^a, И. А. Литвинов^a, И. В. Коновалова^b**

^aИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, ул. Арбузова, 8, 420088, Казань, Россия, E-mail: mirovov@iopc.knc.ru

^bКазанский государственный университет, ул. Кремлевская, д. 18, 420008, Казань, Россия
E-mail: julyakotorova@mail.ru

2-Фенил-4,4-бис(трифторметил)бензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфепин-5-он **1**, содержащий нуклеофильный атом фосфора и электрофильную карбонильную группу в γ -положении к атому фосфора, легко вступает в реакции с хлоралем, гексафторацетоном, фенантренхиноном и дибензоилом, образуя различные производные P(V). Так, в реакции фосфепина **1** с хлоралем и гексафторацетоном образуются необычные «пропеллерные» структуры **2**, **3**, которые содержат три малых цикла, аннелированных по связи фосфор–углерод. При этом в ходе реакции участвуют атом фосфора и эндоциклическая карбонильная группа. В реакции с фенантренхиноном и дибензоилом образуются спирофосфораны с семичленным циклом **4**, **5**.

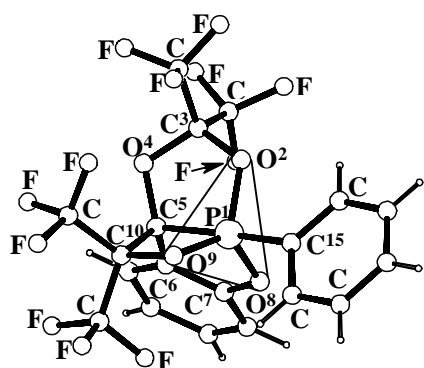
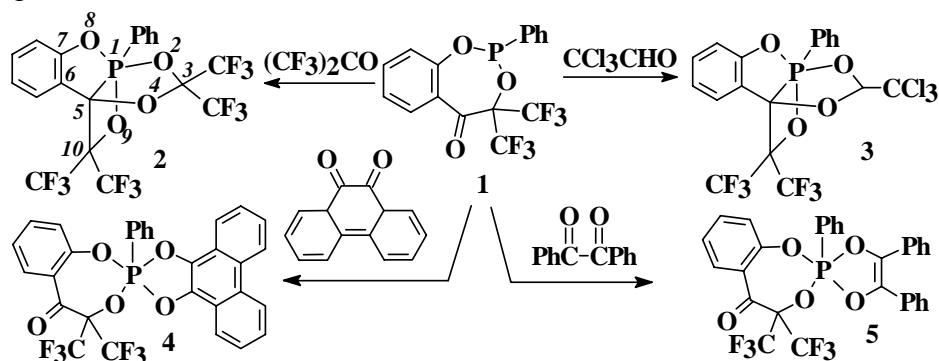


Рис. 1. Геометрия молекулы **2**.

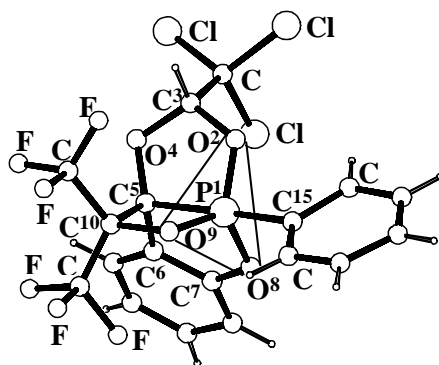


Рис. 2. Геометрия молекулы **3**.

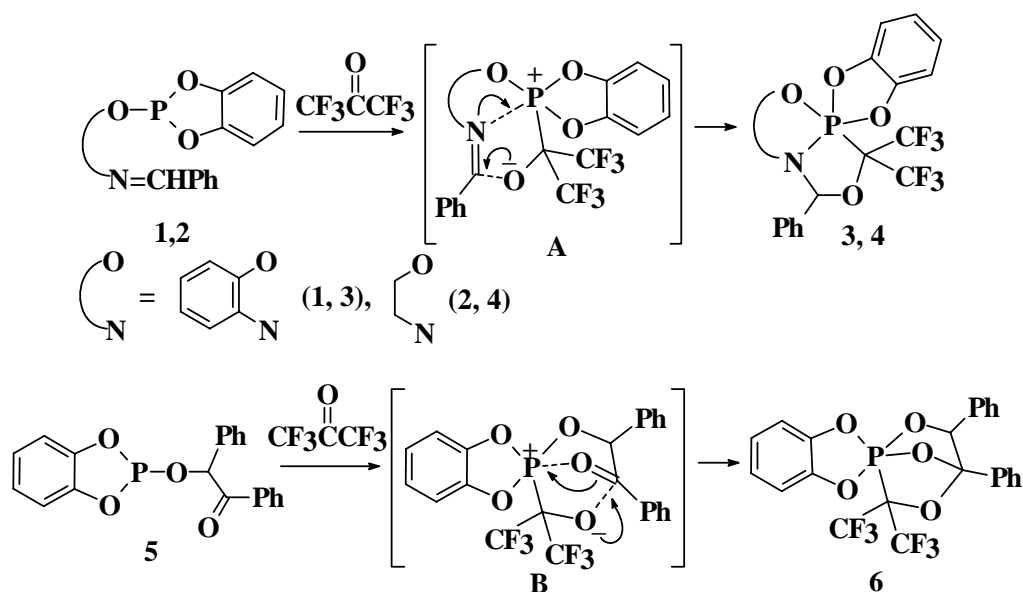
Структура фосфоранов **2,3** была доказана методами ЯМР и РСА (рис. 1, 2). Геометрия атома фосфора – искаженная тригональная бипирамида, необычной особенностью которой является аксиальное расположение связей P^1-C^5 и P^1-C^{15} , не согласующееся с правилом апикофильности (три атома кислорода O^2 , O^8 и O^9 лежат в ее основании).

ГЕКСАФТОРАЦЕТОН В РЕАКЦИЯХ С ПРОИЗВОДНЫМИ ФОСФОРА, СОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ В γ -ПОЛОЖЕНИИ. СИНТЕЗ ФОСФОРАНОВ СО СВЯЗЬЮ ФОСФОР–УГЛЕРОД

**В. Ф. Миронов, Л. М. Абдрахманова, Т. А. Баронова,
М. Н. Димухаметов, А. И. Коновалов**

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, ул. Арбузова, 8, 420088, Казань, Россия, E-mail: mironov@iopc.kncs.ru.

Известно, что производные P(III), содержащие в качестве одного из заместителей группу NCO, NCS, C \equiv CR, RC=CR₂, связанную непосредственно с фосфором, легко реагируют с карбонильными соединениями, приводя к образованию различных P-гетероциклов^{1,2}. В этих реакциях постулируется образование промежуточных биполярных ионов с фрагментом P–C–O[–] или P–O–C[–], в которых далее происходит внутримолекулярная атака анионной части на ненасыщенный заместитель при фосфоре, приводящая в конечном итоге к P-гетероциклам. Мы попытались распространить этот подход на производные P(III), содержащие непредельный фрагмент, который непосредственно с ним не связан. В качестве таких производных были выбраны 2-бензилиденаминофенил-, 2-бензилиденаминоэтил- и 2-(2-оксо-1,2-дифенил)этоксibenzo[*d*]-1,3,2-диоксафосфолы **1**, **2**, **5**, которые довольно устойчивы и не склонны к циклизациям.



Оказалось, что реакции соединений **1**, **2**, **5** с гексафторацетоном приводят к образованию спирофосфоранов со связью фосфор–углерод **3**, **4**, **6**. Очевидно, в возможных промежуточных биполярных ионах **A**, **B** быстрее происходит атака кислорода на экзоциклическую карбонильную и иминогруппу, чем перегруппировка P–C–O[–] → P–O–C[–].

¹ Pudovik A.N. *et al. Synthesis*. 1986, (10), 793-804.

² Миронов В.Ф. *et al. Учен. хим.* 1996, **65**(11), 1013-1051.

P-42

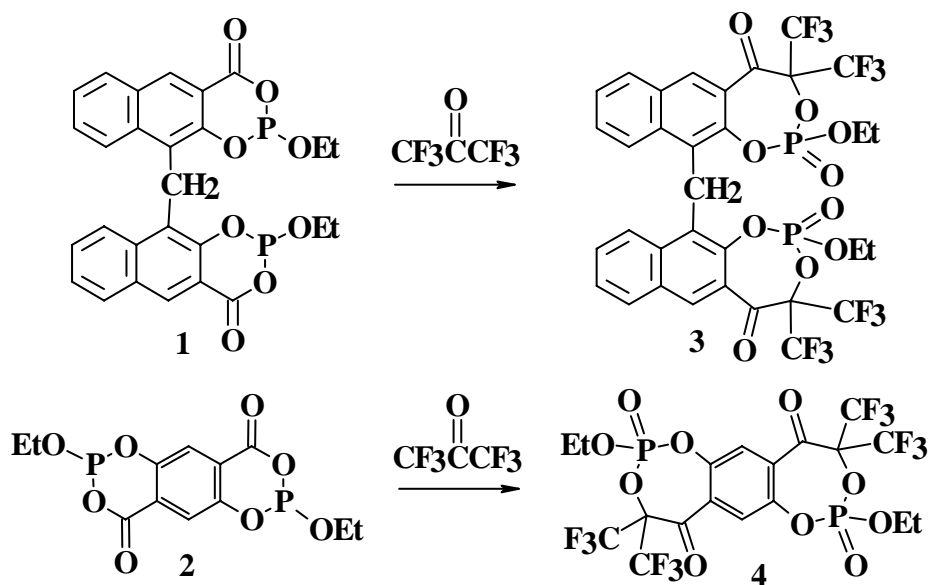
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПАМОЕВОЙ И 2,5-ДИГИДРОКСИТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ В РЕАКЦИЯХ С ГЕКСАФТОРАЦЕТОНОМ

Л. М. Абдрахманова^b, В. Ф. Миронов^{a,b}, Л. М. Бурнаева^b, И. В. Коновалова^b

^aИнститут органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра
РАН, ул. Арбузова, 8, 420088, Казань, Россия, E-mail: mironov@iopc.knc.ru

^bКазанский государственный университет, ул. Кремлевская, д. 18, 420008, Казань, Россия

Реакция 2-R-бензо-1,3,2-диоксафосфорин-4-онов с гексафторацетоном, как показано нами ранее^{1,2}, приводит к образованию семичленных гетероциклов – 2-R-4,4-бис(трифторметил)бензо[*d*]-1,3,2-диоксафосфепин-2,5-дионов, которые можно далее использовать в синтезе фторированных функционально замещенных кетонов^{3,4}. В данной работе предпринята попытка распространить этот подход на достаточно сложные фосфорилированные производные памоевой и 2,5-дигидрокситерефталевой кислот **1**, **2**. Эти соединения были получены нами реакцией этилдихлорфосфита с триметилсилильными производными соответствующих гидроксикарбоновых кислот. Реакции соединений **1**, **2** с избытком гексафторацетона протекают в мягких условиях, приводя к образованию диастереомерных (*d*, *l*- и *meso*-) дифосфепинов **3**, **4**.



Строение соединений **3**, **4** было доказано методом ЯМР с использованием методик COSY ¹H-¹H, HSQS и HMBC. Так, в спектре ЯМР ³¹P (121.42 МГц, CDCl₃) соединения **3** имеются два синглета (δ_P –12.1 и –12.3 м.д.). В спектре ЯМР ¹⁹F (282.4 МГц, CDCl₃), присутствуют четыре квартета неэквивалентных групп CF₃ обоих диастереомеров (δ_F –71.73 и –73.32, ⁴J_{FCCF} 9.4; δ_F –71.40 и –73.49 м.д., ⁴J_{FCCF} 9.2 Гц). В спектре ЯМР ¹⁹F (282.4 МГц, CDCl₃) выделенного диастереомера соединения **4** группы CF₃ также неэквивалентны (δ_F –72.31 и –73.09 м.д., два квартета, ⁴J_{FCCF} 9.2 Гц).

¹ Миронов В.Ф. *et al.* Журн. общ. хим. 1991, **61**(10), 2150-2154

² Миронов В.Ф. *et al.* Журн. общ. хим. 1995, **65**(12), 1986-1990.

³ Миронов В.Ф. *et al.* Журн. орг. хим. 1996, **32**(3), 403-405.

⁴ Миронов В.Ф. *et al.* Изв. АН. Сер. хим. 2004, (8), 1640-1646.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ РЯДА ЗАМЕЩЕННЫХ ФТОРБЕНЗОЛОВ

Н. В. Давыдова^a, В. Д. Юматов^b

^aНовосибирский государственный педагогический университет,
Естественно-географический факультет,
кафедра химии, ул. Виллюйская, 28, 630126, Новосибирск, Россия
E-mail: chemistry@ngs.ru

^bИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
просп. акад. Лаврентьева, 3, 630090, Новосибирск, Россия

Методом рентгеновской спектроскопии и квантово-химических расчетов исследуется электронное строение ряда фторзамещенных бензолов: C_6H_5F ; C_6F_6 ; $C_6F_5NO_2$; C_6F_5OH ; C_6F_5Cl и др. Соединения исследовались в газовой фазе методом электронного удара на рентгеновском спектрометре «Стеарат» (ИНХ СО РАН, Новосибирск). Были исследованы переходы: $MO \rightarrow C1s$ (СК α -спектры); $MO \rightarrow F1s$ (FK α -спектры);

$MO \rightarrow O1s$ (СК α -спектры); $MO \rightarrow N1s$ (НК α -спектры). Используя рентгеноэлектронные данные (ESCA), все рентгеновские спектры приведены к единой энергетической шкале потенциалов ионизации. Далее рентгеновские спектры совмещаются в данной шкале с фотоэлектронными спектрами. На основании такой картины получаем распределение электронной плотности по молекулярным орбиталям.

Экспериментальные спектры сопоставляются с теоретическими, которые строятся на основании квантово-химических расчетов, как полуэмпирических MNDO (программа MOPAC), так и неэмпирических (программа MONSTERGAUSS-81). Как правило, полуэмпирические расчеты воспроизводят структуру рентгеновских спектров лучше, чем расчеты *ab initio*. Исследование электронного строения фторзамещенных бензолов проводилось совместно с изучением распределения электронной плотности монозамещенных бензолов. Причем, если в монозамещенных бензолах электронная структура высших занятых орбиталей совпадает со структурой молекулы бензола, то

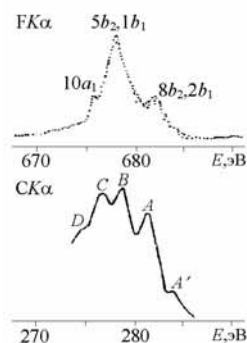


Рис.1 Рентгеновские спектры фторбензола

введение атомов фтора существенно не изменяет такой картины. В основном взаимодействие F—C происходит по σ -связям в более глубоких валентных орбиталях. На такое распределение указывает и эксперимент (см. рис.1). Действительно, спектр фтора сдвинут в сторону увеличения энергии связи относительно спектра углерода.

P-44

ДИОКСОКОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА (VI) С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ГИДРОКСАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

З. Ч. Кадырова

*Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан
ул. Х. Абдуллаева, 77а, 700170, Ташкент, Узбекистан
E-mail: zuhra@tk.uz*

Координационные соединения фторсодержащих гидроксамовых кислот (ГК) обладают выраженной противоопухолевой активностью⁴. Нами синтезирован ряд новых координационных соединений d-металлов (Mo(VI), W(VI)) с фторпроизводными бензгидроксамовой кислоты – 4-фторбензГК и 4-трифторметилбензГК.

Исходные лиганды получены путем конденсации соответствующих этиловых эфиров фторсодержащих бензойных кислот и бензоилхлоридов с гидроксиламином. Согласно спектроскопическим данным для растворов фторпроизводных бензГК характерно наличие кето-енольного равновесия. По рассчитанным квантово-химическим методом (PM3, *ab initio*) значениям теплот образования, для 4-трифторметилбензГК кетонная таутомерная форма ($\Delta H_f = -748$ кДж/моль) более предпочтительна, чем енольная ($\Delta H_f = -720$ кДж/моль). В случае 4-фторбензГК по сравнению с кето-формой ($\Delta H_f = -222$ кДж/моль) более энергетически выгодной является енольная ($\Delta H_f = -241$ кДж/моль).

Синтез комплексных соединений проводили в водно-спиртовых растворах при различных значениях pH. Состав и строение установлены на основании данных ИК, ПМР и дериватографического, элементного и рентгенофазового анализов.

Выделены координационные соединения общего состава (1 : 2) по отношению (металл : лиганд) и предложены следующие способы координации. Для соединений (I), полученных при $\text{pH} < 7$, отсутствие в спектре полос валентных колебаний ν_{OH} гидроксамовой группы, смещение полос $\nu_{\text{C=O}}$ лигандов до $1600\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, ν_{NH} до 3080 см^{-1} в низкочастотную область, свидетельствуют об образовании пятичленного хелатного цикла и координации лиганда в кетонной таутомерной форме. При значениях $\text{pH} > 7$ молекула лиганда в составе комплексов находится в енольной форме (II), что подтверждается исчезновением полосы колебаний ν_{OH} , NH и появлением полосы $\nu_{\text{C=N}}$.

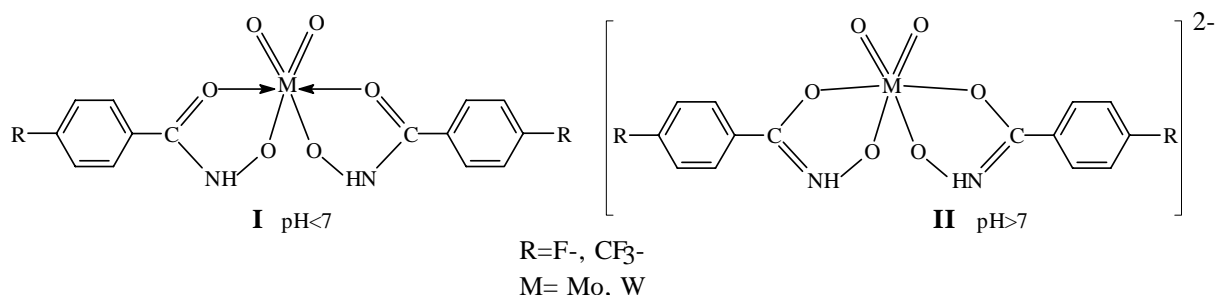


Рис. 1. Строение диоксокомплексов 4-фторбензГК и 4-трифторметилбензГК.

В ПМР спектре диамагнитных комплексов Mo(VI) в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ наряду с δ 12.5 [с, ш, 2H, NH] наблюдается слабopольное смещение сигналов ароматических протонов, а также изменяются КССВ кольца, что подтверждает указанный способ координации.

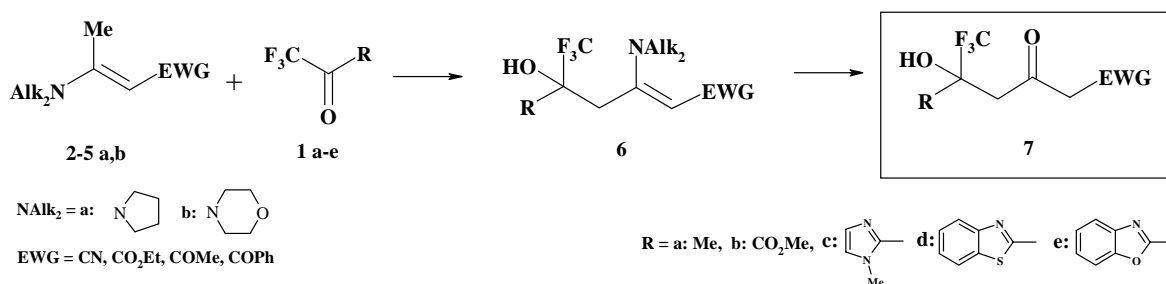
¹Li Q. *et al. J. Organomet. Chem.* 2004, **689**(24), 4584 - 4591.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ CF₃-СОДЕРЖАЩИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ НА ОСНОВЕ ЕНАМИНОВ

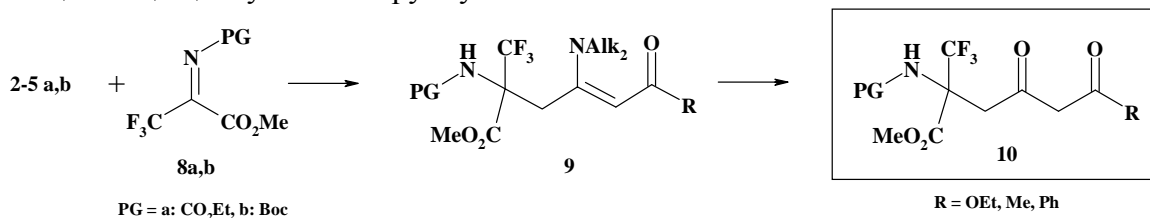
Д. А. Сибгатулин, Д. М. Волочнюк, А. Н. Костюк

*Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, 02094, Киев, Украина
E-mail: a.kostyuk@enamine.net*

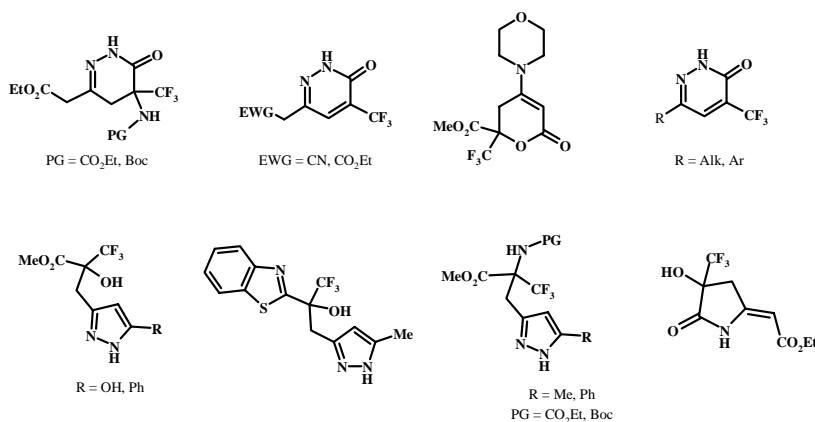
Изучено взаимодействие «пуш-пульных» енаминов **2-5**, содержащих в α-положении метильную группу, с рядом трифторметилкетонов **1**. Было найдено, что реакция протекает по метильной группе енамина, с образованием β'-функционализированных енаминов **7**.



При использовании N-замещенных иминов трифторметилпирувата **8a,b** в результате получают полифункциональные CF₃-содержащие 1,3-дикарбонильные соединения, содержащие защищенную аминогруппу **10**.



Полученные таким образом «building blocks» **7** и **10** были нами использованы в синтезе различных CF₃-содержащих гетероциклических соединений.



¹ Sibgatulin D.A. *et al. Synlett*, 2005, 1907.

² Sibgatulin D. A. *et al. Synthesis*, in press.

P-46

ФТОРЛАКТОНИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ДЕЙСТВИИ F-TEDA-BF₄ И XeF₂

Л. Ф. Лурье, Ю. А. Сергучев, М. В. Пономаренко, Г. В. Шевченко

Институт органической химии НАН Украины 02094, Киев, ул. Мурманская, 5.

E-mail: serg@mail.kar.net

Разработка простых одностадийных синтезов фторированных лактонов важна, поскольку по строению они подобны обладающим полезными биологическими свойствами фторированным углеводам.

Здесь мы представляем результаты по фторированию бициклических норборненкарбоновых кислот, их эфиров и 4-фенил-3-бутеновой кислоты линейного строения с электрофильными реагентами 1-хлорметил-4-фтор-1,4-дiazониабисцикло-[2.2.2]октан бис(тетрафторборатом) (F-TEDA-BF₄) и XeF₂.

Реакция 5-норборнен-эндо-2-карбоновой кислоты и ее метилового эфира с F-TEDA-BF₄ и XeF₂ протекает неселективно с образованием продуктов фторлактонизации, присоединения и перегруппировок¹.

Селективная фторлактонизация осуществляется при взаимодействии *цис*-5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновой кислоты (**1a**) и ее диметилового эфира (**1б**) с F-TEDA-BF₄ и XeF₂¹.

