

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ВЕЛЬЧИНСКАЯ Елена Васильевна

УДК 547.413+547.475

**ПОЛИФТОРОЗАМЕЩЕННЫЕ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ
МОНО- И ДИАЦЕТИЛЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.**

02.00.08 — химия элементоорганических соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев — 1992

Работа выполнена в Институте органической химии АН Украины.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор **А. Я. ИЛЬЧЕНКО**
кандидат химических наук **О. А. РАДЧЕНКО**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук **Ю. Л. ЯГУПОЛЬСКИЙ**
кандидат химических наук **А. Е. СОРОЧИНСКИЙ**

Ведущая организация: Киевский университет им. Т. Г. Шевченко

Защита состоится «30» декабря 1992 г. в 14 ч. на заседании
Специализированного ученого совета Д 016.05.01 Института органической химии по адресу: 253660, Киев, ул. Мурманская, 5, конференц-зал.

Автореферат разослан «30» ноября 1992 г.

Ученый секретарь Специализированного ученого совета,
доктор химических наук, профессор

А. Я. ИЛЬЧЕНКО

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00816846 (X)

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН УРСР

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность. Интерес, проявленный в последние годы к диасетиленовым соединениям и полимерам на их основе, связан с уникальными свойствами этих соединений и возможностью получать из них материалы, которые могут найти применение в электронике в качестве преобразователей энергии, полупроводниковых, высокопроводящих, сверхпроводящих, оптических материалов и органических металлов. Получение этих материалов основано на способности некоторых диасетиленовых кислот и их производных вступать в реакцию твердофазной топохимической полимеризации под действием света с полным сохранением кристаллической структуры мономера. В настоящее время широко изучаются несимметричные диасетилены, полимеризующиеся в пленках Лентмора-Блоджетт. Модификация гидрофобных заместителей, содержащихся в молекуле диасетилена, например, введение полифторозамещенных групп в молекулу способствует расширению круга изучаемых соединений. Фторированные алкины привлекают к себе усиленное внимание и в аспекте использования их для биологического тестирования в медицинской химии, в синтезе биологически активных молекул.

Цель работы. 1. На основе доступных исходных - промышленных продуктов : фторозамещенных спиртов-теломеров, фторированных альдегидов, ингаляционного анестетика 2-бromo-1,1,1-трифторо-2-хлорэтана - синтезировать разнообразные фторозамещенные моноасетиленовые соединения : пропаргиловые эфиры, асетиленовые эфиры с фармакофорной группой, вторичные спирты с терминальной асетиленовой связью, которые послужат основой в синтезе диасетиленовых систем.

2. На основе синтезированных моноасетиленов получить конденсацией Кадио-Ходкевича полифторированные диасетиленовые карбоновые и гидроксамовые кислоты. Изучить их способность к твердофазной топохимической полимеризации и биологические свойства.

3. Разработать на основе изученных реакций, препаративные методы получения длинноцепочечных пропаргиловых эфиров, спиртов, 1,2,3-триазолов, асетиленовых диасеталей и альдегидов и других типов соединений.

4. Изучить реакцию моноасетиленов с различными литийорганическими производными с целью модификации полифторозамещенного радикала в молекулах фторсодержащих объектов.

Научная новизна. – Разработаны методы синтеза полифторо-замещенных ацетиленовых эфиров, спиртов, диацеталей, альдегидов. Предложено два варианта проведения реакций в условиях межфазного катализа.

– Изучены химические свойства синтезированных моно- и диацетиленовых соединений и отмечен ряд особенностей в поведении фторированных продуктов по сравнению с их нефторированными аналогами: устойчивость к действию сильных окислителей, инертность в реакциях конденсации, реакции с литийорганическими реагентами.

– На основании данных ПМР-спектров показано, что в синтезированных фторсодержащих алкинах с гидроксильной группой, имеющих в молекуле хиральный центр, протоны метиленовой группы проявляют диастереотопность в виде АВ-системы.

– Полифторозамещенные диацетиленовые кислоты способны полимеризоваться под действием света. Некоторые из них являются эффективными ингибиторами липоксигиназ, биологически активны.

Практическая значимость. – Полифторозамещенные диеновые кислоты способны к твердофазной топохимической полимеризации и проявляют поверхностную активность, что позволяет предполагать возможность их использования в получении полимерных пленок.

– Некоторые из диацетиленовых кислот и их производных являются ингибиторами 5- и 15-липоксигиназ, проявляют фунгицидную и бактерицидную активность на уровне эталона ТМТД.

– Первичное фармакологическое изучение соединений показало диуретическую, антидиуретическую и анальгетическую активность некоторых из них.

Защищаемые положения.

1. Условия проведения реакций, позволяющие получить с высоким выходом новые фторозамещенные моно- и диацетиленовые соединения.
2. Определение строения синтезированных соединений на основе данных ИК-, ПМР-, ЯМР¹⁹F, УФ-спектров и элементного анализа.
3. Отличия в химическом поведении фторированных соединений от их незамещенных аналогов на основании различного химического строения.
4. Способность синтезированных диацетиленовых кислот к твердофазной топохимической полимеризации под действием света.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на 6-ой Всесоюзной конференции по химии фтора (Новосибирск, 1990), 2-ой