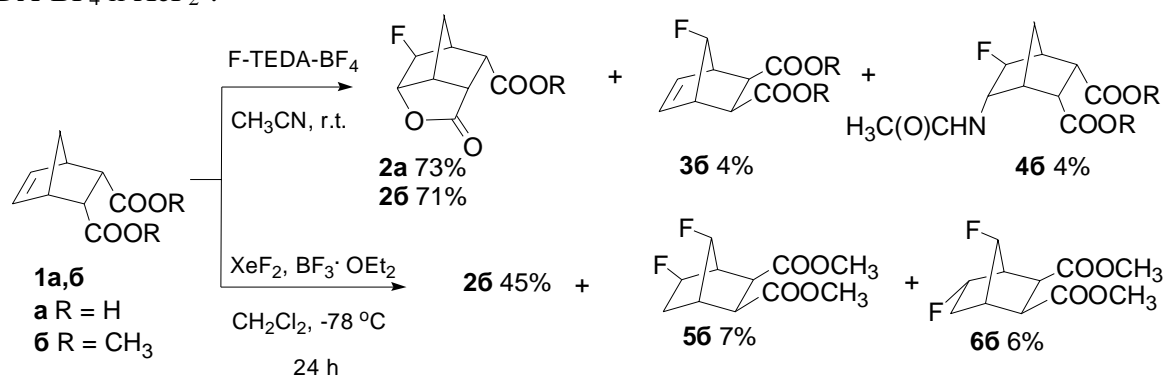


Схема 1.

Несколько циклических фторсодержащих γ -лактонов и лактамов получено в реакции 4-фенил-3-бутеновой кислоты с F-TEDA-BF₄².

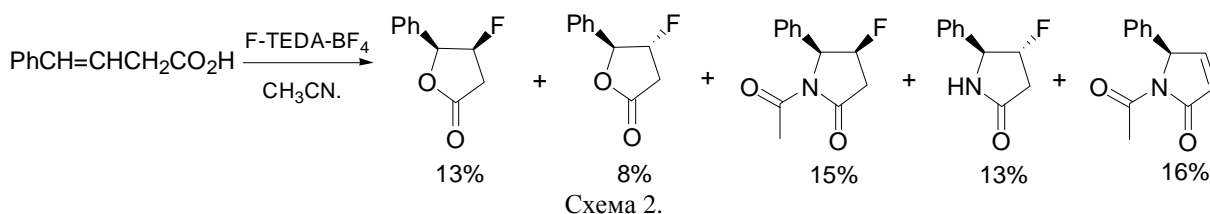


Схема 2.

Обсуждаются факторы ответственные за селективность фторлактонизации. Постулируется, что фторлактонизация ненасыщенных кислот и их эфиров протекает через «открытый» фторкарбокатионный интермедиат, который в реакции с XeF₂ представляет собой тесную ионную пару.

¹ Lourie L.F. et al. *J. Fluorine Chem.* 2006 (in press).

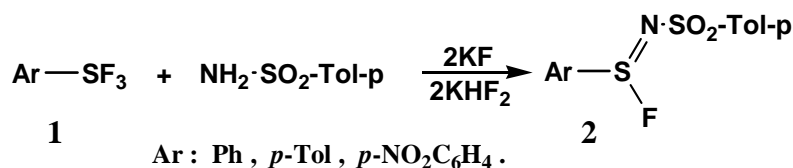
² Сергучев Ю.А. et al. *Журнал орг. и фарм. химии.* 2005, 3, 28–31.

РЕАКЦИЯ ФТОРАНГИДРИДОВ АРИЛ-N-(*para*-ТОЛИЛСУЛЬФОНИЛ)-СУЛЬФИНИМИДОВЫХ КИСЛОТ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ

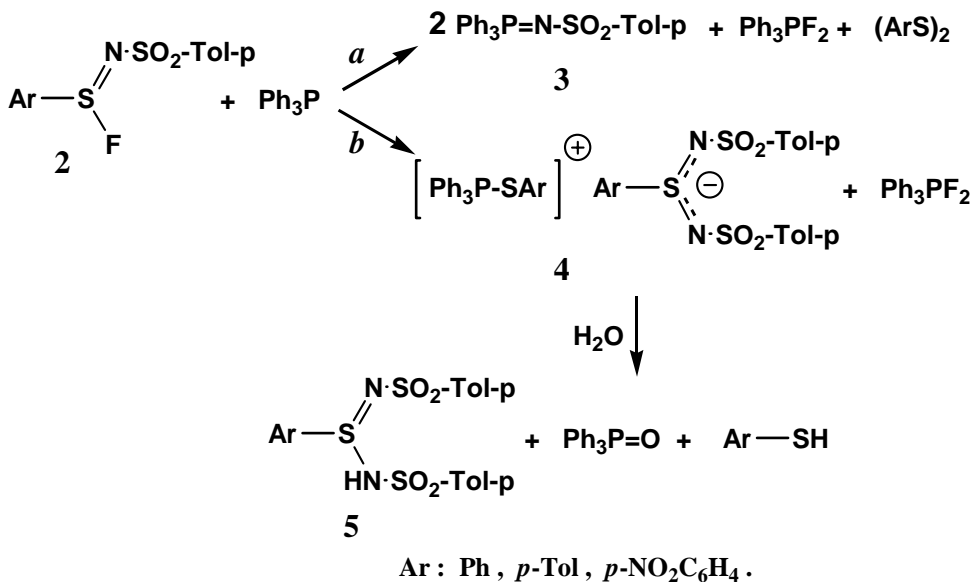
В. Е. Пашинник, А. В. Боровиков, Ю. Г. Шермолович

Институт органической химии НАН Украины, Мурманская 5, 02094, Киев, Украина
E-mail: pasha@bpci.kiev.ua

Фторангидриды арил-N-(*para*-толилсульфонил)-сульфинимидовых кислот **2** были получены взаимодействием арилтрифторидов серы **1** с *para*-толуолсульфамидом в присутствии фторида калия.



Исследовано взаимодействие фторангидридов арил-N-(*para*-толилсульфонил)-сульфинимидовых кислот **2** с трифенилфосфином. Реакция протекает по двум направлениям. Путь *a* ведёт к образованию иминофосфорана **3**, диарилдисульфидов и дифтортрифенилфосфорана. Путь *b* ведёт к образованию фосфониевых солей **4** и дифтортрифенилфосфорана. Фосфониевые соли **4** легко гидролизуются влагой воздуха до соответствующих амидов сульфинимидовых кислот **5**, окиси трифенилфосфина и тиофенолов.



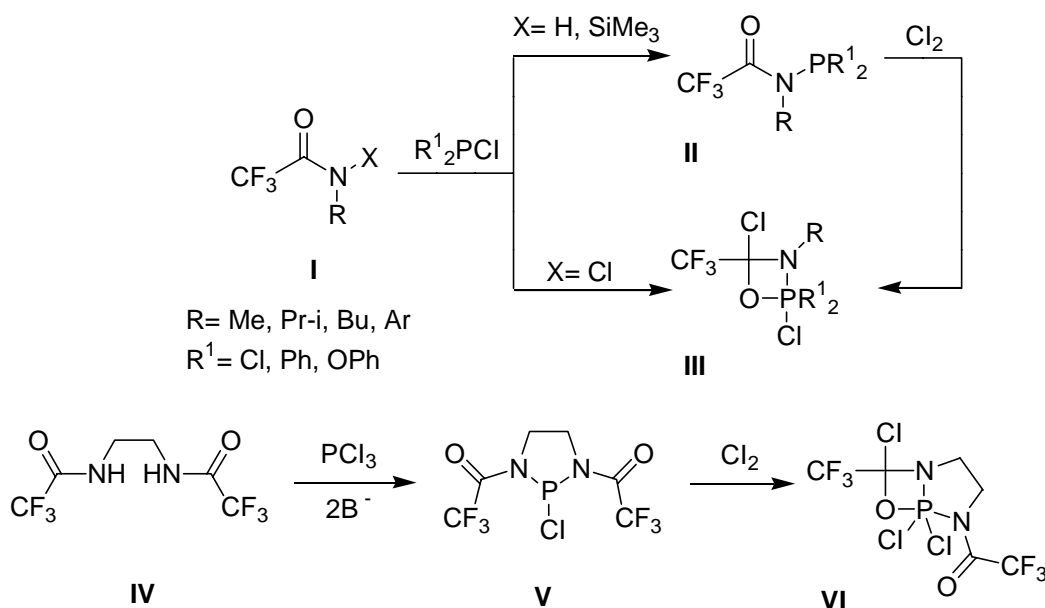
P-48

N-АЛКИЛ(АРИЛ)АМИДЫ ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ 1,3,2-λ⁵-ОКСАЗАФОСФЕТАНОВ

А. Д. Сеница, А. А. Шалимов, Л. И. Нестерова, Д. М. Маленко

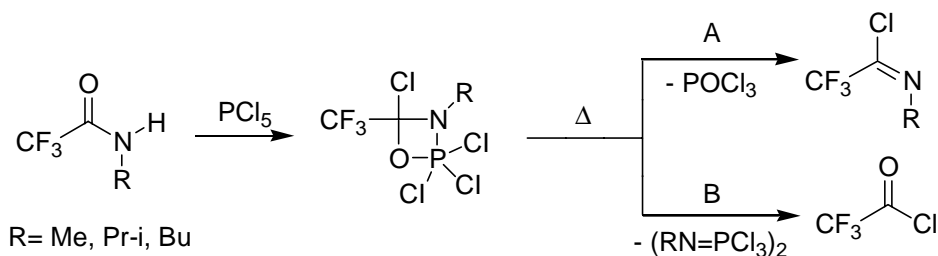
Институт органической химии НАН Украины, Мурманская 5, 02094, Киев, Украина
E-mail: ashal@ukr.net

На основе N-алкил(арил)трифторацетамидов, их N-хлор-, N-триметилсилил- (I, IV) и N-P^{III}-фосфорилированных (II, V) производных разработаны удобные методы синтеза практически неизвестных ранее оксазафосфетанов с трифторметильной группой и пентакоординированным атомом фосфора (III, VI).



Наличие трифторметильной или других полигалогеналкильных групп является необходимым для образования и стабилизации оксазафосфетанов.

Впервые показано, что оксазафосфетаны являются промежуточными продуктами в синтезе трифторацетимидоилхлоридов из N-замещенных трифторацетамидов и PCl₅.



Тетрахлороксазафосфетаны (III, R¹ = Cl) были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

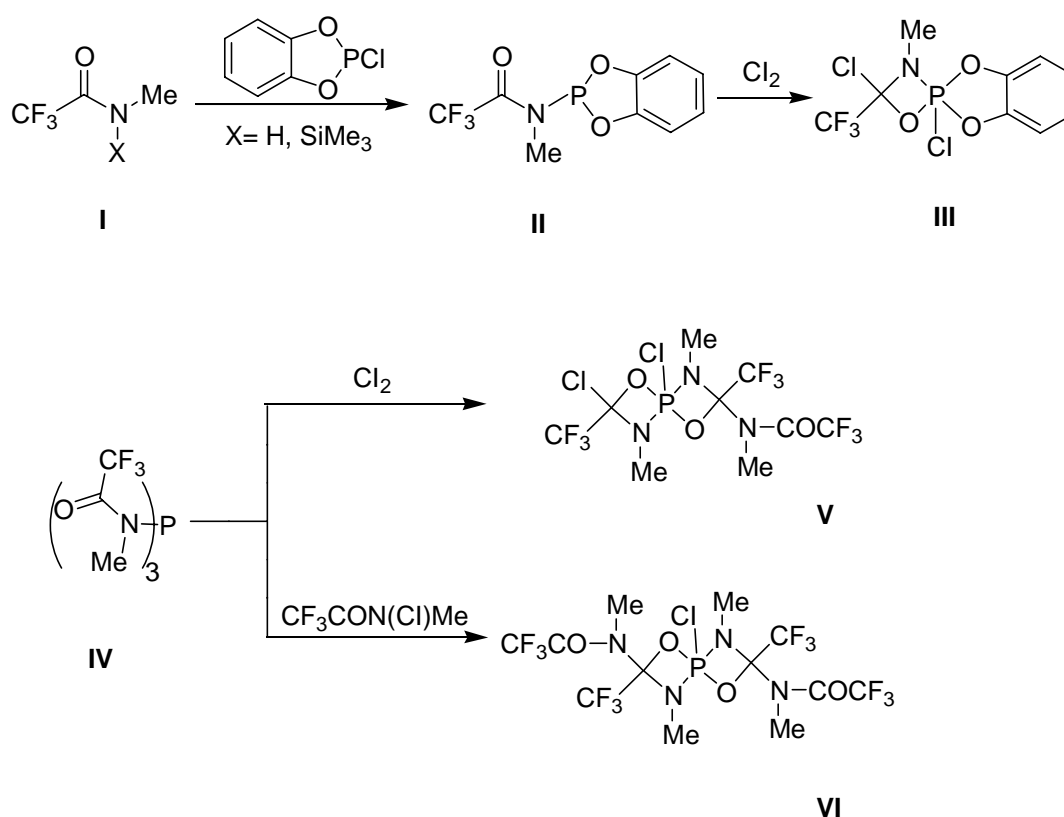
При термораспаде оксазафосфетанов разветвление алкильного радикала благоприятствует реализации направления А, напротив, для N-арильных производных направление В является доминирующим.

СПИРОЦИКЛИЧЕСКИЕ 1,3,2- λ^5 -ОКСАЗАФОСФЕТАНЫ С ТРИФТОРМЕТИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

А. Д. Сеница, А. А. Шалимов, Л. И. Нестерова, Д. М. Маленко

Институт органической химии НАН Украины, Мурманская 5, 02094, Киев, Украина
E-mail: ashal@ukr.net

N-Метилтрифторацетамид и его N-P^{III}-фосфорилированные (II, IV) производные являются удобными исходными реагентами для получения спироциклических оксазафосфетанов (III, V, VI) с C-трифторметильной группой¹.



Образование спирофосфоранов (V, VI) сопровождается P→C триадной миграцией одной (V) или двух (VI) трифторацетамидных групп. Стабилизации спироциклических производных благоприятствует наличие электроотрицательных трифторметильных и трифторметиламидных групп. Строение спирофосфоранов было подтверждено спектральными данными, а для соединения (VI) и данными рентгено-структурного анализа.

¹ Сеница А.Д. *et al.* ЖОХ, 1995, **65**(2), 232-239.

P-50

ПРОИЗВОДНЫЕ 5,5,6-ТРИФТОР-7-ОКСА-БИЦИКЛО[2.2.1]- ГЕПТ-2-ЕН-6-ЭКСО-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

К. Н. Герасимов, А. Ф. Елеев, В. С. Кузьмин, С. С. Хохлов

Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии, шоссе Энтузиастов, 23, 111024, Москва, Россия
E-mail: arc.sioct@mail.magelan.ru

В поиске потенциальных ингибиторов шикимат-киназы (Shikimate kinase), субстратом которой является шикимовая кислота, осуществлен синтез производных 5,5,6-трифтор-7-окса-бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен-6-экс-карбоновой кислоты для исследования их противотуберкулезной активности. Продуктами [2+4]-циклоприсоединения трифторакирилонитрила к фурану являются два изомера нитрила 5,5,6-трифтор-7-окса-бицикло[2.2.1]-гепт-2-ен-6-карбоновой кислоты в соотношении 65:35. После выделения изомеров (препаративная ГЖХ) в индивидуальном состоянии методом РСА было установлено, что основным продуктом является экзо-изомер 1.

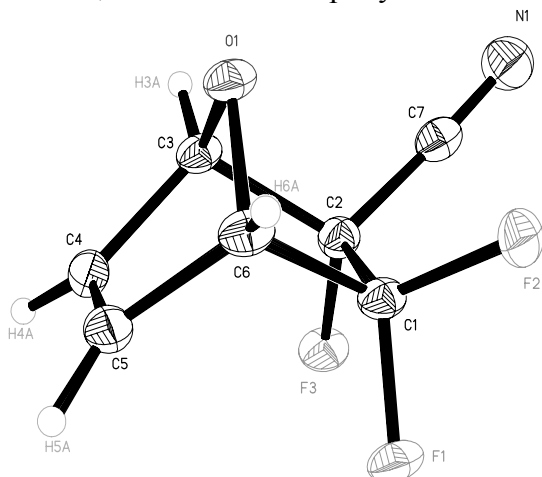
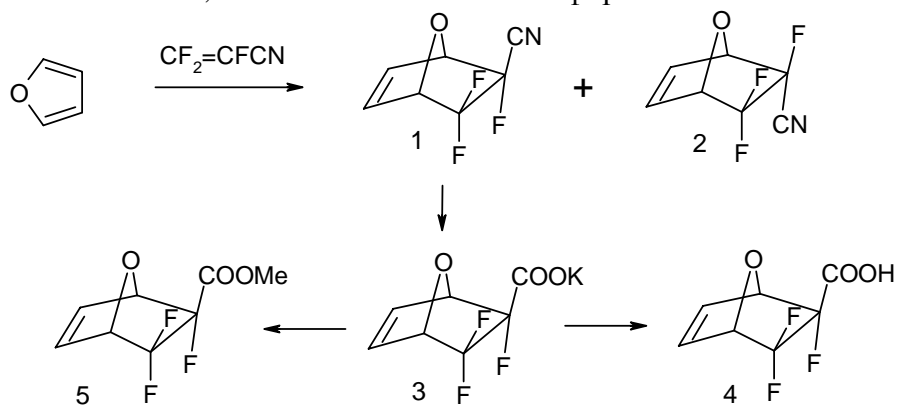


Рис.1. Пространственное расположение атомов в молекуле экзо-изомера 1

Длины связей и валентные углы имеют значения, обычные для бициклической системы. В кристалле отсутствуют короткие межмолекулярные контакты, что объясняет высокую летучесть соединения. На его основе были получены экзо-изомерные производные: калиевая соль 3, кислота 4 и метиловый эфир 5.



Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 708)

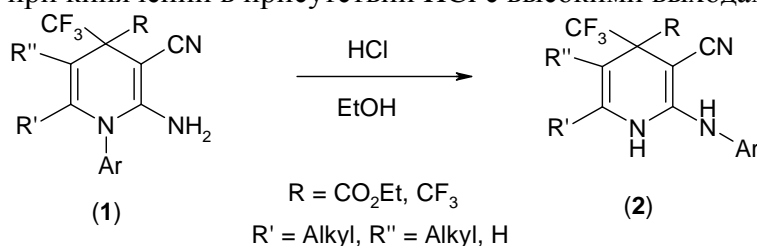
ПЕРЕГРУППИРОВКА 2-АМИНО-1-АРИЛ-4-ТРИФТОРМЕТИЛ-1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ

**П. В. Пастернак, В. И. Дяченко, З. А. Старикова,
А. С. Перегудов, М. Ю. Антипин, Н. Д. Чкаников**

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: Faftor353@ineos.ac.ru*

В настоящее время интенсивно развиваются методы синтеза замещенных полифункциональных пиридинов⁵. Разработаны методы синтеза разнообразных 2-амино-3-циано-4-фторалкил-1,4-дигидрированных гетероциклов как потенциальных инсектицидов^{6,7,8}. Наряду с разработкой методов синтеза важен и поиск новых превращений в ряду этих соединений, изучение их химических свойств.

Нами обнаружено, что 2-амино-1-арил-4-трифторметил-3-циано-1,4-дигидропиридины² (**1**) претерпевают неизвестную ранее перегруппировку. При этом образуются 2-ариламино-1,4-дигидропиридины (**2**). Перегруппировка происходит в спиртовом растворе при кипячении в присутствии HCl с высокими выходами.



Ближайшей аналогией этой реакции является перегруппировка Димрота⁹ в пиридиновом ряду, которая осуществляется в щелочной среде, и движущей ее силой является выигрыш в энергии за счет ароматизации конечного продукта. В нашем же случае формально имеет место миграция арильного заместителя от эндоциклического к экзоциклическому атому азота с сохранением распределения двойных связей. Строение соединений (**2**) доказано ЯМР-спектроскопией и РСА. Исходные (**1**) запатентованы¹⁰ как инсектициды, в этой связи обнаруженное новое превращение приобретает дополнительную актуальность.

Работа выполнена при финансовой поддержке E.I. Du Pont de Nemours Co. в рамках партнерского проекта международного научно-технического центра (ISTC).

⁵ Литвинов В.П. *Успехи химии*, 2003, **72**, 75.

⁶ Тютин В.Ю. *et al. Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1993, 552.

⁷ Golubev A.S. *et al. J. Fluorine Chem.* 2002, **114**, 63.

⁸ Pasternak P. V. *et al. J. Fluorine Chem.* 2004, **125**, 1853.

⁹ Wahren M. *Z. Chem.* 1969, 9, 241.

¹⁰ WO 97,11057; *Chem. Abstrs.* 1997, **126**, 305586f.

P-52

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФТОРФОСФАТА ЛИТИЯ

Н. Г. Васильев, Б. А. Князев

*Государственный институт технологии органического синтеза (ФГУП ГИТОС),
412950, г. Шиханы, Саратовская область, Россия
Факс: 8(84593)-5-16-79*

Гексафторфосфат лития LiPF_6 – одна из основных солей, применяемых в составе электролитов для литиевых химических источников тока. Соединение очень гигроскопично и термолабильно, но для использования должно быть получено в высокочистом и безводном состоянии ($\geq 99,9\%$ масс), что создаёт массу технологических трудностей.

Известно до 20 основных методов получения гексафторфосфата лития.

Основной метод получения LiPF_6 , рассматриваемый и разрабатываемый в мире в настоящее время, – реакция пентафторида фосфора с хлоридом или фторидом лития в среде жидкого фтористого водорода при низких температурах (порядка минус 80°). Это достаточно сложно и опасно в исполнении.

Нами предложен новый, удобный для технологического использования способ получения LiPF_6 в виде раствора в пропиленкарбонате.

На первой стадии пентагалогенид фосфора фторируют солевым фторирующим агентом в среде высококипящего растворителя с получением смеси солей, содержащей гексафторфосфатный анион.

Из данной технической смеси извлекают гексафторфосфат-анион в виде гексафторфосфата пиридиния, который очищают перекристаллизацией. Это соединение далее вводят в реакцию с гидроокисью лития в пропиленкарбонате. После отгонки лёгких продуктов реакции получают непосредственно раствор гексафторфосфата лития в пропиленкарбонате, пригодный для изготовления из него электролита путём разбавления подходящими растворителями.

Данный способ защищён патентами Российской Федерации. Он прост в исполнении, не требует применения опасных в обращении веществ, на стадиях процесса отсутствуют экстремальные параметры.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 2478).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ

В. Ф. Вахер, Б. А. Князев

*Государственный институт технологии органического синтеза (ФГУП ГИТОС),
412950, г. Шиханы, Саратовская область, Россия
Факс: 8(84593)-5-16-79*

Гексафторарсенат лития LiAsF_6 – одна из основных солей, применяемых в составе электролитов для литиевых химических источников тока.

Гексафторарсенат лития – гигроскопичное ионное соединение. Для использования в химических источниках тока оно должно быть получено в высокочистом безводном состоянии ($\geq 99,9\%$ масс).

В мировой практике существует порядка 20 основных способов получения LiAsF_6 . Как правило, они основаны на использовании агрессивного фтористого водорода в жидком или газообразном состоянии в качестве фторирующего агента. Это сложно и достаточно опасно.

Нами предложен новый, удобный в технологическом исполнении способ получения гексафторарсената лития.

На первой стадии получают гексафтормышьяковую кислоту взаимодействием мышьяковой и плавиковой кислот в присутствии связующего воду компонента – уксусного ангидрида. Полученный раствор HAsF_6 в уксусной кислоте далее в том же реакторе обрабатывают карбонатом лития с образованием гексафторарсената лития с выходом, близким к теоретическому. После отгонки уксусной кислоты техническую соль подвергают двухступенчатой очистке: сначала нейтрализуют и удаляют кислые примеси, а затем перекристаллизовывают из растворителя.

Данный способ защищён патентами Российской Федерации. Он прост в исполнении, экологически малоопасен.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 2478).

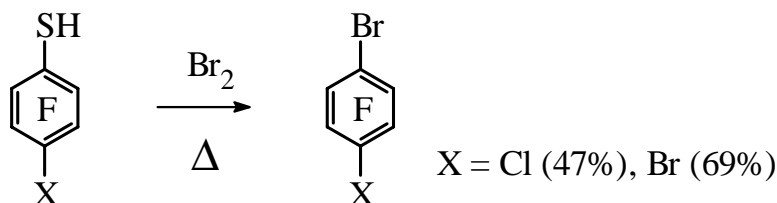
P-54

СИНТЕЗЫ ХЛОР- И БРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФТОРАРЕНОВ СОПИРОЛИЗОМ ПОЛИФТОРАРЕНМОНО- И -ДИТИОЛОВ С ХЛОРОМ И БРОМОМ

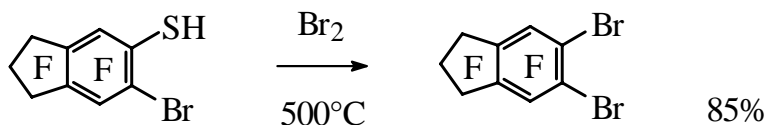
П. В. Никульшин, А. М. Максимов, В. Е. Платонов

Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

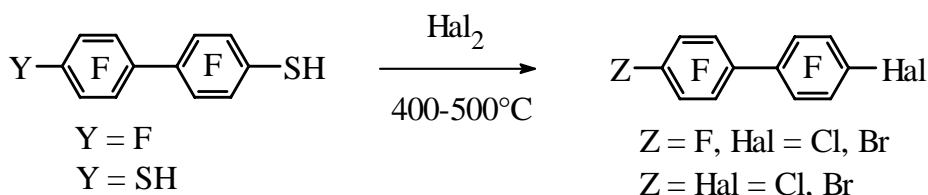
Разработан метод синтеза моно-, ди-, трихлор- и моно-, дибромсодержащих полифтораренов сопиролизом полифтораренмоно- и -дителиолов с хлором и бромом в проточной системе. Таким образом из 4-хлортетрафторбензолтиола и брома при 350°C получен 4-хлорбромтетрафторбензол; аналогичная реакция 4-бромтетрафторбензолтиола с бромом при 450°C дает 1,4-дибромтетрафторбензол.



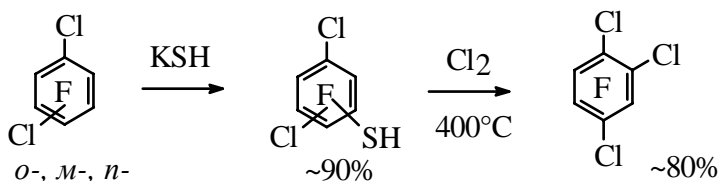
Подобное превращение было осуществлено нами для производных перфториндана. Так, сопиролиз 6-бром-5-октафториндантиола с бромом приводит к 5,6-дибромоктафториндану.



На примере сопиролиза моно- и дитиольных производных декафтордифенила с хлором или бромом показана возможность замены как одной SH-группы (в монотиолах), так и двух SH-групп с образованием соответствующих моно- и дигалогенсодержащих соединений.



На основе технической смеси дихлортетрафторбензолов этим методом нами получен 1,2,4-трихлортрифторбензол.



Пути этих превращений обсуждаются.

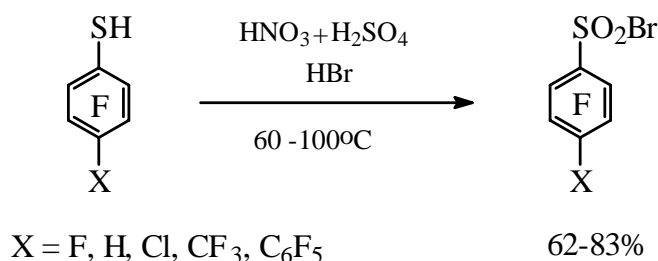
Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (ИП №9.4).

ПОЛИФТОРАРЕНСУЛЬФОНИЛБРОМИДЫ. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ

В. Е. Платонов, В. В. Киреев, А. М. Максимов, Р. А. Бредихин

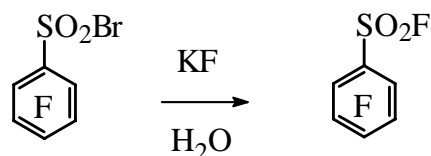
*Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru*

Разработан метод синтеза практически неизвестных полифтораренсульфонилбромидов действием на полифторарентиолы смеси бромистоводородной, азотной и серной кислот. Этот метод был использован для получения пентафторбензолсульфонилбромида и его 4-замещенных производных с хорошими выходами.



Обсуждаются пути образования полифтораренсульфонилбромидов.

Изучены некоторые химические превращения полифтораренсульфонилбромидов, и в частности реакции с KF, бромистым и хлористым алилами. Так, с KF образуются соответствующие полифтораренсульфонилфториды.



Будут описаны в качестве примера реакции пентафторбензолсульфонилбромида с бромистым и хлористым алилами.

P-56

ПОЛУЧЕНИЕ И СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОР-1-ФЕНИЛ-1,2-ДИЭТИЛБЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ

В. Р. Сиянков, Т. В. Меженкова, В. М. Карпов, В. Е. Платонов

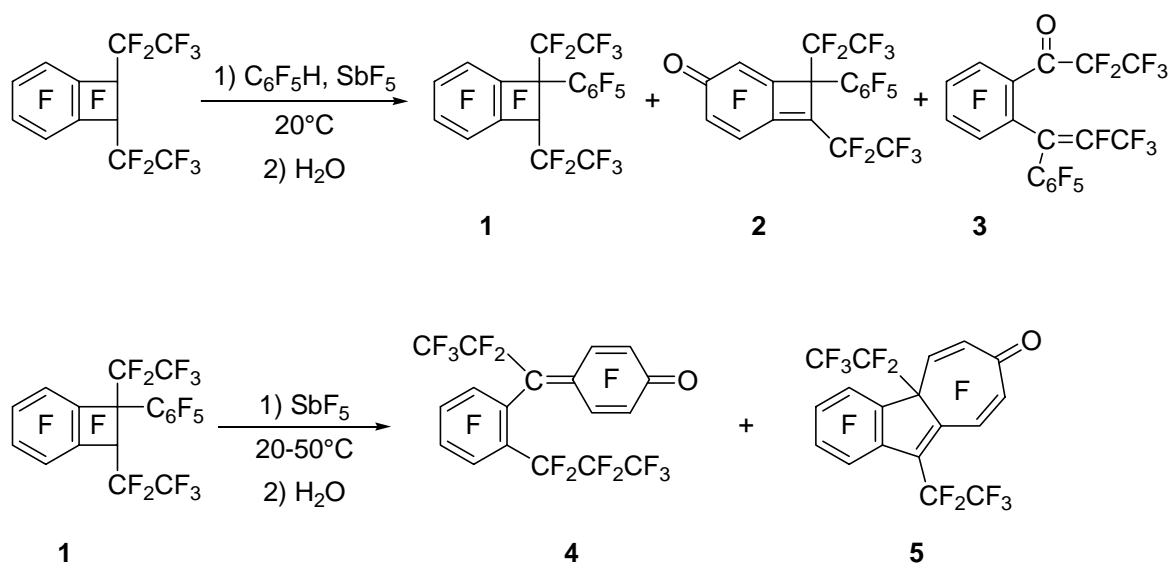
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

пр. академика Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия

E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Взаимодействие перфтор-1,2-диэтилбензоциклобутена с пентафторбензолом в среде SbF_5 с последующей обработкой реакционной смеси водой приводит к образованию перфтор-1-фенил-1,2-диэтилбензоциклобутена (**1**) наряду с перфторированными 8-фенил-7,8-диэтилбензоцикло[4.2.0]окта-1,4,6-триен-3-оном (**2**) и 2-(1-фенилпропен-1-ил)-(1-оксопропил)бензолом (**3**). При длительном выдерживании соединения **1** в избытке пятифтористой сурьмы наряду с раскрытием четырехчленного цикла происходит необычная перестройка углеродного скелета субстрата, включающая расширение шестичленного ароматического кольца до семичленного цикла. В результате после гидролиза реакционной массы получены перфторированные 2-[1-(4-оксогекса-2,5-диенилиден)пропил]пропилбензол (**4**) и 4b,10-диэтилциклогепт[а]инден-7(4bH)-он (**5**).

Обсуждаются пути протекания реакций.



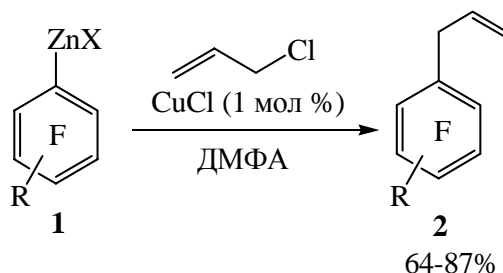
РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРИЛЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С АЛЛИЛГАЛОГЕНИДАМИ И ХЛОРАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А. С. Виноградов, В. И. Краснов, В. Е. Платонов

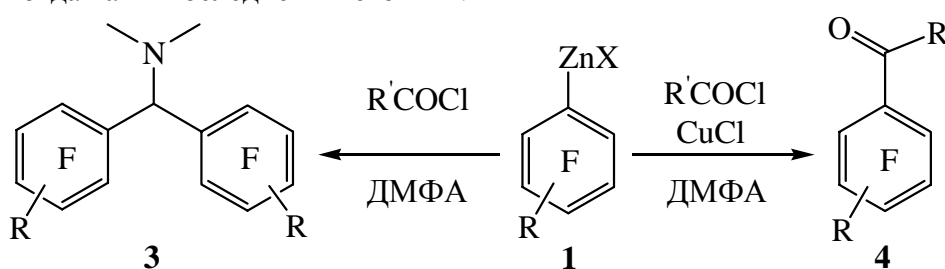
Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Нами найдено, что полифторароматические цинкорганические соединения **1** могут быть использованы для получения аллилполифтораренов **2**, N,N-диметиламинобис(перфторарил)метанов **3** и полифторароматических кетонов **4**. Цинкорганические соединения **1** были получены из хлорполифтораренов и Zn в ДМФА, а также из перфтораренов и Zn в ДМФА в присутствии SnCl₂^{1,2}.

Из Ar_fZnX и аллилбромидом образуются соединения **2**. Найдено различие в реакционной способности Ar_fZnX по отношению к аллилбромиду и аллилхлориду. В последнем случае реакция происходит в присутствии галогенидов меди(I), ускоряющих процесс образования соединений **2**.



Реакции Ar_fZnX с хлорангидридами карбоновых кислот в ДМФА в отсутствие или в присутствии CuCl привели к различного типа продуктам. В первом случае образуются соединения **3**, тогда как в последнем - кетоны **4**.



Приведенные выше соединения были получены в ряду полифторированных производных бензола, индана и пиридина. Для синтеза кетонов **4** использованы хлорангидриды алифатических и ароматических карбоновых кислот.

Обсуждаются механизмы реакций, включая промежуточное образование медьорганических соединений при использовании добавок галогенидов меди(I) к Ar_fZnX.

¹ Miller A.O. et al. *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 3817.

² Виноградов А.С. et al. *ЖОрХ*. в печати.

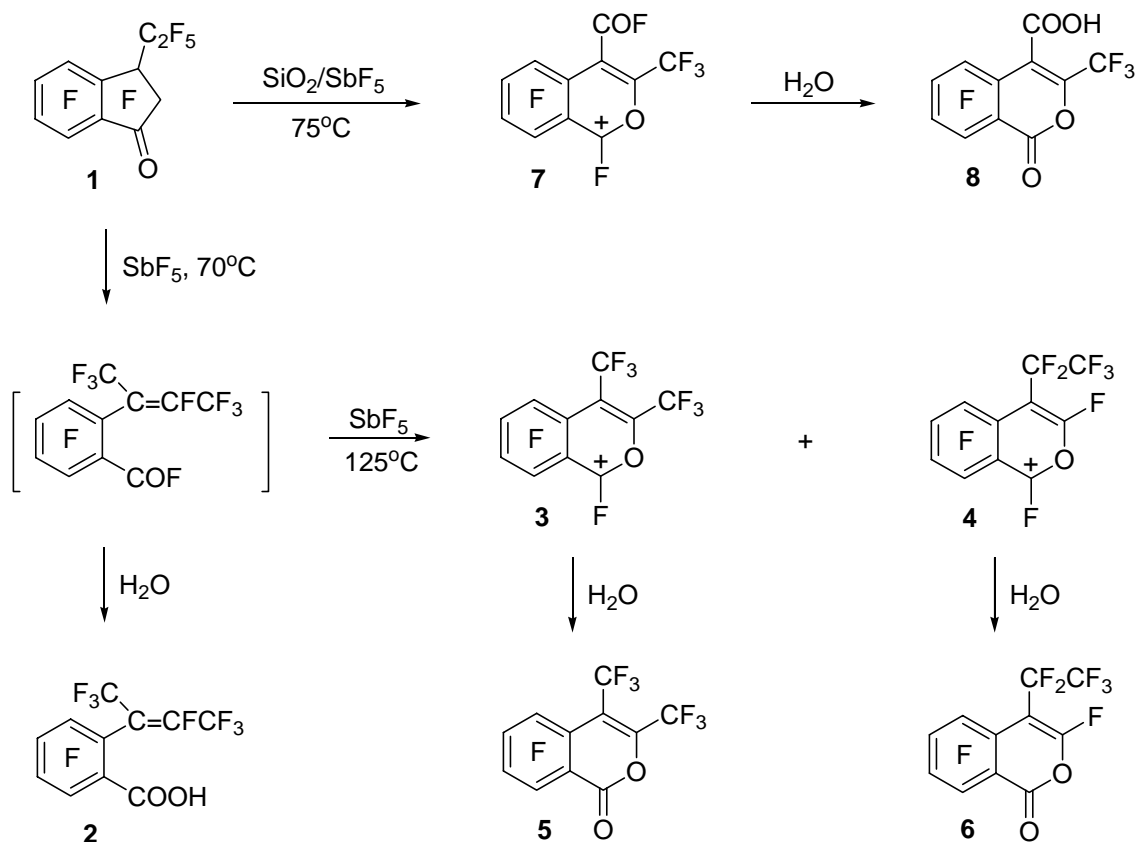
P-58

СКЕЛЕТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРФТОР-3-ЭТИЛИНДАН-1-ОНА В РЕАКЦИИ С SbF_5 И $\text{SiO}_2/\text{SbF}_5$

Я. В. Зонов, В. М. Карпов, В. Е. Платонов

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
пр. акад. Лаврентьева, 9, 630090, Новосибирск, Россия
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

При нагревании перфтор-3-этилиндан-1-она (**1**) с SbF_5 при 70°C , после обработки реакционной смеси водой, получается перфтор-2-(бут-2-ен-2-ил)бензойная кислота (**2**) в виде *E*- и *Z*-изомеров. При повышении температуры реакции до 125°C (7 ч) образуется раствор солей перфтор-3,4-диметил-1*H*-изохромен-1-ильного (**3**) и перфтор-4-этил-1*H*-изохромен-1-ильного (**4**) катионов. Гидролиз раствора солей дает перфтор-3,4-диметилизохромен-1-он (**5**) и перфтор-4-этилизохромен-1-он (**6**) соответственно. Увеличение времени реакции (86 ч) приводит к образованию раствора, содержащего только соль катиона **3**. В реакции как кетона **1**, так и перфтор-1-этилиндана с избытком SiO_2 в среде SbF_5 при 75°C образуется раствор соли 4-фторкарбонил-перфтор-3-метил-1*H*-изохромен-1-ильного катиона (**7**). Гидролиз последнего дает кислоту **8**. Отдельным экспериментом показано, что соль катиона **3** практически не реагирует с SiO_2 даже при 125°C . Обсуждаются механизмы реакций.



ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

**В. В. Корнилов^a, Л. Н. Косарева^a, Б. А. Мельниченко^a, Б. Н. Максимов^a,
А. Н. Куликов^b**

^aФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия»,
пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: boris_maximov@mail.ru

^bВоенно-медицинская академия им. С. М. Кирова
ул. Лебедева, 6, 194044, Санкт-Петербург, Россия

Широкое применение полифторированных соединений в различных областях медицины основано на их уникальных физико-химических свойствах: химической стабильности, высокой растворимости в них газов (O₂ до 50% об.), высоком удельном весе (~1,9), низком поверхностном натяжении, высокой прозрачности, для отдельных соединений – высокой рентгеноконтрастности и др.

Высокая растворимость газов (O₂, CO₂ и др.) в перфторуглеродах предопределила использование их в качестве эффективных газотранспортных сред.

С учетом специфики применения полифторированных соединений для медицинских целей, чрезвычайно важной является проблема их очистки до биологически инертного состояния, которое определяется содержанием основного вещества (>99,9%) и наличием примесей в пересчете на связанный фторид-ион (не более 10⁻⁵ мол/л).

Величина связанного фторид-иона характеризует количество реакционно-способных фторсодержащих примесей в основном соединении и определяется с помощью фторселективного электрода.

Авторами исследован путь получения высокочистых полифторированных соединений с использованием адсорбционных методов очистки. Так, после ректификации и предварительной очистки от кислых примесей полифторированное соединение пропускают последовательно через колонны, заполненные активированным углем и трепелом (кизельгуром) при температуре 20 ÷ 100 °С, при этом достигается содержание фторид-иона 1-2·10⁻⁵ моль/л.

Этим методом проведена очистка до вышеприведенных параметров перфтордекалина, перфторполиэфиров R_FO[CF(CF₃)-CF₂O]_nR_F, перфтороктилбромида, перфторированных третичных аминов. Одновременно при таком методе очистки удельное электрическое сопротивление соединений повышается до уровня 1·10¹⁵ ом·см.

Очищенные таким образом полифторированные соединения могут быть использованы в офтальмологии, бронхоскопии, в качестве газотранспортных средств в медицинской практике.

P-60

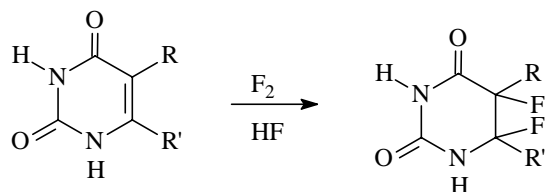
РЕАКЦИИ 5,6-ЗАМЕЩЕННЫХ УРАЦИЛОВ С ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Г. Семенов, Б. Н. Максимов

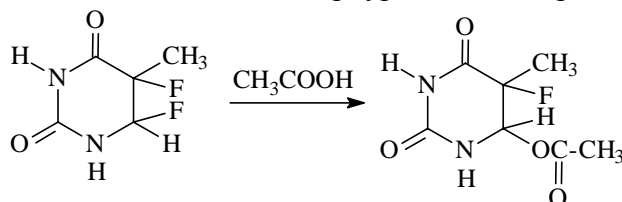
ФГУП «РНЦ «Прикладная химия»», пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: boris_maximov@mail.ru

Методами тонкослойной хроматографии, жидкостной хроматографии высокого разрешения, ИК-, УФ- и ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии исследован состав продуктов взаимодействия урацила и 5,6-замещенных урацилов (заместители – CH_3 , F , Cl , Br , NO_2) и 6-азаурацила с элементарным фтором в среде безводного фтористого водорода при различных концентрациях реагентов и условиях реакции.

Показано отсутствие образования 5-фторурацила (урацилов) в случае наличия заместителя в положении 6, в то время как происходит присоединение молекулы фтора по двойной связи в положение 5,6:

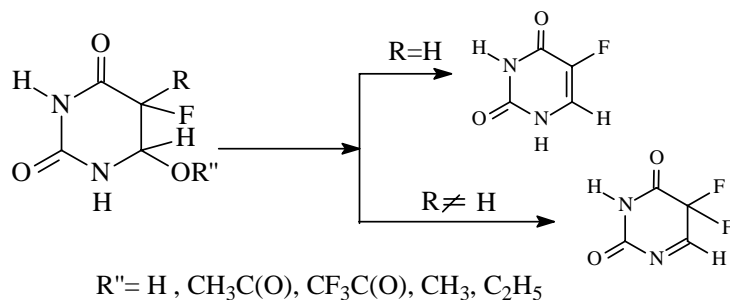


Полученные 5,6-дифторпроизводные замещенных урацилов – вполне устойчивые соединения (кроме 6-азаурацила). Их гидролиз, алкоголиз, а также ацидолиз приводит к образованию 5-фтор-6-замещенных -5,6-дигидроурацилов, например:



Строение полученных соединений подтверждено встречным синтезом при обработке фтором растворов замещенных урацилов в соответствующем растворителе (воде, спиртах, карбоновых кислотах).

Пиролиз этих соединений приводит к образованию изомеров 5-фторурацила, а именно:



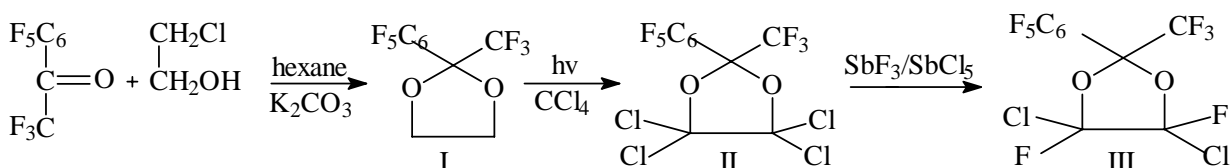
С помощью физико-химических методов исследования изучена тонкая структура полученных соединений, показано наличие в ряде продуктов присоединения фтора смеси цис- и транс-изомеров.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСОЛАНОВ

Л. М. Попова, С. В. Русецкая, С. Е. Гонек, Б. Н. Максимов

ФГУП «Российский научный центр “Прикладная химия”»,
пр. Добролюбова, 14, 197198, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lorapopova@mail.ru

Известно, что фторзамещенные кетали обладают рядом технически полезных свойств и биологической активностью¹⁻³. В результате проведенных исследований синтезированы неизвестные ранее производные 2-трифторметил-2-пентафторфенил-1,3-диоксолана (I-III) по следующей схеме:



2-Трифторметил-2-пентафторфенил-1,3-диоксолан (I) получали циклизацией октафторацетофенона с 2-хлорэтанолом при -10°C с последующей обработкой поташом в гексане при 20°C в течение 5-6 ч (выход 80%, бесцветные кристаллы, т.пл. 40-41°C, ирритант). Причем образования продуктов галоформного распада октафторацетофенона в условиях реакции не наблюдалось. ЯМР ¹⁹F (CDCl₃) δ_F м.д.: -162.3 (F², 2F), -151.9 (F³, 2F), -137.7 (F¹; 2F), -84.14 (CF₃, 3F).

Хлорирование (I) в CCl₄ при 80-90°C за 50-60 ч при облучении лампой накаливания приводило к образованию 2-трифторметил-2-пентафторфенил-4,4,5,5-тетрахлор-1,3-диоксолана (II) (выход и содержание основного вещества 95%, бесцветные кристаллы, т. пл. 41-42°C, т. кип. 140-141°C /40 мм рт.ст., ирритант). ЯМР ¹⁹F (CH₃Cl) δ м.д.: -160.2 (F², 2F), -147.4 (F³, 2F), -136.2 (F¹; 2F), -81.2 (CF₃, 3F).

Фторирование 2-трифторметил-2-пентафторфенил-4,4,5,5-тетрахлор-1,3-диоксолана (II) проводили в безводной среде высшими фторхлорсодержащими комплексами сурьмы - SbF₃-SbCl₅ при 80°C в течение 3 ч при оптимальном соотношении реагентов: тетрачлордиоксолан-SbF₃-SbCl₅ = 1 : 3,5÷4 : 2. При комнатной температуре фторирование до дифтордихлорпроизводного продолжалось в течение суток, а при нагревании выше 80°C получалось значительное количество трифторхлор- и тетрафтордиоксоланов (до 50% по данным ГЖХ). По данным ГЖХ содержание 2-трифторметил-2-пентафторфенил-4,5-дифтор-4,5-дихлор-1,3-диоксолана (III) достигало 96%, т. кип. 90°C /30 мм рт.ст., ирритант. ЯМР ¹⁹F (CH₃Cl) δ м.д.: -159.6, -159.3 (с) (F², 2F), -146.73 (F³, 2F), -135.98(м) (F¹; 2F), -84.61, -84.16 (т), -67.54 (м), -65.74 (с), -58.67, -54.01 (м).

Состав и строение полученных диоксоланов (I-III) подтверждены спектральными данными и элементным анализом.

¹ Патент США № 2925424 (1960).

² Патент США № 3978030 (1976).

³ Патент США № 4431786 (1984).

P-62

УЛУЧШЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ D-ГЛЮКОЗЫ И D-МАННОЗЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ

Е. П. Студенцов, Е. А. Клиндухова, М. Б. Ганина

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр., 26, 198013, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: estudentsov@mail.ru*

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) является уникальным неинвазивным методом радионуклидной диагностики самых разнообразных патологий у человека при наиболее социально значимых заболеваниях (онкология, кардиология, психоневрология и др.). ПЭТ отражает физиологические и биохимические процессы на субклеточном и молекулярном уровнях, где в качестве радиоизотопного диагностического средства наиболее широко используется [2-¹⁸F]-2-дезоксиглюкоза (¹⁸ФДГ).

В докладе представлен модифицированный препаративный способ получения 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-О-трифторметансульфонил-β-D-маннопиранозы (трифлата D-маннозы - ТАТМ) - ключевого прекурсора в синтезе ¹⁸ФДГ, при этом удалось достигнуть высокой степени конверсии D-маннозы (до 70%) в 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-маннопиранозу (ТАМ) и селективного трифлатирования ТАМ по гидроксильной группе в положении С2 с получением целевого продукта (ТАТМ) высокого качества, устойчивого при длительном использовании. Данный метод синтеза ТАТМ является экономически более целесообразным, что важно в практическом отношении, ибо потребности в трифлате D-маннозы в последнее время значительно возросли.

Клиническое применение трифлата D-маннозы в нескольких ПЭТ-центрах России показало хорошо воспроизводимые результаты по высокому радиохимическому выходу и чистоте ¹⁸ФДГ, обеспечивающие достоверность диагностической информации. Методами ВЭЖХ и ЯМР-¹⁹F изучена эпимеризация ФДГ в 2-фтор-2-дезоксиманнозу (ФДМ) при щелочном дезацетилировании тетраацетата ФДГ в различных условиях, что позволило оптимизировать выход и качество как меченой, так и немеченой ФДГ. Осуществлены укрупненные синтезы ФДГ взаимодействием трифлата D-маннозы с фторидами в присутствии межфазных катализаторов (криптандов, четвертичных аммониевых оснований) либо нуклеофильным замещением 2-гидроксигруппы ТАМ действием диэтиламиносератрифторида в диоксане с обращением конфигурации при С2-атоме углевода и последующим снятием защитных групп в промежуточных продуктах. Эффективным стереоспецифичным способом получения ФДМ и ФДГ является электрофильное фторирование 3,4,6-три-О-ацетилглюколя Селектфтором (Selectfluor F-TEDA-BF₄) в водном диметилформамиде. Проведена детальная спектральная (ЯМР-¹H, ¹⁹F высокого разрешения) и хроматографическая идентификация фторсодержащих производных D-глюкопиранозы и D-маннопиранозы. Полученные данные были использованы при разработке и утверждении фармакопейных статей предприятий в части количественного определения возможных примесей в радиофармпрепарате Фтордезоксиглюкозе, ¹⁸F.

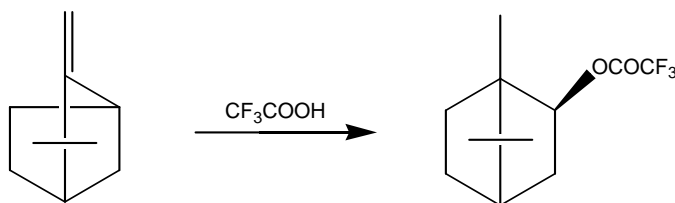
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАМФЕНА И α -ПИНЕНА С ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Ю. Г. Тришин, Л. А. Тамм, М. А. Язвенко

Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров, ул. Ивана Черных, 4, 198095, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: trish@YT4470.spb.edu

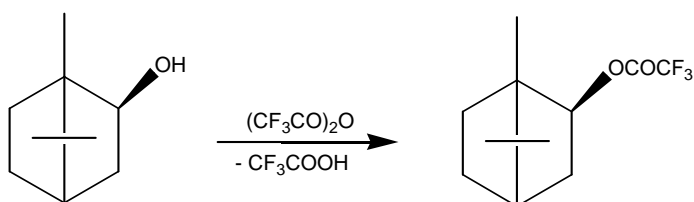
Сложные эфиры перфторкарбоновых кислот общей формулы $R^F C(O)OR$, где R – остаток терпенового спирта, практически не исследованы. В то же время они представляют интерес как потенциальные физиологически активные вещества. Одним из путей получения таких соединений может быть присоединение перфторкарбоновых кислот к терпенам. В связи с этим нами исследовано взаимодействие камфена и α -пинена с трифторуксусной кислотой.

Установлено, что процесс с использованием камфена является в высокой степени хемо- и стереоселективным. Практически единственным продуктом при соотношении реагентов 1:1 является изоборнилтрифторацетат, который выделен с выходом 90%.



При увеличении соотношения камфен : трифторуксусная кислота до 10:1 селективность реакции уменьшается.

Изоборнилтрифторацетат идентифицирован методами ГЖХ, а также ЯМР 1H и ^{19}F спектроскопии путем сравнения соответствующих характеристик с характеристиками заведомого препарата, синтезированного взаимодействием изоборнеола с ангидридом трифторуксусной кислоты.



Исследование термической устойчивости изоборнилтрифторацетата указывает на то, что в течение 1,5 часов при 100°C данный эфир абсолютно стабилен, при 150°C он разлагается на 17%, а при 180°C – на 73%.

α -Пинен, в отличие от камфена, при взаимодействии с трифторуксусной кислотой независимо от соотношения реагентов образует сложную смесь конечных продуктов, среди которых присутствуют изоборнилтрифторацетат (до 5%) и борнилтрифторацетат (до 7%).

P-64

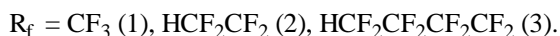
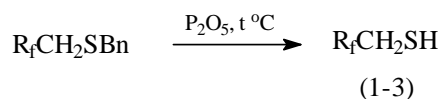
МЕТОД СИНТЕЗА α -ГИДРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФТОРАЛКАНТИОЛОВ

А. Н. Коврегин, Р. Н. Сердюк, А. А. Цветков, А. Ю. Сизов, А. Ф. Ермолов

*Военная академия радиационной, химической и биологической
защиты им. С. К. Тимошенко, Бригадирский пер., 13, 105005, Москва, Россия
E-mail: covy@list.ru*

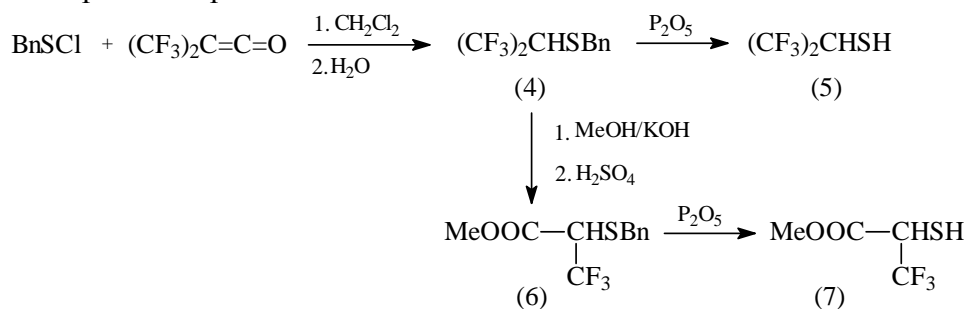
α -Гидрополифторалкантиолы являются малоизученными соединениями, главным образом, из-за их малой препаративной доступности. Основными недостатками известных способов их получения¹⁻³ являются: применение малодоступных исходных реагентов, трудоемкость и энергоемкость процессов, их взрывоопасность.

Нами разработан новый метод синтеза этих соединений, основанный на расщеплении бензил-1,1-дигидрополифторалкилсульфидов при нагревании с 2 – 3-х кратным молярным избытком фосфорного ангидрида. Этим методом получены тиолы с первичными полифторалкильными группами (1-3). При этом выходы тиолов составляют 80-95%.



Реакции осуществляются при нагревании смеси реагентов до 180°C (до окончания выделения легкокипящих продуктов). Образующиеся при этом продукты не требуют дополнительной очистки (содержание основного вещества более 95%). Сырьем для получения исходных бензилсульфидов являются полифторалкилтозилаты, легко синтезируемые на основе промышленно доступных фторированных спиртов.

В аналогичную реакцию вступают также сульфиды с вторичными полифторалкильными группами, образуя тиолы (5, 7). Исходный сульфид (4) получен присоединением бензилсульфенхлорида к бис(трифторметил)кетену с последующим гидролизом и декарбоксилированием.



По-видимому, механизм расщепления при нагревании с P_2O_5 принципиально не отличается от расщепления бензилсульфидов под действием кислот Льюиса⁴. Полученные тиолы (1-3, 5, 7) вовлечены в реакции хлорирования с образованием сульфенилхлоридов, присоединения к фторолефинам и алкилирования перфторалкилдидами.

¹ Middleton W.J. et al. *J. Org. Chem.* 1965, **30**, 1384.

² Harris J.F. et al. *J. Chem. Soc.* 1963, **85**, 749.

³ Harris J.F. et al. *J. Org. Chem.* 1961, **26**, 354.

⁴ Nguyen T. et al. *J. Fluorine Chem.* 1987, **35**, 523.

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКИЛТИОАЦИЛГАЛОГЕНИДОВ

**А. Н. Коврегин, В. А. Поросятников, А. А. Цветков, Д. О. Корнеев,
А. Ю. Сизов, А. Ф. Ермолов**

*Военная академия радиационной, химической и биологической защиты
им. С. К. Тимошенко, Бригадирский пер., 13, 105005, Москва, Россия
E-mail: covy@list.ru*

Обычно полифторалкилтиоацилгалогениды получают из полифторированных алканов, алкенов и ртутных производных высокотемпературной реакцией (450-550°C) с парами кипящей серы. В то же время в литературе имеются данные о кислотном расщеплении полифторированных бензилсульфидов. Так, тиоацетилхлориды получают с выходом около 50% из бензил- α -хлорполифторэтилсульфидов под действием четырехфтористого или четыреххлористого титана¹. Бензилпергалогеналкенилсульфиды, содержащие в α -положении атом фтора, превращаются в α -гидрополигалогеналкилтиоацилфториды при нагревании с фторсульфоновой кислотой² или пятиокисью фосфора³.

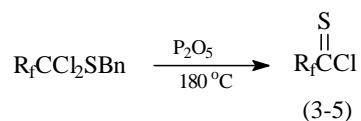
Нами показано, что взаимодействие насыщенных бензилполифторалкилсульфидов, содержащих α, α -дифторметиленовую группу, с фосфорным ангидридом при 180°C приводит к смеси тиофторангидридов и тиолов.



X = F (1), Cl (2).

Очевидно, что в реакции первоначально образуются тиолы, которые частично дегидрофторируются в условиях реакции. Индивидуальные полифтортиоацетилфториды (1, 2) получены при пропускании паров смеси над фторидом натрия.

Удобным лабораторным способом получения полифтортиоацилхлоридов оказалось расщепление бензил-1,1-дихлорполифторалкилсульфидов при нагревании с пятиокисью фосфора. Этим способом тиоацилхлориды (3-5) получены с выходами до 90% и могут быть использованы в дальнейшем без дополнительной очистки.



R_f = CF₃ (3), HCF₂CF₂ (4), HCF₂CF₂CF₂CF₂ (5).

Возможно, механизм реакции включает первоначальное протонирование атома серы и промежуточное образование тиолов. При этом процесс может промотироваться примесями полифосфорных кислот и далее развиваться автокаталитически. Отсутствие в данном случае в продуктах реакции даже следов тиола свидетельствует о меньшей стабильности 1,1-дихлорсодержащих тиолов, по сравнению с 1,1-дифторированными тиолами. Не исключена также вероятность, что первичным актом реакции может являться внедрение фосфорного ангидрида по связи S-Bn.

Полученные тиоацилгалогениды легко вступают в реакции с нуклеофилами и в [4+2]-циклоприсоединение с 1,3-диенами.

¹ Nguyen T. *et al. J. Fluorine Chem.* 1987, **35**, 523.

² Беккер Р.А. *et al. Известия АН СССР. Сер. Хим.* 1990, № 8, 1898.

³ Коврегин А.Н. *et al. Известия АН. Сер. хим.* 2003 (5), 1134.

P-66

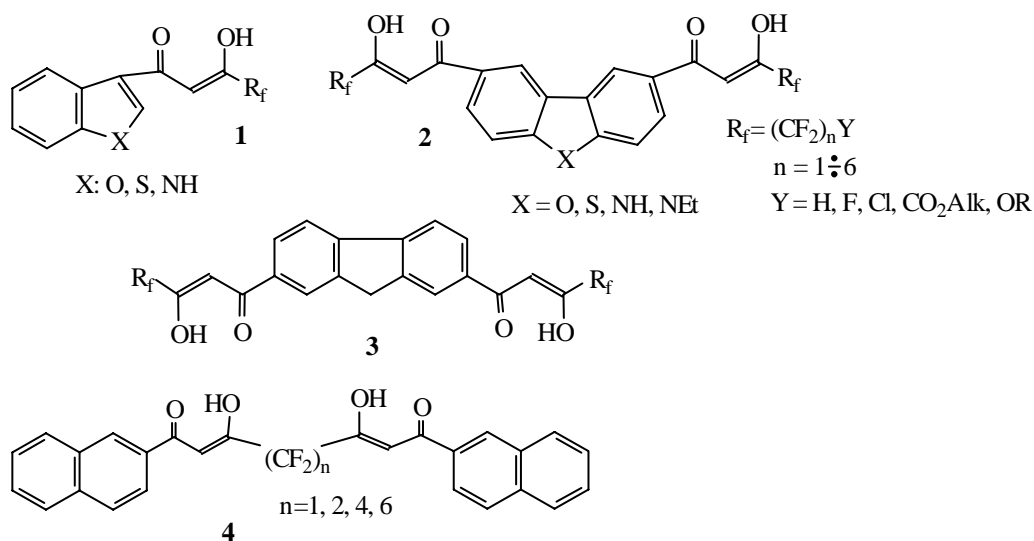
НОВЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ХЕЛАТЫ ДЛЯ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

**Д. В. Романов^a, С. В. Моисеев^a, А. И. Лямин^a, Н. П. Ивановская^b, Н. С. Осин^b,
А. В. Семочкин^a, Н. В. Васильев^a**

^aВоенный университет радиационной, химической и биологической защиты,
пер. Бригадирский, 13, 105005, Москва, Россия

^bГосударственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения,
Волоколамское ш., 75, к.1, 125424, Москва, Россия
E-mail: immunosc@online.ru

Фторсодержащие бензогетероциклические β-дикетоны **1** и дибензоциклические тетракетоны **2-4** получены конденсацией по Кляйзену соответствующих ацетилсодержащих ароматических соединений с эфирами фторированных карбоновых кислот с целью изучения их в качестве лигандов в иммунофлуоресцентном анализе. Полученные соединения существуют в растворах только в енольной форме.



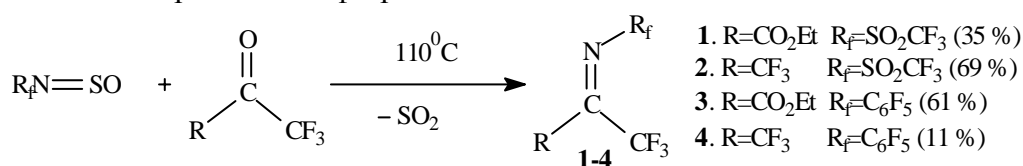
Оценка люминесцентно-спектральных свойств и констант устойчивости комплексов синтезированных соединений с Eu^{3+} выявила кардинальные различия этих реагентов. Так, комплексообразование β-дикетонов **1** ряда бензотиофена, бензофурана, индола несущественно отличается от комплексообразования используемых в настоящее время аналитических реагентов, в частности нафтоилтрифторацетона ($K_{связ} \sim 1 \times 10^7$ моль/л). Константы связывания соединений **2-4** отличаются от **1** на несколько порядков ($\leq 1 \times 10^{-11}$ моль/л). Кроме того, для соединений ряда флуорена и особенно карбазола характерно длинноволновое смещение частот возбуждения образующихся комплексов до ~360 и ~390 нм соответственно, что позволяет использовать более экономичные источники «накачки» энергии.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ИМИНОВ КЕТОНОВ

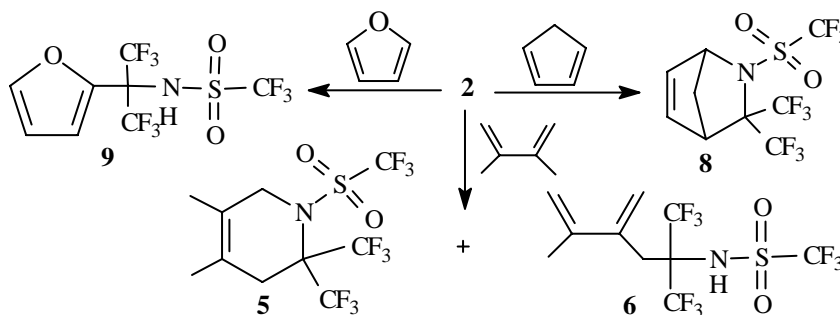
С. В. Моисеев^a, В. М. Гончаров^a, Г. В. Затонский^b, В. Ф. Чертков^c, Н. В. Васильев^a

^aВоенная академия радиационной, химической и биологической защиты, пер. Бригадирский, 13, 105005, Москва, Россия; ^bИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр., 47, 117913, Москва, Россия; ^cИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 117813, Москва, Россия

Известно, что методы получения иминов полифторкетонатов, содержащих фторированные заместители у азота, во многих случаях осложнены^{1,2}. Высокоэлектрофильные N-перфторсульфонилимины фторированных кетонов получены ранее трудоемким способом – дезоксигенированием соответствующих оксазиридинов³. Нами обнаружено, что для получения N-трифторметилсульфонилиминов фторированных кетонов **1,2** весьма удобно использовать реакции трифторметилсульфонилсульфиниламина с полифторкетонами. Реакции этого реагента, а также пентафторфенилсульфиниламина с этилтрифторпируватом однозначно осуществляются при 110°C с элиминированием SO₂ и образованием соответствующих иминов **1,3** с удовлетворительными выходами. Аналогичные реакции с гексафторацетоном реализуются только при катализе фторидом цезия.



Разработанный метод синтеза трифторметилсульфонилиминов полифторкетонатов **1,2** существенно повысил их препаративную доступность, что позволило изучить их реакционную способность в реакциях циклоприсоединения. Эти соединения экзотермично взаимодействуют с циклопентадиеном, 2,3-диметилбутадиеном, фураном и другими диенами. Только в случае циклопентадиена реакции осуществляются однозначно с образованием ожидаемых продуктов [4+2]-циклоприсоединения. В реакции имина гексафторацетона **2** с 2,3-диметилбутадиеном наряду с продуктом [4+2]-циклоприсоединения побочно образуется продукт "еновой" реакции, а взаимодействие с фураном осуществляется с образованием продукта внедрения. Реакции иминотрифторпирувата **1** с этими реагентами, а также с норборнадиеном осуществляются неоднозначно, что, видимо, определяется его чрезвычайно высокой электрофильностью E (НСМО) -0.067 эВ (расчет по методу "ab initio", в базисе 3-21G).



¹ Fokin A.V. et al. *Usp. Khim.* 1984, **53**, 398 (*Rus. Chem. Rev.*, 1984, **53**, 238).

² Osipov S. N. et al. *Usp. Khim.* 1992, **61**, 1457 (*Rus. Chem. Rev.*, 1992, **61**, 798).

³ Petrov V. A. et al. *J. Fluorine. Chem.* 1994, **68**, 277-286.

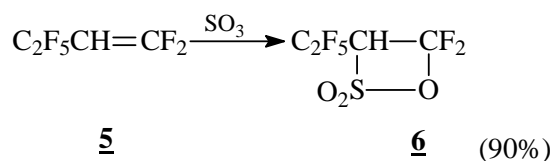
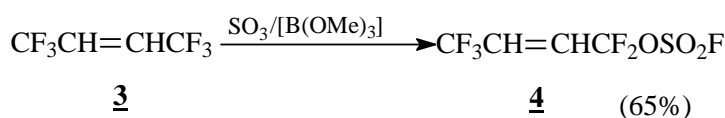
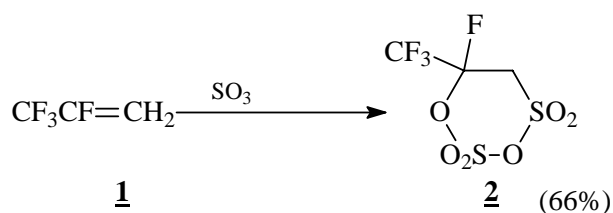
P-68

СУЛЬФОТРИОКСИДИРОВАНИЕ ФТОРГИДРООЛЕФИНОВ

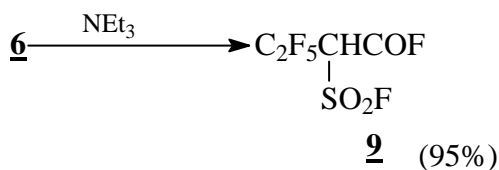
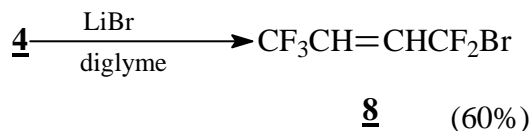
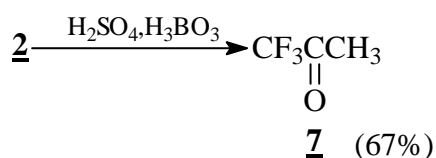
Д. М. Степашков, В. Ф. Черстков

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: stepashkov@ineos.ac.ru*

Изучено взаимодействие фторгидроолефинов C₃-C₄ с SO₃. Показано, что в зависимости от числа и положения атомов водорода в субстрате образуются ненасыщенные полифторированные эфиры фторсульфоновой кислоты или сультоны.



Исследована реакционная способность полученных сульфопроизводных:

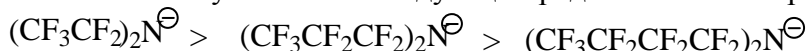


РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРФТОРАЛКИЛАЗААНИОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

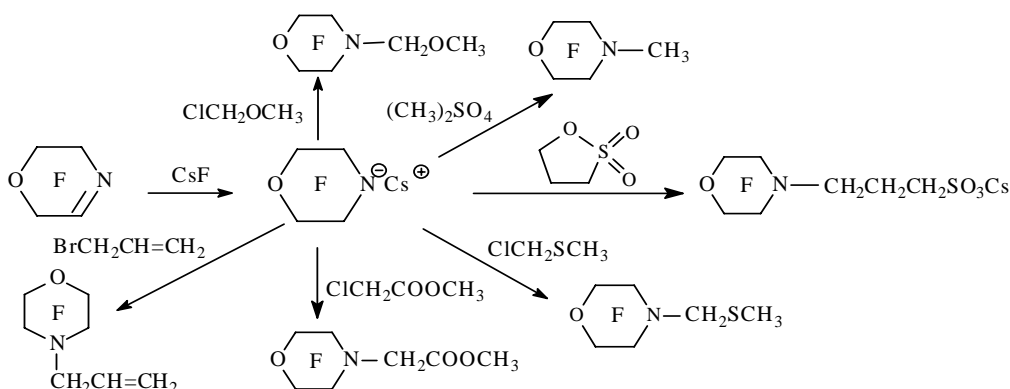
В. К. Гриневская, Л. Л. Гервиц

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
 ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
 E-mail: gervits@ineos.ac.ru*

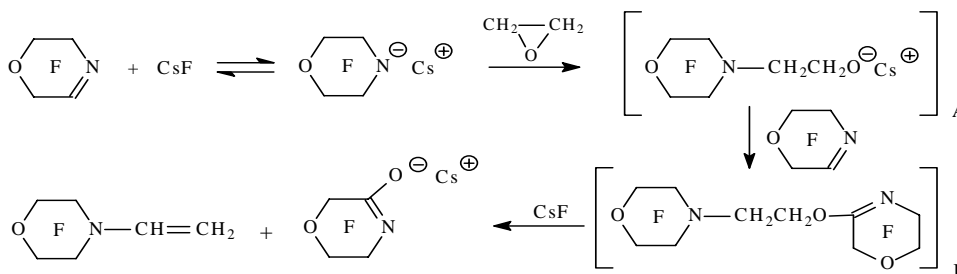
Ранее показано, что интернальные перфтороалкены реагируют с фторидами щелочных металлов с образованием стабильных перфторалкилазаанионов. Исследована реакция перфторалкиламинирования различных соединений [(CH₃)₂SO₄, (C₂H₅)₂SO₄, ClCH₂OCH₃, BrCH₂COCH₃, окись этилена и т.д.]. Найдено, что реакционная способность перфторалкилазаанионов зависит от длины цепи перфторалкильных заместителей и качественно можно установить следующий ряд активности перфторалкилазаанионов:



Кроме того, было найдено, что циклический перфторморфолилазаанион, полученный реакцией перфторморфолинимина с фтористым цезием, также чрезвычайно активен в реакциях перфторалкиламинирования.



На примере реакции с окисью этилена показано, что, если в процессе нуклеофильного замещения образуется новый нуклеофильный реакционноспособный центр (А), он способен замещать атом фтора в исходном азаалкене:



Образование октафторморфолилэтилена объясняется тем, что промежуточный азаалкениловый эфир (В) способен алкилировать F-анион¹ аналогично перфторизоалкениловым эфирам².

Работа выполнена при финансовой поддержке компании ЗМ.

¹ Гонтарь А.Ф. *et al. Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976, (10), 2381-2383.

² Gervits L.L. *et al. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1981 (5), 1085.

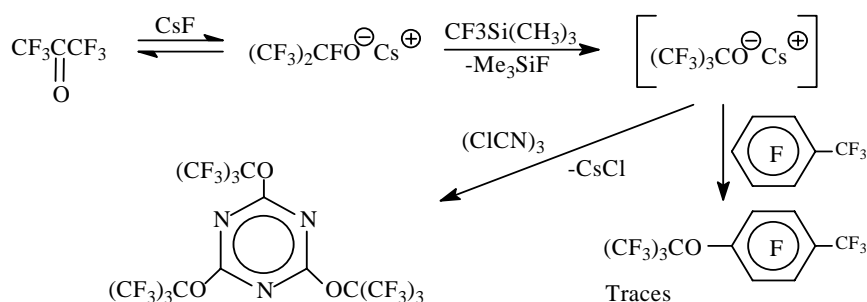
P-70

РЕАКЦИИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ О- и N-АНИОНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

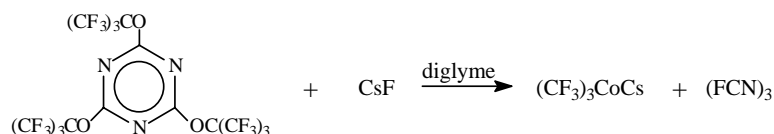
Д. П. Дельцова, В. К. Гриневская, Л. Л. Гервиц

Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
 ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия; E-mail: gervits@ineos.ac.ru

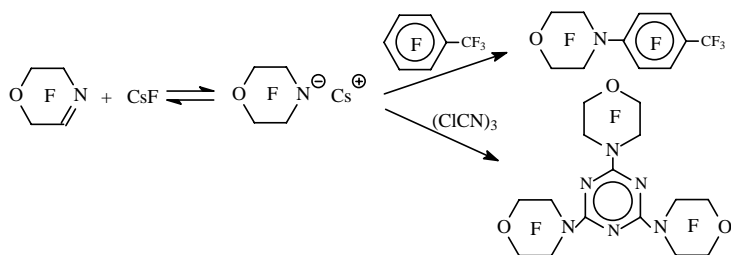
Ранее было показано, что гептафторизопропоксианион не дает продуктов нуклеофильного замещения с таким активированным ароматическим соединением, как перфтортолуол¹. Оказалось, что и перфторбутоксианион не дает продуктов нуклеофильного замещения с такими соединениями, как перфтортолуол, 2,4-динитрохлорбензол, цианурхлорид и –фторид. Было сделано предположение, что причина этого не столько в недостаточной активности ароматического ядра, сколько в неустойчивости результирующего ароматического эфира. Для проверки данного предположения необходимо было исключить фторид-ион из реакционной смеси. С этой целью в качестве О-аниона был использован алкоголят перфтор-*трет*-бутанола. Он был получен при действии трифторметилтриметилсилана на смесь гексафторацетона с CsF.



Перфтор-*трет*-бутилат цезия легко реагирует с цианурхлоридом с образованием тризамещенного продукта с выходом 40%. При взаимодействии перфтор-*трет*-бутилата цезия с перфтортолуолом обнаружены лишь следы (1%) целевого продукта. Показано, что при действии CsF на раствор трис(перфтор-трет-бутокси)цианура в диглиме эфирная связь расщепляется с выделением исходного перфтор-*трет*-бутилата и цианурфторида:



Перфторированные N-анионы довольно легко замещают фтор в перфтортолуоле и хлор в цианурхлориде с образованием третичных аминов.



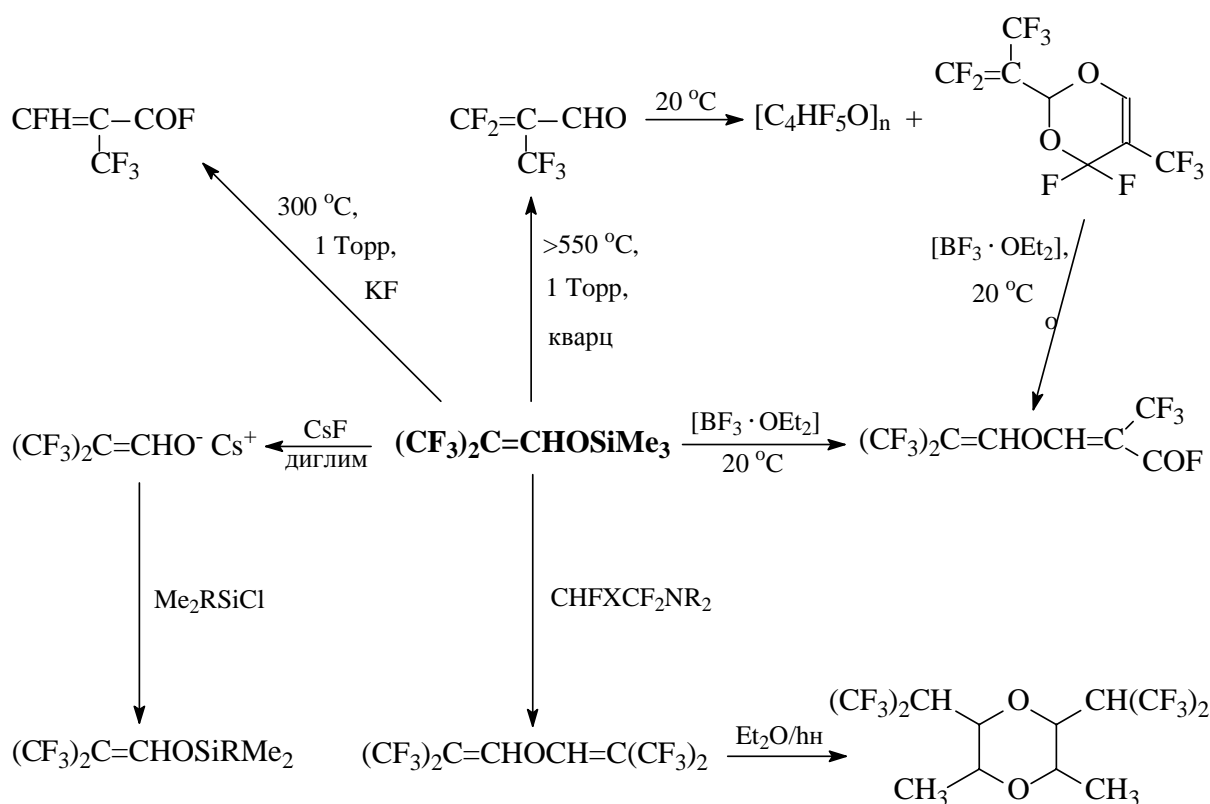
Работа выполнена при финансовой поддержке компании ЗМ.

¹ Герман Л.С. et al. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989, 188-9.

1-ГИДРОГЕКСАФТОРИЗОБУТЕНИЛОКСИТРИМЕТИЛСИЛАН – ПЕРСПЕКТИВНОЕ ИСХОДНОЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ СИНТЕЗА РАЗНООБРАЗНЫХ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Ю. Волконский, Э. М. Каграманова, Н. Е. Мысова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: volkonskii@ineos.ac.ru



Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия»» (Санкт-Петербург, договор № 17/01).

Волконский А.Ю. *et al.* Изв. АН. Сер. хим. 1994, (1), 85-88.

Волконский А.Ю. *et al.* Изв. АН. Сер. хим. 2004, (8), 1629-1635.

Волконский А.Ю. *et al.* Изв. АН. Сер. хим. 2004, (12), 2663-2669.

P-72

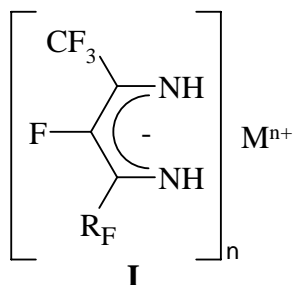
ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ β -ДИИМИНЫ – НОВЫЕ ЛИГАНДЫ

М. А. Курыкин, О. Е. Петрова, Е. Е. Николаева, В. Н. Хрусталёв, М. И. Бузин

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: mak@ineos.ac.ru*

Исследована хелатообразующая способность полифторированных β -дииминов, методы получения которых разработаны в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС РАН^{1,2}.

Установлено, что диимины легко образуют внутрixelатные комплексы (I) с рядом катионов металлов:



$M = Mn(II), Fe(III), Co(II, III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II)$; $R_F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9$.

Комплексы (I) получены из ацетатов металлов путём обмена лигандов. Данными рентгеноструктурного анализа установлено хелатное строение этих соединений. Кроме того, состав и структура β -дииминатов подтверждена данными масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Все синтезированные комплексы представляют собой устойчивые на воздухе твёрдые кристаллические вещества. Они обладают очень хорошей растворимостью в большинстве органических растворителей, а также высокой летучестью. Исследованы также термические свойства β -дииминатов (I).

¹ Курыкин М.А. *et al. Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1980, (12), 2827.

² Петрова О.Е. *et al. Изв. АН, Сер. хим.* 1999, (9), 1710.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИХ ТРИБУТИЛОЛОВОФЕНОКСИДОВ

В. М. Пачевская, В. И. Дяченко, А. С. Перегудов

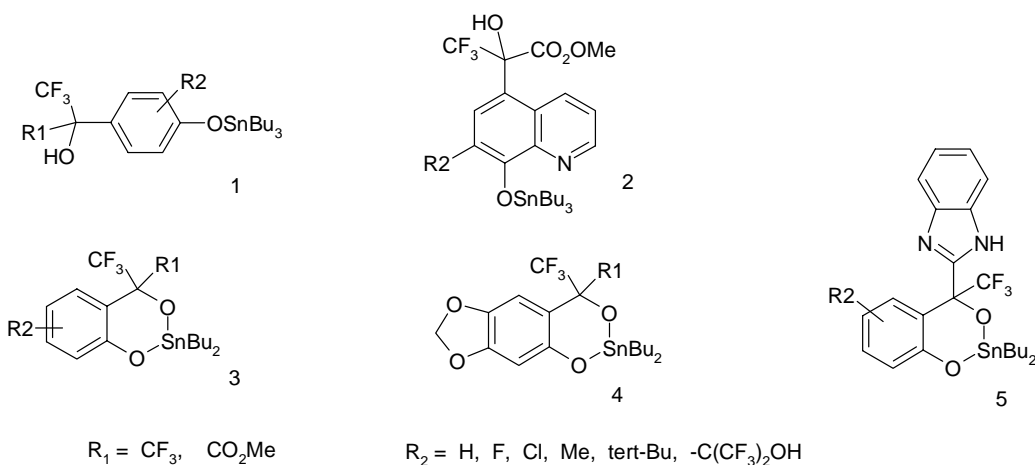
*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: vic-d@aport.ru*

Интенсивное развитие химии фтора во второй половине 20-го века привело к появлению среди современных биологически активных веществ соединений, имеющих в составе молекулы атом фтора или полифторалкильную группу.

Было показано, что замена ОН-протона на оловоорганическую группу в заведомо биологически активных фенольных соединениях, содержащих α -гидроксигексафторизопропильный заместитель или фрагмент β,β,β -трифтормолочной кислоты, в некоторых случаях значительно повышает их антибактериальную и фунгицидную активность^{1,2}.



Так, взаимодействие замещенных фенолов и 8-оксихинолинов с ди(три)бутилоловометоксидами в среде абсолютного этанола приводит к образованию с высокими и количественными выходами соответствующих трифторметилсодержащих ди(три)бутилоловофеноксидов 1-5.



Некоторые из синтезированных соединений (1, 2) обладают комплексным действием и превосходят известные на сегодняшний день наиболее активные в отношении фитофтороза и мучнистой росы пестициды, применяемые в сельском хозяйстве, ридомил и каратан. По предварительным данным циклические производные олова 3-5 обладают ярко выраженной противоопухолевой активностью и подлежат дальнейшему изучению.

¹ Дяченко В.И. *et al.* А.с. СССР № 4878694/04.

² Кравцов Д.Н. *et al.* А.с. СССР № 48998993/04.

P-74

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ФЕРРОЦЕН-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

А. А. Сименел, Е. А. Акулинина, Л. В. Снегур, Т. В. Ефанова, Ю. В. Кузьменко

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, 28, 119991 Москва, Россия
E-mail: efanova_tatyana@mail.ru*

За прошедшие годы возросло понимание уникальности свойств соединений фтора. Замена водорода в гетероциклических системах на фторалкильную группу значительно влияет на липофильность молекул. Этот эффект способствует усвоению биологически активных веществ организмом и ускоряет их миграцию через биомембраны.

Введение ферроценового фрагмента в молекулу органического соединения часто приводит к появлению биологической активности. Было показано, что соединения ряда ферроценил(алкил)азолов проявляют ярко выраженные противоопухолевые свойства в сочетании с низкой токсичностью.

Ферроценилалкилирование азотсодержащих гетероциклов ферроценилкарбинолами, катализируемое кислотами, является удобным методом синтеза различных ферроценовых соединений. Нами были получены ферроценилалкильные производные различных фторсодержащих диазолов: 3,5-бис(трифторметил)пиразола, 5-трифторметил-3-метилпиразола, 2-(α -гидротетрафторэтил)бензимидазола и 5-трифторметил-3-(2-тиенил)пиразола – с высокими выходами (до 95%). При алкилировании (трифторметил)метилпиразола методом двумерной ЯМР-спектроскопии было показано, что процесс протекает по *N*-1 положению в молекуле гетероцикла.

Соединения, имеющие в своей структуре хиральный центр, были аналитически разделены на энантиомеры методом ВЭЖХ на хиральных колонках. Для *N*-ферроценилэтил-2-(α -гидротетрафторэтил)бензимидазола проведено разделение всех четырех изомеров на колонке с привитым γ -циклодекстрином.

Строение 1-(α -ферроценил)бензил-3-трифторметил-5-(2-тиенил)пиразола установлено методом РСА.

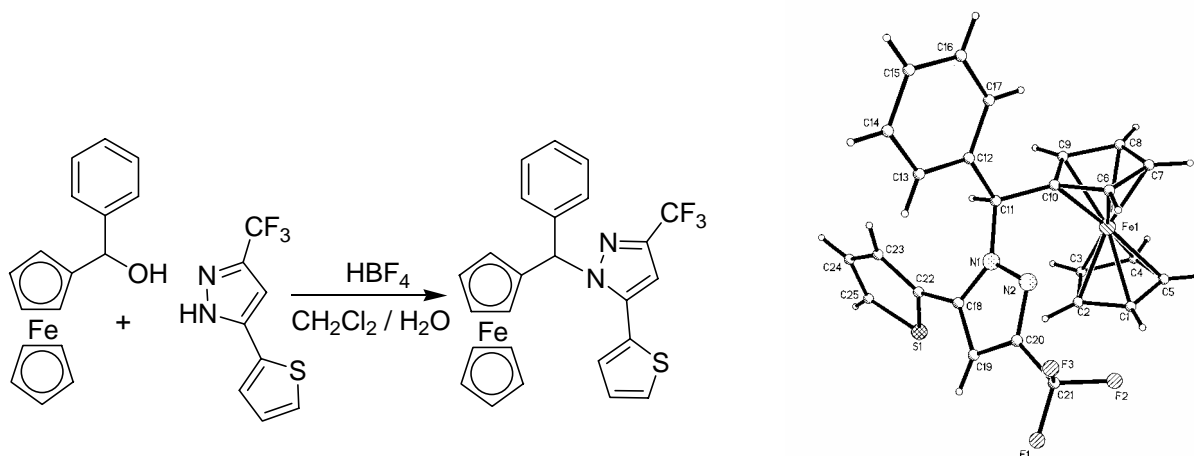


Рис. 1. Молекулярная структура 1-*N*-
(ферроценилбензил)-3-трифторметил-5-(2-
тиенил)пиразола

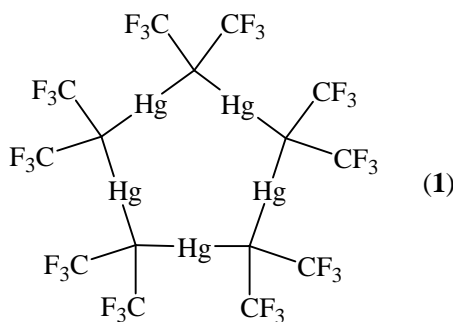
В экспериментах на животных исследована острая токсичность и противоопухолевая активность некоторых из синтезированных соединений.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ АНТИКРАУНОВ. НЕОБЫЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПЕНТАМЕРНОЙ ПЕРФТОРИЗОПРОПИЛИДЕНРТУТИ С ТЕТРАФТОРБОРАТ- И ГЕКСАФТОРСИЛИКАТ-АНИОНАМИ

**К. И. Тугашов, И. А. Тихонова, Ф. М. Долгушин, А. Ю. Волконский,
И. Г. Бараковская, А. Г. Буяновская, В. Б. Шур**

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова
РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: kirill@ineos.ac.ru*

Сообщается о синтезе и строении необычного комплекса циклической пентамерной перфторизопротилденртути $[(CF_3)_2CHg]_5$ (**1**) с тетрафторборат-анионом. Комплекс получен взаимодействием $\{[(CF_3)_2CHg]_5Br_2\}^{2-}$ (**2**) с двумя эквивалентами $AgBF_4$ в ТГФ с последующей перекристаллизацией образующегося продукта из CH_2Cl_2 и имеет состав $\{[(CF_3)_2CHg]_5(BF_4)(CH_2Cl_2)\}^-$ (**3**), т.е. содержит один $[BF_4]^-$ -анион и одну молекулу CH_2Cl_2 на молекулу антикрауна. Рентгеноструктурное исследование комплекса показало, что ион BF_4^- и дихлорметановый лиганд располагаются в **3** по разные стороны плоскости макроцикла. Интересно, что анионный «гость» в **3** связан с **1** всеми своими атомами фтора, причем один из них симметрично координирован со всеми пятью ртутными центрами антикрауна, т.е. координационное число этого атома фтора равно шести. Молекула CH_2Cl_2 в **3** связана с **1** через атом хлора, который также взаимодействует со всеми пятью льюисовоокислотными ртутными центрами макроцикла.



С целью синтеза фторидного комплекса макроцикла **1** изучена реакция **2** с избытком AgF в ацетонитриле при 20°C. Однако неожиданно оказалось, что в таких условиях образуется не фторидный, а гексафторсиликатный комплекс состава $\{[(CF_3)_2CHg]_5_2(SiF_6)\}^{2-}$ (**4**). По данным рентгеноструктурного анализа, комплекс представляет собой двухпалубный сэндвич, в котором анионная частица находится между двумя молекулами антикрауна и связана с ними всеми шестью атомами фтора, два из которых вновь симметрично координированы со всеми пятью ртутными центрами ближайшего макроцикла. Комплексообразование с $[SiF_6]^{2-}$ приводит к заметному искажению геометрии исходного макроцикла.

Синтезированные аддукты **3** и **4** являются первыми примерами комплексов антикрауна с тетрафторборат- и гексафторсиликат-анионами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32891) и Фонда содействия отечественной науке (К.И.Т.).

P-76

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ N-АРИЛИРОВАНИЕ АЗОЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Д. В. Давыдов, И. П. Белецкая, Ю. Ф. Опруненко

*Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, 119992, Москва, Россия
E-mail: dvd@elorg.chem.msu.ru*

N-Арилированные пиразолы, имидазолы и триазолы, в том числе обладающие высокой NH-кислотностью ($pH < 10$), обладают широким спектром биологической активности¹. Самым прогрессивным способом их получения является прямое региоселективное N-арилирование соответствующих азолов. Однако такой вариант получения целевых продуктов трудно реализуется в большинстве случаев, например для 3-нитро-1,2,4-триазола, 3-нитропиразола, 2-метил-5-нитроимидазола, из-за низкой реакционной способности и амбидентности исходных азолов. Мы обнаружили, что в присутствии низковалентных соединений меди арилирование данного типа азолов протекает региоселективно как под действием перфтораренов (схема 1), так и с участием фторсодержащих диарилйодониевых солей (схема 2), причем процесс ускоряется, а время реакции сокращается более чем на порядок при использовании микроволнового облучения:

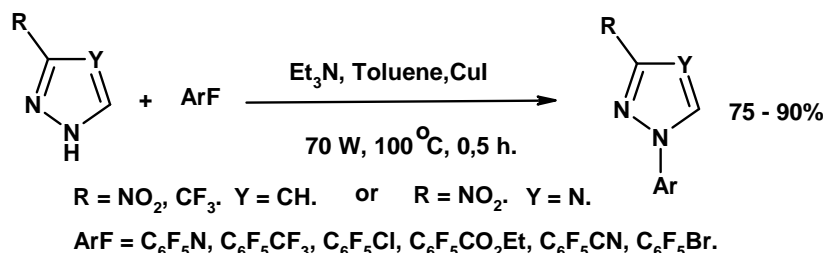


Схема 1. Региоселективное арилирование пиразолов и триазолов перфтораренами

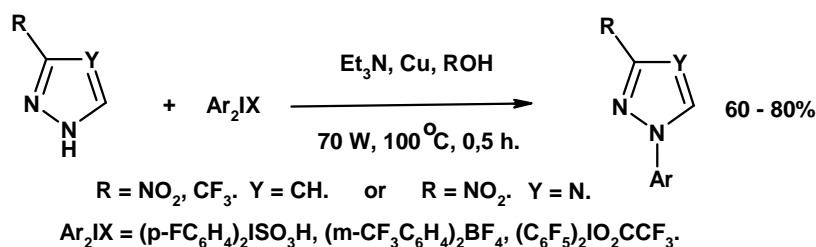


Схема 2. Региоселективное арилирование пиразолов и триазолов с помощью Ar_2IX

2-Метил-5-нитроимидазол также региоселективно реагирует с обоими типами арилирующих агентов, давая продукты арилирования с участием менее экранированного атома азота. Изомерные продукты N-арилирования образуются в минимальных количествах и легко отделяются от основных продуктов. Арилирование этой группы азолов под действием фторсодержащих арилйодидов в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе Pd и Cu реализовать не удалось.

¹ *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, Editors: A. R. Katritzky and C.W. Rees, 1997, Volumes 1-7.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ТРИФТОРМЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОФОСФОНАТОВ

Д. В. Воробьева^a, И. Д. Титанюк^b, И. П. Белецкая^b, С. Н. Осипов^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

^bХимический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, 119992, Москва, Россия

E-mail: osipov@ineos.ac.ru

В продолжение исследований в области синтеза фторсодержащих аминокислот и их фосфорных аналогов¹ нами разработан эффективный метод синтеза нового строительного блока, диэтил-1-диазо-2,2,2-трифторэтилфосфоната, и исследованы его реакции с разнообразными функционально замещенными гидроксид- и аминсоединениями. Так, например, изучены:

- реакции внедрения соответствующего фторфосфорсодержащего карбена по ОН- и NH-связям амидов и аминокислот;
- [2,3]-сигматропная перегруппировка, а также реакция Стивенса аммониевых илидов, образующихся при взаимодействии соответствующих металлокарбеноидов с третичными аминами.

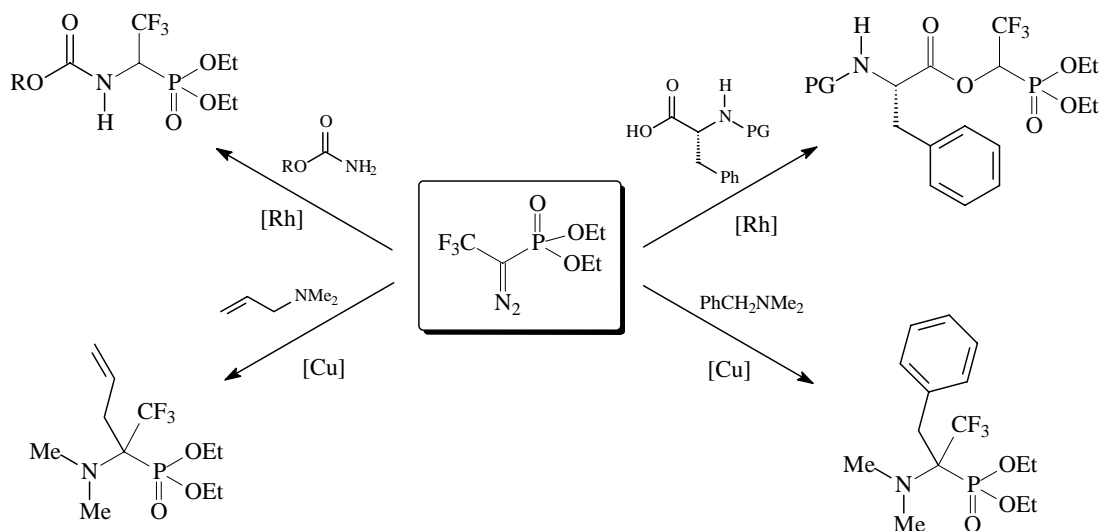


Рис. 1. Синтез трифторметилзамещенных аминофосфонатов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32644).

¹ a) Osipov S.N. *et al. Tetrahedron Lett.* 1996, **37**, 615;

b) Osipov S.N. *et al. Synlett.* 1995, 1269;

c) Titanyuk I.D. *et al. Synlett.* 2006, accepted.

P-78

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ α -CF₃-ЗАМЕЩЕННЫХ АЗААНАЛОГОВ ГИСТИДИНА

Г. Т. Щетников, С. Н. Осипов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: osipov@mail.ru*

Синтетические небелковые α -аминокислоты играют значительную роль в поиске новых эффективных лекарственных препаратов. Введение таких аминокислот (особенно α,α -дизамещенных) в ключевые позиции биологически активных пептидов, как правило, приводит к существенному повышению протеолитической и конформационной стабильности, селективности действия и улучшению фармакокинетических параметров потенциальных лекарств¹.

Нами разработан удобный метод синтеза α -CF₃-замещенных азагистидинов, основанный на Cu(I)-катализируемом 1,3-диполярном циклоприсоединении разнообразных органических азидов к пропаргилсодержащим производным α -CF₃- α -аминокислот.

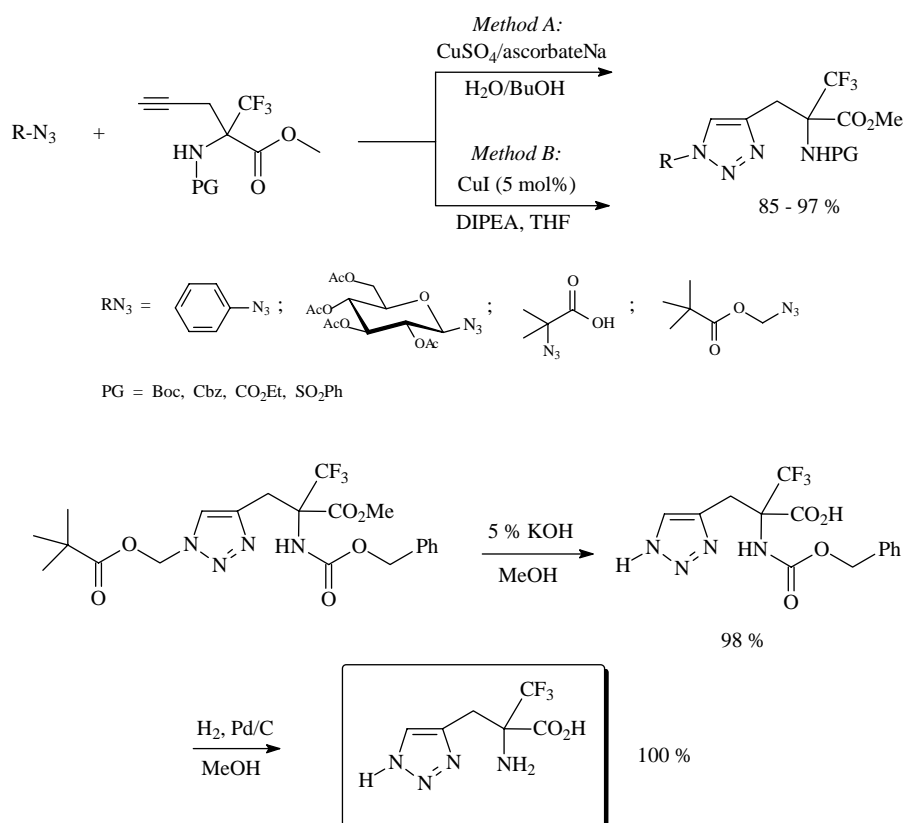


Рис. 1. Синтез трифторметилзамещенных азагистидинов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32644).

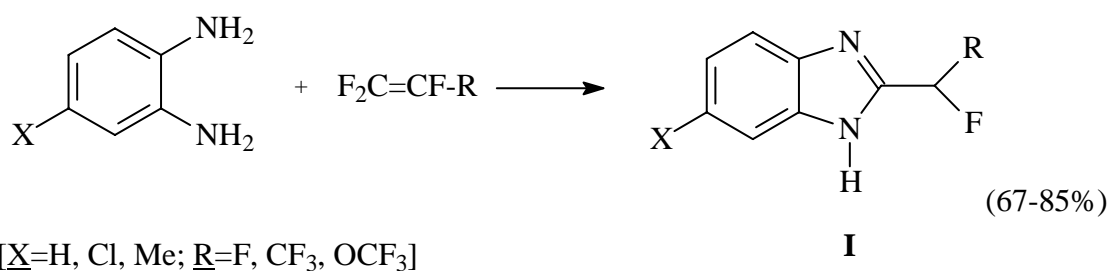
¹ Hruby V.J. *Nature Rev. Drug Dis.* 2002, **1**, 847.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2-(α -ГИДРО-ПОЛИФТОРАЛКИЛ)БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

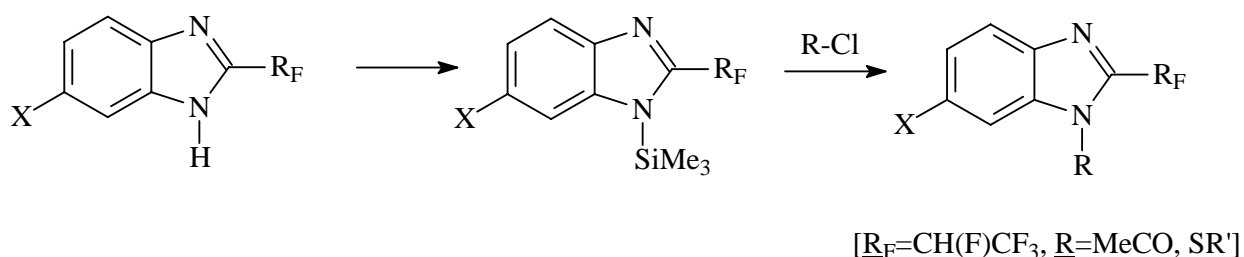
Т. П. Васильева, А. Ф. Коломиец, Д. В. Воробьева, С. Н. Осипов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: d-20@mail.ru

Бензимидазолы (БИ) являются важным классом органических соединений, поскольку многие из них (особенно 2-замещенные БИ) используются в качестве лекарственных препаратов. В их числе – 2-бензил-БИ (дибазол), применяемый как гипотензивное средство и для профилактики заболеваний гриппом; среди N-алкилированных 2-замещенных БИ выявлены соединения с высокой анти-ВИЧ активностью¹. Известно, что модификация биологически активных веществ введением фтора или фторалкильных заместителей часто приводит к увеличению эффективности. Поэтому изучение синтеза и свойств 2-фторалкил-БИ является актуальным. Ранее нами был синтезирован первый представитель этого класса (I, X=H, R=CF₃)². В продолжение исследований в этой области разработан общий препаративный способ получения новых 2-(α -гидрополифторалкил)-БИ (I) взаимодействием *o*-фенилендиаминов с перфторолефинами.



Изучено влияние растворителей и катализаторов на выходы и чистоту продуктов (I). Осуществлено силилирование соединений (I) с помощью N-триметилсилилдиэтиламина, что открывает новые возможности модификации фторсодержащих БИ по атому азота.



В настоящее время ведутся работы по дальнейшей функционализации (I).

¹ Roth T. *et al. J. Med. Chem.* 1997, **40** (26), 4199-4207.

² Фокин А.В. *et al. ДАН СССР.* 1985, **284** (6), 1492-1494.

P-80

ФТОРАЛКЕНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛЬНЫХ, ХИНАЗОЛОНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ И 1-МЕТИЛ-2- АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛА

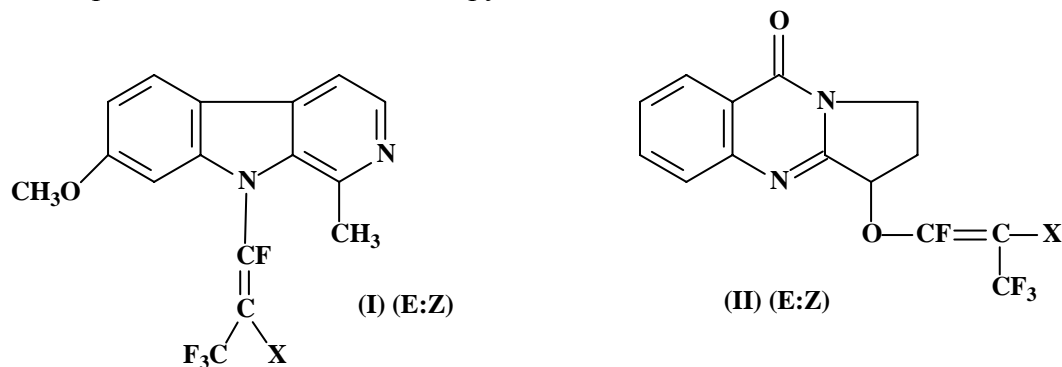
**А. А. Кадыров^a, Н. Д. Чкаников^a, К. В. Гордеев^a, Г.-Ф. Рошенталер^b, З. Ч. Кадырова^c,
Т.-П. Туляганов^c**

^a *Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия*

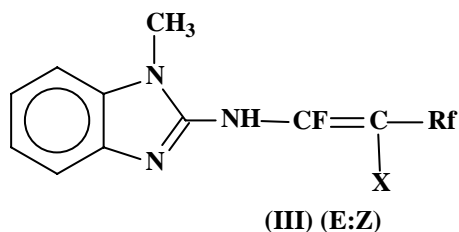
^b *Институт неорганической и физической химии Университета г. Бремен,
Леобенер штр., 28334, Бремен, Германия*

^c *Институт химии растительных веществ им. С. Ю. Юнусова АН Республики Узбекистан
ул. Х. Абдуллаева, 77, 700170, Ташкент, Узбекистан
E-mail: aakad@ineos.ac.ru*

Енамины (I-III) были получены взаимодействием диэтиламида перфторметакриловой кислоты $\text{Et}_2\text{N}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$, диэтилового эфира перфторизопрופןилфосфоновой кислоты $(\text{EtO})_2(\text{O})\text{P}-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ и 2-гидроперфторбутена-1 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CF}_2$ с природными алкалоидами "Гармин" (7-метокси-1-метил-9H-пиридо(3,4-b)индол), "Вазицинон" 3-(гидрокси-1,2,3,9-тетрагидропирролохиназолон-9), выделяемыми из растения Гармала (могильник, степная рута), и 1-метил-2-аминобензимидазолом.



X = C(O)NEt₂ (a), P(O)(OEt)₂ (b)



Rf = CF₃; X = C(O)NEt₂ (a), P(O)(OEt)₂ (b). Rf = C₂F₅; X = H (c)

Гидролитическая стабильность и другие химические и биологические свойства новых фторсодержащих производных известных биологически активных соединений обсуждаются.

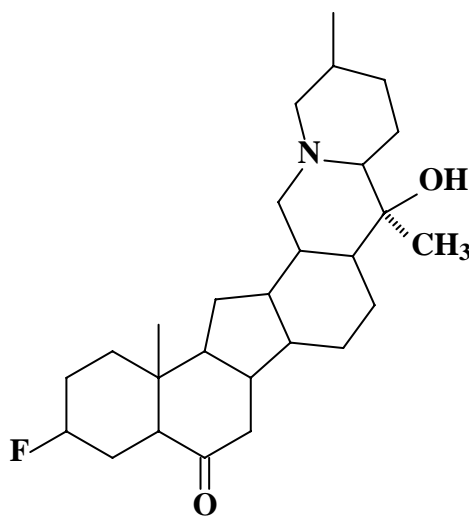
НОВЫЙ МОНОФТОРИРОВАННЫЙ ИЗОСТЕРОИДНЫЙ АЛКАЛОИД

А. А. Кадыров^a, Н. Д. Чкаников^a, Р. Ш. Шакиров^b, Т.-П. Туляганов^b

^aИнститут элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

^bИнститут химии растительных веществ им. С. Ю. Юнусова АН Республики Узбекистан
ул. Х.Абдуллаева, 77, 700170, Ташкент, Узбекистан
E-mail: aakad@ineos.ac.ru

Фторированием изостероидного алкалоида "Импералина" был получен новый фторсодержащий аналог. Попытки фторирования "Импералина" (2-хлор-1,1,2-трифторэтил)диэтиламино (реактив Яровенко) и N-(1,1,2,3,3,3-гексафторпропил)пиперидином (реактив Ишикавы) не привели к ожидаемому результату, при низкой температуре реакция не идет, а при повышении температуры реакционной смеси до ~ 50-60°C происходит бурная реакция, приводящая к образованию большого количества смолы, выделению фтористого водорода и появлению смеси неидентифицируемых летучих и твердых продуктов.



Нам удалось подобрать условия, при которых диэтиламиносератрифторид (ДАСТ) мягко фторирует ядро с замещением гидроксила в положении 17 с образованием монофторида (46%). Структура, методы очистки, биологическая активность и фторирование некоторых других аналогов "Импералина" обсуждаются.

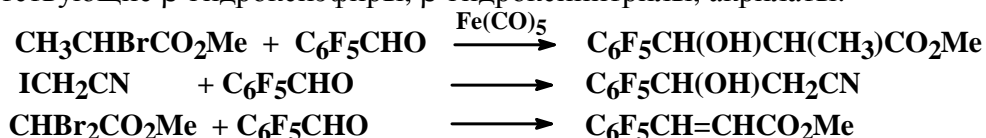
P-82

ПЕНТАФТОРБЕНЗАЛЬДЕГИД В РЕАКЦИЯХ, ПРОМОТИРУЕМЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

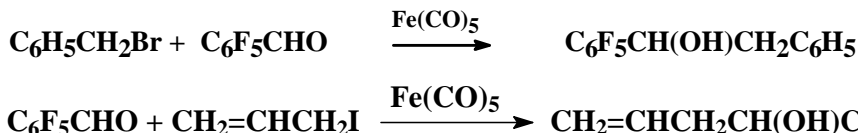
**А. Б. Терентьев, Т. Т. Васильева, О. В. Чаховская,
Н. Е. Мысова, К. А. Кочетков**

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия, E-mail: terent@ineos.ac.ru*

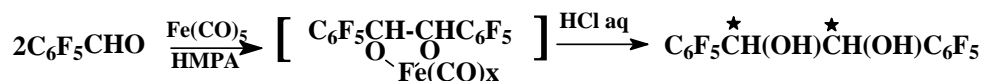
Принципиально новым для введения фторсодержащих карбонильных соединений в реакции типа Зайцева-Барбье, Реформатского, восстановительной димеризации альдегидов с целью синтеза фторсодержащих полифункциональных соединений является использование систем на основе пентакарбонила железа (ПКЖ). Основным преимуществом являются простота проведения реакций – кипячение в бензоле в течение 2-4 часов или при комнатной температуре (3-4 суток), гомогенная среда, отсутствие необходимости в абсолютных растворителях и инертной атмосфере. Использование именно пентафторбензальдегида, содержащего сильную электроноакцепторную группу, позволило выявить существенное влияние на ход реакции полярных характеристик заместителей в альдегиде и разработать достаточно эффективный метод введения пентафторфенильной группы в различные полифункциональные соединения. В реакциях присоединения типа Зайцева-Барбье и Реформатского, как и в процессе восстановительной димеризации, именно пентафторбензальдегид дал наилучшие результаты с точки зрения выходов и селективности изученных процессов. Взаимодействие пентафторбензальдегида с моно- и полигалогензамещенными эфирами и нитрилами карбоновых кислот дает соответствующие β-гидроксиэфиры, β-гидроксинитрилы, акрилаты:



В реакциях типа Зайцева-Барбье наиболее ярко проявилось влияние полярного фактора: йодистый аллил реагирует с пентафторбензальдегидом, давая аддукт с количественным выходом, тогда как перфторбутилйодид и бензилбромид дают аддукты с пентафторбензальдегидом с выходом всего 10-15%.



Восстановительная димеризация пентафторбензальдегида приводит к образованию (*dl*)-1,2-бис(пентафторфенил)этандиола-1,2 с количественным выходом и 100%-ной диастереоселективностью:



В абсолютных растворителях реакция приводит к образованию стильбена $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{F}_5$ за счет димеризации интермедиата - металлокарбена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 06-03-32820).

ФТОРАЗОМЕТИНЫ В РЕАКЦИЯХ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

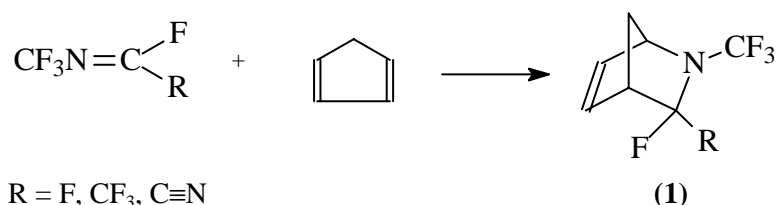
А. Ф. Гонтарь

^aИнститут элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: gontar@ineo.s.ac.ru

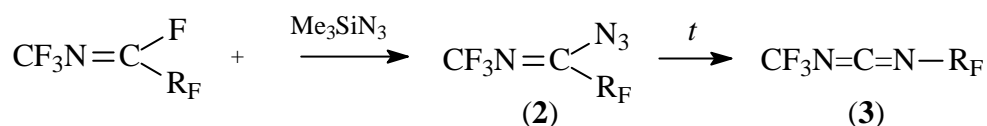
Ранее установлено, что фторазометины не склонны вступать в термические перициклические реакции.

Так, $\text{CF}_3\text{N}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и $\text{CF}_3\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_\text{F}$ не реагируют с фенилазидом, изобутиленом, бутилвиниловым эфиром даже в жестких условиях¹.

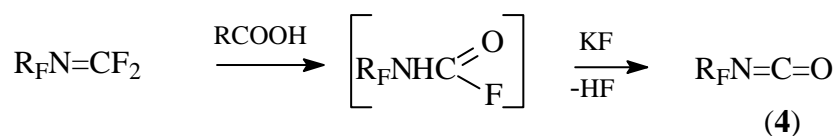
Вместе с тем найдено, что перфтор-2-азапропен и другие фторазометины могут быть вовлечены в реакцию с цикlopентадиеном с образованием соответствующих 2-бициклопептенов (1).



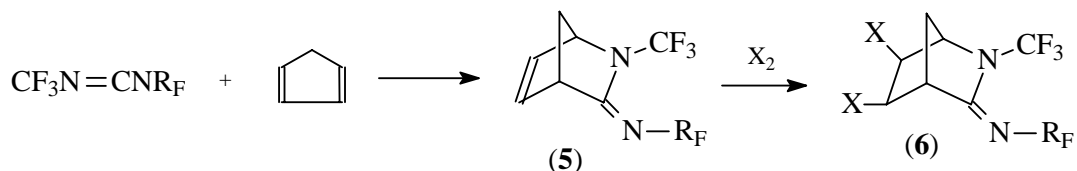
Найденная ранее перегруппировка фторалкилазидов (2) в карбодиимиды (3) (перегруппировка Кнунянца–Гонтаря)²



а также новый метод получения перфторалкилизотиоцианатов (4)¹



позволяют значительно увеличить число 2-азабициклопептенов.



Полученные 2-азабициклопептены (1, 5) легко галогенируются по двойной связи с образованием соответствующих 2-азабициклопептанов (6).

¹ Гонтарь А.Ф. Докт.дисс., 1989.

² Gontar A.F. *J. Fluorine Chem.*, **15**, 1980,169-172.

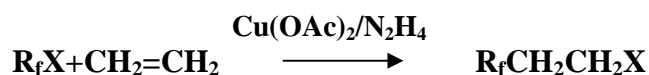
P-84

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПЕРФТОРАЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ К ЭТИЛЕНУ, ИНИЦИИРУЕМОЕ СИСТЕМОЙ АЦЕТАТ МЕДИ/ГИДРАЗИНГИДРАТ

К. Е. Наринян, В. Л. Дон, В. А. Вязков, С. М. Игумнов

*ЗАО «Научно-производственное объединение “Тим-Инвест”»
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: igoumnova@fluorine.ru*

Ранее нами было описано присоединение перфторалкилйодидов к аллиловому спирту, октену-1 и гексену-1¹ в присутствии системы реагентов ацетат меди – гидразингидрат. На данный момент нами установлено, что система реагентов ацетат меди – гидразин гидрат может быть успешно применена для присоединения не только перфторалкилйодидов, но и перфторалкилбромидов к этилену. Выход продуктов присоединения составляет 40 — 80%.



$\text{R}_f = \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7, \text{BrCF}_2\text{CF}_2, \text{BrCF}_2\text{Cl}, \text{BrCF}_2, i\text{-C}_4\text{F}_9, n\text{-C}_8\text{F}_{17}$
 $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$

¹ 2-d International Conference “SNAF’97”, St.Peterburg, Russia, September 23-26, 1997, 2-35.

СИНТЕЗ ФТОРАНГИДРИДА ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСЕН-1 КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. М. Игумнов, Г. И. Леконцева, В. А. Сошин, Г. Ю. Нацibuллина

ЗАО «Научно-производственное объединение “ПуМ-Инвест”»

ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

E-mail: igoumnova@fluorine.ru

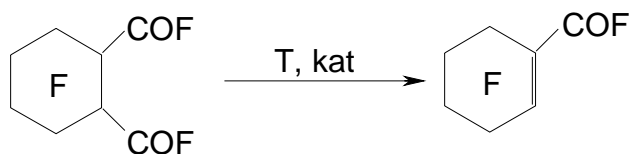
Пермский филиал ФГУП «РНИЦ “Прикладная химия”»,

ул. Воронежская, 41, 614034, Пермь, Россия

E-mail: pfrnc@permonline

Фторангидрид перфторциклогексен-1-карбоновой кислоты (ФАПФЦГ-1-КК) представляет интерес как исходный продукт для получения его производных, а также фтормономеров для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами (термо-, морозостойкость).

Нами исследован процесс получения (ФАПФЦГ-1-КК) каталитическим декарбоксилированием 1,2-дифторангидрида перфторциклогександикарбоновой кислоты (1,2-ДФАПФЦГДКК), который получен электрохимическим фторированием производных фталевой кислоты в среде безводного фтористого водорода. Реакция описывается следующей схемой:



Продукты реакции идентифицированы с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии и газожидкостной хроматографии.

Декарбоксилирование проводили в проточном трубчатом реакторе из нержавеющей стали при температуре 350-450°C. В качестве катализаторов использовали трифторид алюминия, нанесенный на окись алюминия, (I), и активированный уголь, промотированный фтористым калием, (II). Выявлено, что катализатор II обладает гораздо большей активностью по сравнению с I и позволяет получать ФАПФЦГ-1-КК с выходом более 90%.

В результате исследования реакции каталитического декарбоксилирования 1,2-ДФАПФЦГДКК разработан новый технологичный метод синтеза ФАПФЦГ-1-КК.

СИНТЕЗ ОКТАФТОРНАФТАЛИНА

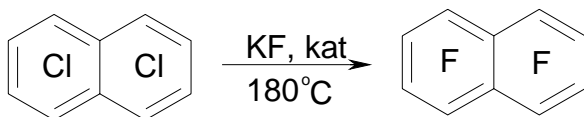
С. М. Игумнов, Г. И. Леконцева, И. В. Маркин

*ЗАО «Научно-производственное объединение “ПиМ-Инвест”»
ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: igoumnova@fluorine.ru
Пермский филиал ФГУП «РНИЦ “Прикладная химия”»,
ул. Воронежская, 41, 614034, Пермь, Россия
E-mail: pfrnc@permonline*

Октафторнафталин представляет интерес как исходное сырье для синтеза целого ряда новых соединений. В настоящее время растет потребность в данном продукте, поэтому актуальной задачей является разработка новых эффективных методов его получения.

Известные методы получения октафторнафталина – дефторирование перфтордекалина над железной сеткой при температуре 460-500°C, фторирование октахлорнафталина BrF_3 и SbF_5 с последующим дегалогенированием цинком, а также действием фторида калия в сульфолане – обладают существенными недостатками: высокой температурой, давлением, осмолением и карбонизацией реакционной массы и, как следствие, низкими выходами (24-60%)¹.

Мы осуществили процесс фторирования октахлорнафталина фторидом калия в присутствии катализатора в стандартном реакторе из нержавеющей стали. В качестве катализатора использовали гексаэтилгуанидинийхлорид, что позволило снизить температуру до 180°C и вести процесс без давления.



Октафторнафталин выделяли из реакционной массы отгонкой под вакуумом с чистотой 93-97%. Для получения более чистого продукта достаточно обычной перегонки. В результате разработана эффективная промышленная технология получения октафторнафталина с выходом до 92% при полной конверсии исходного вещества. Технология прошла апробацию на опытном заводе Пермского филиала РНИЦ “Прикладная химия”.

¹ *Синтезы фторорганических соединений/ Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Химия, 1973*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОРАНГИДРИДОВ ПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**В. А. Маталин, Г. И. Каурова, Д. Д. Молдавский, Н. Б. Лесневская,
 А. А. Людикайнен**

*ФГУП «РНЦ "Прикладная Химия"», пр. Добролюбова, 14, Санкт-Петербург, Россия
 E-mail: Matalin@list.ru*

Большой интерес для промышленности представляют фторангидриды перфторкарбонных и сульфокислот (C_7 и более), которые получают методом электрохимического фторирования (ЭХФ). Они являются исходным сырьем для синтеза высокоэффективных фтор-ПАВ для металлургии и транспорта, для производства фторполимеров и др. Однако их синтез ограничен низкими выходами из-за деструкции исходного субстрата и осмоления в ходе электролиза.

Было проведено сравнительное исследование процесса синтеза фторангидрида при ЭХФ $N(CF_2-CF_2)_4CH_2OH$ совместно с $N(C_2F_4)CH_2OH$ в отсутствие (используемый ранее метод¹) и с добавкой третичных аминов. Последние, обеспечивая растворимость субстрата в HF и электропроводность электролита, дают в процессе ЭХФ перфторированные амины – продукты, представляющие коммерческий интерес. Кроме того, было проведено ЭХФ $C_8H_{17}SO_2F$ и C_6H_5COF с добавками третичных аминов, а также NaF и C_4H_9SH . Результаты исследований приведены в таблице.

Электролити- ческая добавка	Анодная плотность тока, А/см ²	Пропущено электричества, Ач (Ач/л)	Выход по току сырца, %	Основные компоненты сырца, % масс.		
ЭХФ $N(C_2F_4)_4CH_2OH$				$F(C_2F_4)_4COF$	C_8F_{18}	$(R_F)_3N^*$
-	0,02	4371 (2186)	21	35	27	-
C_5H_5N	0,03	1062 (1610)	21	22	23	28*
$(C_2H_5)_3N$	0,03	963 (2139)	34	47	28	5
$(C_3H_5)_3N$	0,03	2640 (4000)	40	39	15	25
ЭХФ C_6H_5COCl				$C_6F_{11}COF$	$(R_F)_3N^*$	
NaF	0,03	611 (1222)	46	55	-	
C_5H_5N	0,03	246 (546)	57	53	14	
$(C_2H_5)_3N$	0,03	231 (462)	70	-	-	
$(C_3H_5)_3N$	пульсация: 30''-0,03А/см ² 5''-0,001А/см ²	2708 (5417)	67	50	25	
ЭХФ $C_8H_{17}SO_2F$				$C_8F_{17}SO_2F$	C_8F_{18}	$(R_F)_3N^*$
NaF, C_4H_9SH ²	≤0,002	-	до 40	-	-	-
$(C_3H_7)_3N$	0,03	1133 (1718)	46	57	20	12
$(C_3H_5)_3N$	0,03	1584 (2400)	52	50	14	24

*Основной продукт фторирования амина в случае C_5H_5N — перфторпентан C_5F_{12} .

Приведенные в таблице данные показывают, что предлагаемый в данной работе метод позволяет улучшить показатели процесса электрохимического синтеза перфторированных органических соединений различных классов. В качестве сопутствующего продукта образуются перфторированные третичные амины, которые отличаются уникальными теплофизическими и диэлектрическими характеристиками и находят широкое применение в различных областях техники.

¹ Максимов Б.Н. *et al.* Патент РФ № 2107751 (1998).

² Cauquis G. *et al. J. Electroanal. Chem.* 1979, **100**, 205–215.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ (ЭХФ) ТОЛУОЛА И БЕНЗОТРИФТОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ТРИАЛЛИЛАМИНА

В. А. Маталин^а, Г. И. Каурова^а, В. В. Беренблит^б, В. И. Грибель^а

^аФГУП «РНЦ "Прикладная Химия"», пр. Добролюбова, 14, Санкт-Петербург, Россия

^бФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева, Гансальская ул., 1, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Matalin@list.ru

Синтез перфторметилциклогексана (ПФМЦГ) при ЭХФ ограничен низкими выходами из-за нерастворимости исходного субстрата в HF, его деструкции и осмоления в ходе электролиза, что весьма затрудняет организацию непрерывного электролиза.

Эти эффекты могут быть ограничены добавкой деполяризатора, фиксирующего стационарный режим электролиза¹, обеспечивающего электропроводность и растворимость исходного субстрата в электролите.

Деструкцию и изомеризацию субстрата можно также уменьшить, используя частично фторированные исходные структуры.

Важно было найти такие электролитические добавки, которые, уменьшая осмоление электролита и увеличивая срок его службы, давали бы в результате фторирования продукты, представляющие коммерческий интерес.

В связи этим было проведено сравнительное исследование зависимости выхода ПФМЦГ при ЭХФ толуола и бензотрифторида с добавкой триаллиламина (ТАА). ЭХФ ТАА протекает в стационарном режиме в условиях непрерывного электролиза и приводит к образованию смеси перфтортрипропиламина с перфтор-N-пропил-5- и 6-членными гетероциклами с высокими выходами².

ЭХФ вели в лабораторном электролизере Simons в безводном HF при концентрации электролита 10% масс. и соотношении субстрата и ТАА 1:1. При ЭХФ бензотрифторида выход сырья по току в придонном слое достигал весьма высокой величины - 0,53 г/А·ч. Результаты исследования процесса ЭХФ приведены в таблице.

#	Условия опыта		Выход	
	Загружено, г(моль)	Получено, г(моль)	%мол.	г/А·ч
1	ЭХФ толуола и триаллиламина ($D_A=0.03A/дм^2, Q=440A·ч$)			
	$CH_3C_6H_5, 62.0(0.68)$	$CF_3-c-C_6F_{11}, 5.0(0.021)+c-C_6F_{12}, 2.5(0.013)$	5.1	0.017
	$(CH_2=CHCH_2)_3N, 75.0(0.55)$	$0.2(C_3F_7)_3N+0.8C_3F_7N<c-C_6F_{12}, 32.2(0.081)$	8.1	0.073
2	ЭХФ бензотрифторида и триаллиламина ($D_A=0.03A/дм^2, Q=440 A·ч$)			
	$CF_3C_6H_5, 127.4(0.87)$	$CF_3-c-C_6F_{11}, 236(0.67)+c-C_6F_{12}, 41.4(0.14)$	93	0.35
	$(CH_2=CHCH_2)_3N, 121.0(0.89)$	$0.2(C_3F_7)_3N+0.8C_3F_7N<c-C_6F_{12}, 82.2(0.21)$	24	0.105

Сырец анализировали ГЖХ и ректифицировали. Выделяли 3 фракции: головную с т.кип. 52-54°C, целевую с т.кип. 76-78°C, и фракцию с т.кип. 129-131°C. Головная фракция содержала изомеры *c*-C₆F₁₂. Целевая фракция содержала 80% CF₃-*c*-C₆F₁₁; остальное - изомеры сужения шестичленного цикла, идентифицированные по спектрам ЯМР ¹⁹F, а именно: перфтор-1,1- и 1,3-диметилциклопентаны, и C₂F₅-*c*-C₅F₉. Тяжелая фракция содержала в % масс: (н-C₃F₇)₃N - 20.3%, н-C₃F₇-N< *c*-C₄F₆(-3,4-CF₃)₂ - в *цис*- (41,2%) и *транс*-форме (18,7%) и 19,3% н-C₃F₇-N< *c*-C₅F₉-3-CF₃.

Исследование указывает на возможность получения с высокими выходами ряда фторорганических продуктов для медицины и техники при ЭХФ бензотрифторида совместно с триаллиламином.

¹Беренблит В.В. *et al.* Журн. Приклад. Хим., 1974, **47**, 591; ²А.с.СССР №1094287, 1984.

ЯМР-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СУЛЬФОТРИОКСИДИРОВАНИЯ ГЕКСАФТОРБУТАДИЕНА

Н.В. Лебедев^a, Г.А. Емельянов^a, Ф.А. Махмутов^b, Д.Д. Молдавский^c, В.В. Беренблит^a

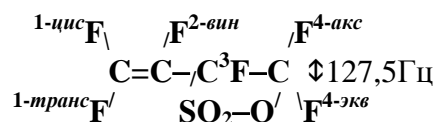
^{a,b} ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева, Гапсальская ул., 1, Санкт-Петербург, Россия

^b НИЦ «Медицинская и Экологическая Химия», Тула, Россия

^c ФГУП «РНЦ «Прикладная Химия», пр. Добролюбова, 14, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: emelianov@mail.ru

Исследованы продукты взаимодействия гексафторбутадиена (ГФБД) с триоксидом серы в зависимости от условий и среды. По спектрам ЯМР ¹⁹F установлено, что при сульфотриоксидировании преимущественно происходит образование гексафторбутен-1-β-сульфона-3,4:



Химические сдвиги магнитно неэквивалентных ядер фтора в сульфтонном цикле свидетельствуют о том, что триоксид серы в нем ориентирован, как в сульфтонах перфторалкилолефинов, а не как предложили И. Л. Кнунянц с сотр.¹. Величина геминальной КССВ соответствуют четырехчленному циклу β-сульфона-3,4. Содержание такого сульфтона в продуктах сульфотриоксидирования под влиянием среды и температуры колеблется от 30 до 70% мол.

При неполной конверсии ГФБД и избытке триоксида серы в спектре появляются сигналы гексафторбутен-1-пиросульфтона-3,4. Химические сдвиги и КССВ ядер фтора его винильной группы мало отличаются от наблюдаемых для β-сульфона, тогда как геминальная КССВ в 163,5 Гц, характерная¹ для структуры $-\text{C}^3\text{F}-\text{CF}_2^4$ свидетельствует о шестичленном цикле пиросульфтона.

Выход такого пиросульфтона достигает 5% мол.

В исследованных смесях был идентифицирован продукт 1,4 присоединения триоксида серы к ГФБД с образованием гексафторбутен-2-сульфона-1,4. Содержание его в смеси от 15 до 25% мол варьировалось в зависимости от условий.

В спектрах присутствуют два сигнала при -68 и -140 м.д., связанные интенсивностями как 2:1 и с КССВ, близкими к наблюдаемым для фрагмента

$-\text{OC}^1\text{F}_2-\text{C}^2\text{F}=\text{}$ в гексафторбутен-2-сульфоне-1,4. Эти сигналы отвечают семичленному циклу гексафторбутен-2-сульфата-1,4 структуры: $\text{C}^3\text{F}-\text{C}^4\text{F}_2\text{O}-\text{SO}_2$.

Содержание такого цикла в смеси менялось в пределах от 1 до 15% мол. Считается¹, что он образуется при нагреве гексафторбутена-2-сульфона-1,4. Однако механизм такого превращения не ясен, тогда как этот сульфат должен образовываться при элиминировании диоксида серы гексафторбутен-2-пиросульфтоном-1,4, который, в отличие от сульфтонов-3,4, не отличается от сульфтона-1,4 по спектрам ЯМР¹⁹F.

Среди продуктов смеси удалось идентифицировать образующиеся при раскрытии этого цикла перфтор-4-фторсульфатобутен-2-оил-1-фториды $\text{FSO}_2\text{OC}^4\text{F}_2\text{C}^3\text{F}=\text{C}^2\text{F}^1\text{COF}$ – изомеры, различающиеся по химическим сдвигам и величинам КССВ ядер фтора в *цис*- и *транс*-положениях.

¹ Казьмина Н.Б. *et al.* Изв. АН СССР. сер. хим., 1979 (1), 118.

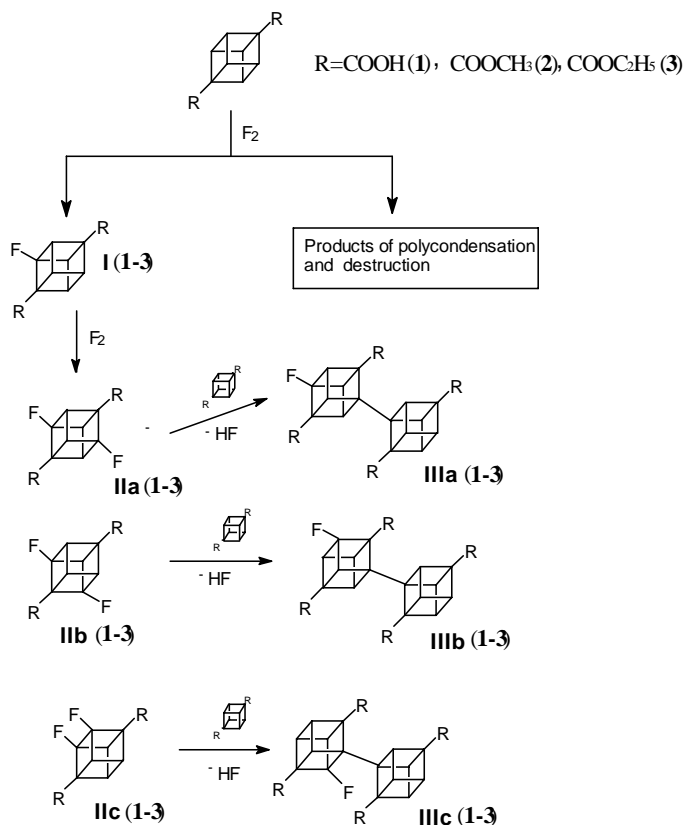
P-90

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-ПРОИЗВОДНЫХ КУБАНА С ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР

Л. Т. Еременко, Г. В. Орешко, Г. В. Лагодзинская

*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка Московской области, Россия
E-mail: lago@icp.ac.ru*

Элементарный фтор может быть с успехом использован для фторирования производных кубана¹. Характер продуктов зависит от условий фторирования: в CH_3CN от -20 до -30°C из диметилового эфира 1,4-кубандикарбоновой кислоты был получен 7-фтор-1,4-диметоксикарбонилкубан; в CF_3COOH от -12 до -15°C в присутствии ацетатов щелочных металлов из 1,4-кубандикарбоновой кислоты и ее диметилового и диэтилового эфиров получены сложные смеси фторированных производных кубана. Методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H and ^{19}F включая компьютерное моделирование спектров выявлен и идентифицирован ряд моно- и дифторированных кубанов, в том числе с дополнительным к 1 и 4 положениям замещением (см. следующую схему).



Работа выполнена при финансовой поддержке DSWA, USA (Contract DNA 001-95-C-0021).

¹ Eremenko L.T. *et al. Spectrochimica Acta Part A*, 2001, **57**, 1663–1672.

СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ И БРОМИРОВАННЫЕ ОСНОВАНИЯ ТРЁГГЕРА: СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Д. А. Ленёв,^a К. А. Лысенко,^b Р. Г. Костяновский^a

^aИнститут химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
Косыгина 4, 119991, Москва, Россия

^bИнститут элементарорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
Вавилова 28, 119991, Москва, Россия
E-mail: lenev@polymer.chph.ras.ru

Основания Трёггера (ОТ) — доступные и простые стереохимические объекты с хиральностью, обусловленной наличием мостиковых атомов азота. Синтезированы разнообразные ОТ, и методика синтеза многократно оптимизирована. Теперь доступны библиотеки ОТ.¹ Одно из интересных приложений — использование ОТ как лекарств, взаимодействующих с ДНК.²

Проблемой в энантиоселективной химии ОТ является легкая рацемизация в присутствии кислот через иминиевый интермедиат. Показано, что для прохождения рацемизации необходимо пройти переходное состояние, чувствительное к стерическим эффектам.³ Так, бис-орто-замещение метильными группами увеличивает барьер рацемизации на ~30 кДж моль⁻¹.³ Объемное замещение в орто-положениях может сильнее повысить барьер. CF₃ группы, например, также могут обеспечить интересные электронные свойства ароматическому ядру. Мы синтезировали два бис-орто-замещенных ОТ: бис-(орто-, пара-трифторметил) **1** и бис-(орто-трет-бутил, пара-бromo) **2**. Проведено рентгеноструктурное исследование **1**.

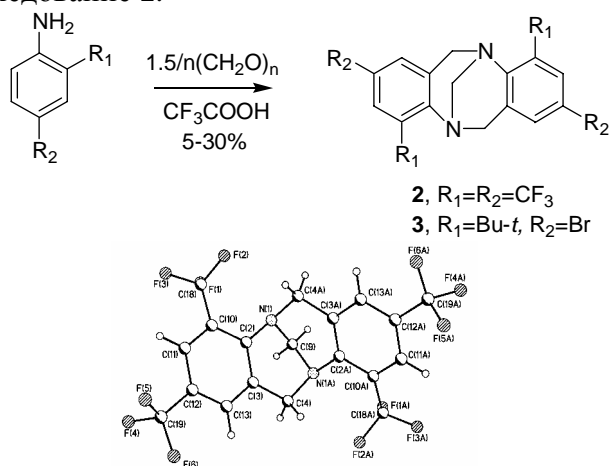


Рис.1. Общий вид молекулы **1**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 03-03-32019 и 03-03-04010), и ИНТАС (грант №. YS 04-83-3442).

¹ Demeunynck M. *et al.* in: *Progress in heterocyclic chemistry*, vol. 11 (Eds.: G. W. Gribble, T. L. Gilchrist), Pergamon, Oxford, 1999, pp. 1-21.

² (a) Yashima E. *et al.* *Chem. Lett.* 1991, 1017-1020, (b) Tatibouët A. *et al.* *Chem. Commun.* 1999, 161-162; (c) Baldeyrou B. *et al.* *Eur. J. Med. Chem.* 2002, **37**, 315-322.

³ Lenev D.A. *et al.* *Chem. Eur. J.* 2006, <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200501532>

РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОТОДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕНТАФТОРФЕНИЛМЕРКУРБРОМИДА В СЛАБОКИСЛЫХ СРЕДАХ

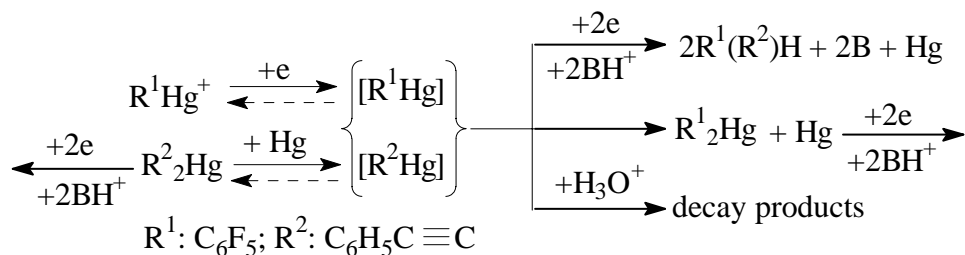
В. А. Курмаз^a, А. Б. Эршлер^b

^aИнститут проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

^bИнститут Физической химии и электрохимии РАН им. А. Н. Фрумкина,
Ленинский проспект 31, Москва, 117071, Россия
E-mail: kurmaz@icp.ac.ru

Импульсным гальваностатическим методом с реверсом тока, а также методами классической вольтамперометрии и хроновольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение симметричных ртутьорганических соединений, содержащих ароматические и перфторароматические группы: перфтордифенилртути $(C_6F_5)_2Hg$, синтезированной путем одноэлектронного восстановления пентафторфенилмеркурбромид C_6F_5HgBr , и бис(фенилацетиленил)ртути $(C_6H_5C\equiv C)_2Hg$. Показано, что в нейтральных и щелочных водно-спиртовых (10% объемных EtOH или MeOH) растворах неорганических солей и буферов в ходе электролиза C_6F_5HgBr при контролируемом потенциале у Hg-электрода образуется конденсированная фаза $(C_6F_5)_2Hg$, причем структура и химическая природа монослоя и суспензии различаются. Установлено, что за пределами монослоя перфтордифенилртуть образует комплексы с анионами фона¹ либо растворителем, которые способны в зависимости от условий эксперимента восстанавливаться раздельно², или с предшествующей диссоциацией совместно с монослоем. Определены некоторые важные характеристики комплексов (заряды, кинетические токи диссоциации).

Обнаружено, что в слабо кислых растворах ($3 < pH < 6$) конденсированная фаза $(C_6F_5)_2Hg$ разрушается, а на свойства монослоя добавки кислот не влияют. В случае $(C_6H_5C\equiv C)_2Hg$, которая способна к прямому электровосстановлению или с предшествующей квазиобратимой поверхностной стадией перехода в метастабильную “органическую каломель” $[RHg_{ads}]$ (схема) такие добавки кислоты приводят к исчезновению волны восстановления последней. Предполагается, что наблюдающиеся эффекты вызваны реакцией “электрохимического” протодемеркурирования (или, с учетом данных для других систем³ - протодеметаллирования) интермедиатов ($[RHg_{ads}]$) у поверхности электрода. По-видимому, такого рода реакции могут играть существенную роль в химии металлоорганических соединений.



¹ Saitkulova L.N. et al. *J. Organometal. Chem.* 1999, **585**(2), 201-210.

² Эршлер А.Б. et al. *Электрохимия*. 1980, **16**(7), 960-969.

³ Butler A.L. et al. *J. Electrochem. Soc.* 1997, **144**(12), 4212-4217.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТРИФТОРМЕТИЛКЕТОНОВ

В. Г. Ненайденко, С. В. Дружинин, Е. С. Баленкова

Московский Государственный Университет им. Ломоносова, Химический факультет, Ленинский
Горы, 119992 Москва, Россия
E-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

Благодаря уникальным стереоэлектронным свойствам трифторметильной группы, а также существующим принципиальным различиям в физических, химических и физиологических свойствах между ней и метильной группой, в настоящее время трифторметильная группа является одним из самых важных заместителей в органической химии. Соединения, содержащие CF_3 -группу, особенно гетероциклические, являются предметом пристального внимания. α,β -Ненасыщенные трифторметилкетоны, легкодоступные посредством реакции различных литий- и магнийорганических реагентов с CF_3 -энаминокетонами, являются перспективными «билдинг-блоками» для синтеза алициклических и гетероциклических соединений, содержащих CF_3 -группу. Мы продемонстрировали высокую хемо-, регио- и стереоселективность при применении α,β -ненасыщенных трифторметилкетонов для синтеза CF_3 -содержащих пиранов, производных пиридина, нитро- и цианокетонов, пирролинов и пирролидонов, бициклических карбо- и гетероциклических систем.

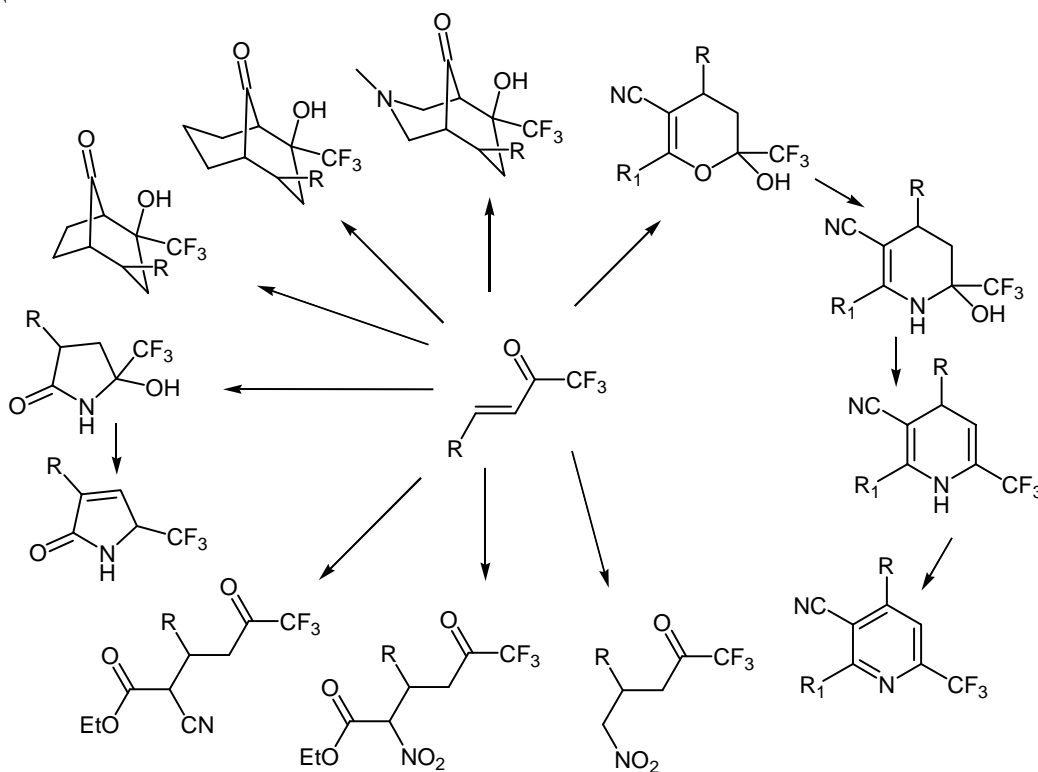


Рисунок 1

P-94

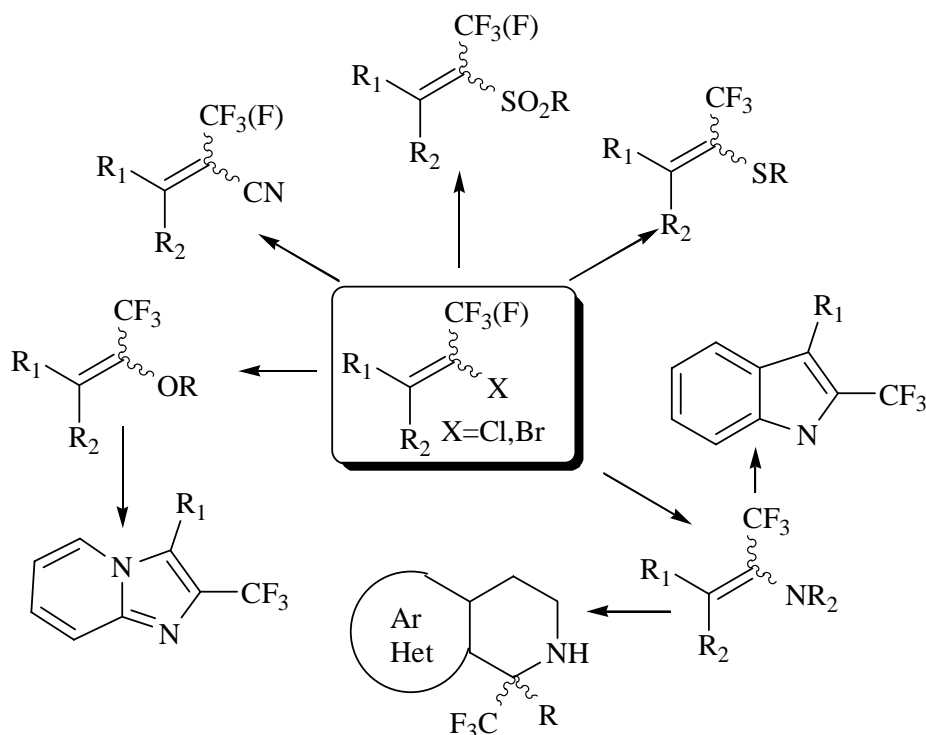
СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОР- И ТРИФТОРМЕТИЛСТИРОЛОВ

В. Г. Ненайденко^а, В. М. Музалевский^а, А. В. Шастин^б, Е. С. Баленкова^а

^аМГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы,
119992 Москва, Россия; E-mail: muzvas@mail.ru

^бИнститут проблем химической физики РАН, 142432,
Черноголовка Московской области, Россия

Фторсодержащие соединения являются объектом интенсивных исследований благодаря их высокой биологической активности. Ранее на основе открытой нами реакции каталитического олефинирования карбонильных соединений мы разработали новый метод синтеза фторсодержащих стиролов $ArCR=CXCF_3(F)$, где $X=Cl, Br$. Данные соединения с одной стороны содержат достаточно подвижный атом галогена, с другой стороны скрытую карбонильную группу. Сочетание этих двух факторов позволяет использовать эти стиролы для синтеза широкого круга фторсодержащих соединений, как функционально замещенных алкенов, так и различных гетероциклических соединений. В данной работе нами были синтезированы различные производные стиролов, содержащих нитрильную, сульфонильную, тиоалкильную, диалкиламино и алкокси-группу, а также гетероциклы ряда индола, изохинолина, пирролопиперазина, имидазопиридина.



АЛЛИЛБОРИРОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ДИНИТРИЛОВ

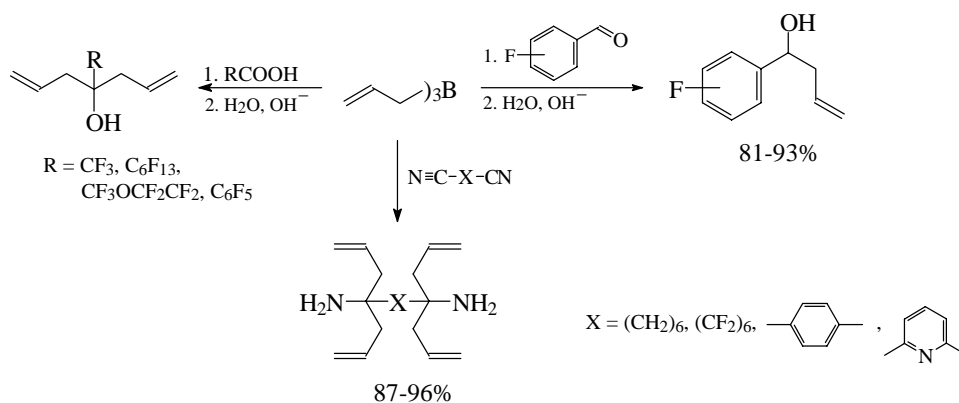
Н. Ю. Кузнецов^a, М. Е. Гурский^b, Г. Д. Коломникова^a, С. Ю. Ердяков^b, Ю. Н. Бубнов^a

^aИнститут элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, ГСП-1, Москва, Россия

^bИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, 119991, ГСП-1, Москва, Россия
E-mail: nkuznff@ineos.ac.ru

В 1962 г. И. Л. Кнунянц и Б. Л. Дяткин¹ получили третичные фторсодержащие гомоаллиловые спирты термической (20-200 °С) и каталитической (AlCl_3 , -10 °С) еновой реакцией гексафторацетона (ГФА) с пропиленом, изобутиленом и циклогексеном. Такие спирты также легко получают аллил- и металлилборированием фторированных альдегидов и ГФА; кротилборирование последнего осуществляется с аллильной перегруппировкой^{2,3}.

Нами проведено аллилборирование ряда перфторированных кислот, трех изомеров фторбензальдегида и серии динитрилов, в том числе динитрила перфторадипиновой кислоты, протекающее при -70 - 20 °С.



Все эти реакции протекают по типу классического металлоорганического синтеза путем присоединения аллильной группы к углероду, а атома бора – к кислороду или азоту кратных связей.

Полученные соединения являются великолепными стартовыми веществами для синтеза фторсодержащих диенов, циклопентадиенов, а также высокомолекулярных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (проект № НШ-2878.2006.03), РФФИ (№ 05-03-33268 и 05-03-32953), а также Президиума РАН (координатор академик В. А. Тартаковский) и ОХНМ (координатор академик О. М. Нефедов).

¹ Кнунянц И.Л. *et al.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1962, 355.

² Mikhailov В.М. *et al.* J. Organometal. Chem. 1978, **154**, 131.

³ Ramachandran P.V. *et al.* Tetrahedron Lett., 2004, **45**, 1015.

P-96

РЕАКЦИЯ ТРИФТОРИДА БОРА С АЛЛИЛБОРАНАМИ И 1-БОРАДАМАНТАНОМ

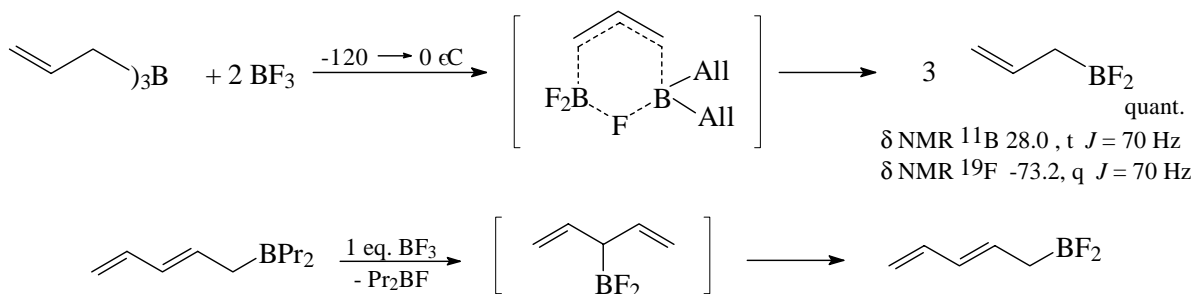
**С. Ю. Ердяков^a, М. Е. Гурский^a, А. В. Игнатенко^a, В. П. Анаников^a, В. В. Качала^a,
Ю. Н. Бубнов^{a,b}**

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, 119991, ГСП-1, Москва, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, 119991, ГСП-1, Москва, Россия
E-mail: bor@mail.ioc.ac.ru

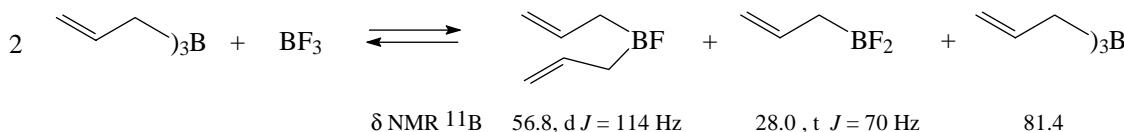
Диорганил(фтор)бораны обычно получают обменной реакцией триалкилборанов с трифторидом бора в присутствии каталитических количеств гидридов бора.

Нами показано, что триаллил- и аллилдиалкилбораны вступают в реакцию с BF_3 при $-120 - (-100)^\circ\text{C}$ в отсутствие В-Н катализаторов, гладко давая соответствующие аллил(дифтор)бораны.

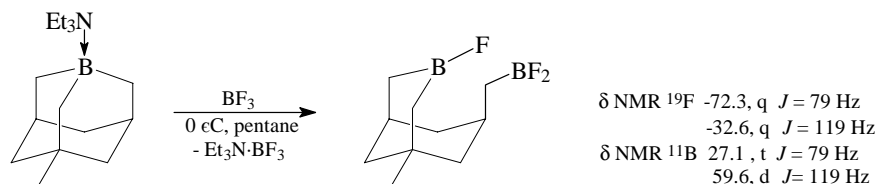


Такой результат объясняется межмолекулярной перманентной аллильной перегруппировкой, зафиксированной нами с помощью фазочувствительной $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$ NOESY спектроскопии.

Отметим, что данный метод оказался непригодным для синтеза диаллил(фтор)борана: при использовании даже тройного избытка триаллилборана не удается полностью сдвинуть равновесие в сторону монофторпроизводного.



Также легко протекает и реакция трифторида бора с 1-бораадамманом - наблюдается раскрытие 1-бораадамманового ядра с образованием производного 3-фтор-7-дифторборилметил-3-борабицикло[3.3.1]нонана.



Работа поддержана грантами Президента РФ (НШ-2878.2006.03), РФФИ (№ 05-03-33268 и 05-03-32953), а также программами Президиума РАН (координатор академик В. А. Тартаковский) и ОХНМ РАН (координатор академик О. М. Нефедов).

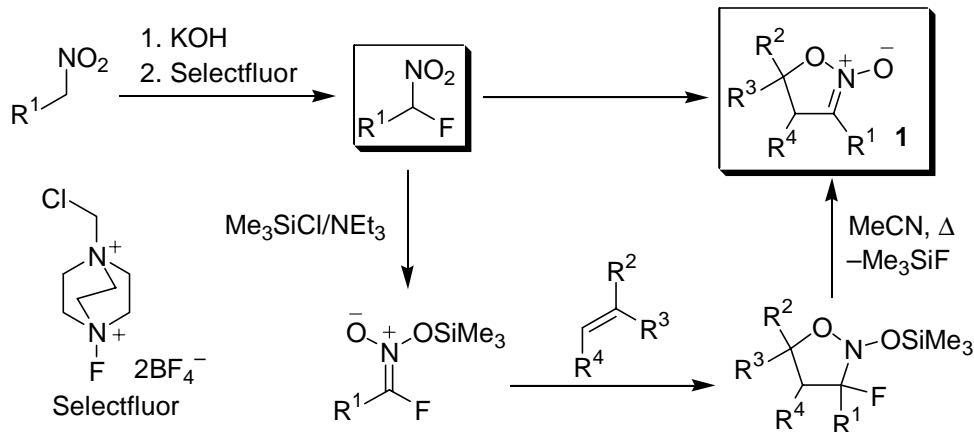
α -ФТОРНИТРОСОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ИЗОКСАЗОЛИН-N-ОКСИДОВ

Р. А. Кунецкий, А. Д. Дильман, С. Л. Иоффе, М. И. Стручкова, В. А. Тартаковский

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, 119991, ГСП-1, Москва, Россия
E-mail: dilman@ioc.ac.ru

Изоксазолин-N-оксиды (**1**) являются представителями циклических нитронатов. Эти соединения могут быть наиболее эффективно получены из α -бромнитроалкенов и олефинов¹, однако длительное время реакции существенно ограничивает возможности данного метода.

Мы обнаружили, что использование α -фторнитросоединений, полученных фторированием нитронат анионов при помощи реагента Selectfluor, кардинально влияет на механизм процесса и приводит к существенному ускорению реакции. Так, силилирование α -фторнитросоединения системой Me₃SiCl/NEt₃ приводит к нестабильным α -фторсилилнитронатам, которые быстро претерпевают 1,3-диполярное циклоприсоединение к алкену, давая 3-фтор-N-силилоксиизоксазолидины. Фрагментация последних с потерей Me₃SiF может быть проведена при кипячении в ацетонитриле, давая целевые изоксазолин-N-оксиды с хорошими выходами.



Особенности элементарных стадий этого метода определяются атомом фтора. Сравнительные характеристики влияния фтора и других галогенов на стабильность и реакционную способность промежуточных силилнитронатов и изоксазолидинов будут представлены.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 05-03-32733 и 05-03-08175 афи).

¹ Kunetsky R.A. et al. *Org. Lett.* 2003, **5**, 4907.

² Peng W. et al. *Tetrahedron Lett.* 2005, **46**, 4905.

P-98

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)СИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В СИНТЕЗЕ C₆F₅-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОВ

**В. В. Левин^a, А. Д. Дильман^a, П. А. Беляков^a, А. А. Корлюков^b, М. И. Стручкова^a,
В. А. Тартаковский^a**

^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский проспект, 47, 119991, Москва, Россия

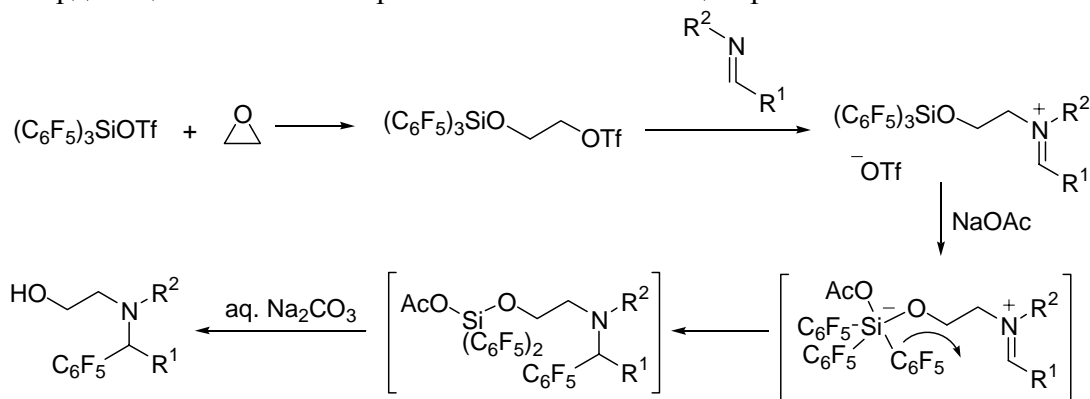
^bИнститут элементарорганических соединений имени А. Н. Несмеянова,
ул. Вавилова 28, 119991, Москва, Россия

E-mail: Levit@hotmail.ru

В последние годы возрос интерес к аминам, содержащим перфторированные заместители, что связано с их разнообразной биологической активностью. Многие методы их синтеза требуют использования высокоактивных металлоорганических реагентов, что ведет к сужению круга подходящих субстратов. Мы применяем иной подход, основанный на способности пентафторфенилзамещенных силанов выступать в качестве нуклеофильных реагентов.

Мы обнаружили, что способность атома кремния расширять свою валентную оболочку может быть значительно увеличена введением нескольких пентафторфенильных групп¹. Важно отметить, что гипервалентные комплексы кремния, образующиеся в результате взаимодействия C₆F₅-замещенных силанов с основаниями Льюиса, являются источниками нуклеофильной C₆F₅-группы.

В качестве примера использования этого подхода мы предложили метод синтеза C₆F₅-замещенных этаноламинов.² Так, при алкилировании иминов 2-трис(пентафторфенил)силилоксиэтилтрифлатом генерируются силилоксиэтилиминиевые соли, которые при действии ацетата натрия претерпевают перенос C₆F₅-группы от пятикоординационного атома кремния на иминиевый центр.



Работа поддержана министерством образования (грант МК-2235.2005.3) и фондом INTAS (2003-55-1185).

¹ Dilman A.D. *et al. Org. Lett.* 2005, **7**, 2913.

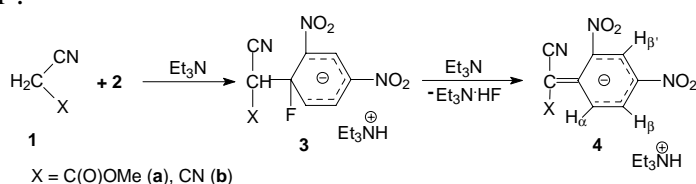
² Levin V.V. *et al. Synthesis.* 2006, 489.

РЕАКЦИИ НИТРОФТОРБЕНЗОЛОВ С С-НУКЛЕОФИЛАМИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОТРИЦАТЕЛЬНО-ЗАРЯЖЕННЫМ ГЕПТАТРИЕНАМ

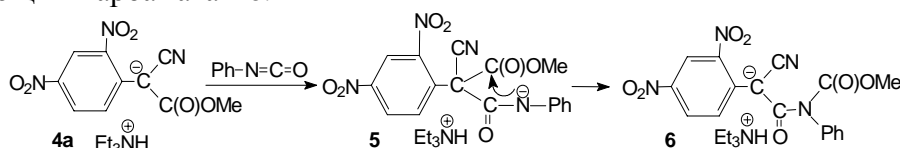
Ю. Г. Гололобов, О. А. Линченко

*Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28,
119991, Москва, Россия; E-mail: Yugol@ineos.ac.ru*

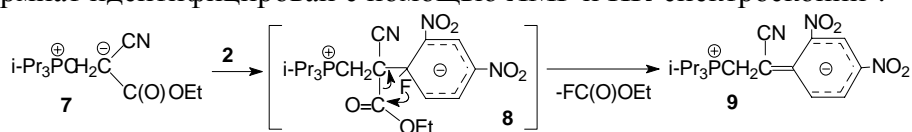
Нами установлено, что реакции $\text{NCCN}_2\text{COOMe}$ (1a) и $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (1b) с 2,4-динитрофторбензолом (2) в присутствии триэтиламина приводят к глубокоокрашенным кристаллическим устойчивым солям (4a, 4b), анион которых содержит систему сопряженных связей¹.



Карбанион **4a** реагирует с изоцианатами необычно. В образующемся интермедиате **5** происходит миграция алкоксикарбонильной группы от углерода к азоту, что приводит к соответствующим карбаматам **6**.



2,4-Динитрофторбензол реагирует с цвиттер-ионом **7**, образуя в первой стадии, очевидно, у-комплекс **8**, стабилизация которого приводит к устойчивой гексадиеновой структуре **9**. Образование цвиттер-иона **9** является, по-видимому, результатом распада у-комплекса **8** и включает атаку сложноэфирной группы атомом фтора. Распад С-С связи в этом случае происходит благодаря наличию сильных акцепторов электронов. Фторэтилформиат идентифицирован с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии².



Успех выше обсужденных превращений обусловлен присутствием электроотрицательных заместителей при карбанионном центре. Движущая сила реакций, вероятно, обусловлена энергетической выгодностью вследствие более эффективной делокализации анионного заряда в образующемся соединении. Строение соединений **4a** и **9** подтверждены РСА. Рассмотренные реакции приводят к новым типам высокосопреженных солей с отрицательно заряженным анионом.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (Грант № 04-03-32489).

¹ Gololobov Yu.G. *et al. Heteroatom Chem.* 2006 (in press)

² Гололобов Ю.Г. *et al. Изв. АН. Сер. хим.* 2005, **54**(10), 2323-30.

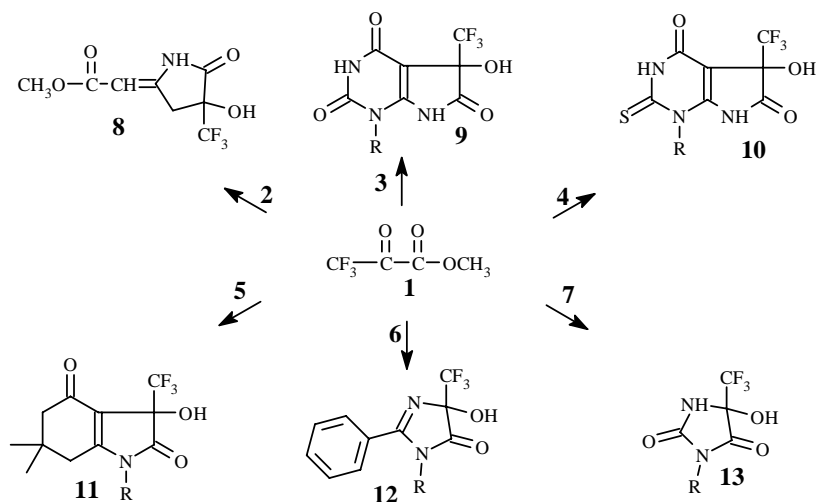
P-100

МЕТИЛТРИФТОРПИРУВАТ В ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ С 1,3-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

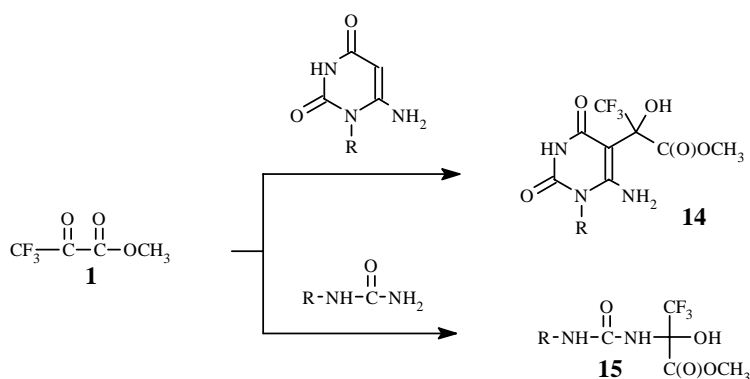
А. Ю. Аксиненко, В. Б. Соколов

*Институт физиологически активных веществ Российской академии наук
142432 Московская обл., Черноголовка, Россия
E-mail: alaks@ipac.ac.ru*

Изучено поведение метилтрифторпирувата **1** в циклоконденсации с различными 1,3-С,N- и N,N-бинуклеофилами (метилэфир 3-аминокротоновой кислоты **2**, 6-аминоурацилы **3**, 6-аминотиоурацилы **4**, N-замещенные 3-аминоциклогексеноны **5**, N-замещенные бензамидины **6** и мочевины **7**), приводящее к образованию пятичленных фторсодержащих гетероциклов различных структурных типов **8-13**.



Все эти превращения реализуются по схеме циклоконденсации – присоединение метилтрифторпирувата к 1,3-бинуклеофилу и последующая циклизация с элиминированием метанола, причем в случае 6-аминоурацилов и мочевины выделены в индивидуальном виде продукты присоединения **1** к этим бинуклеофилам **14** и **15**



Состав и строение синтезированных соединений доказаны данными масс- и ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук материалах Российской Академии наук (программа № 10 ОХ «Биомолекулярная и медицинская химия»).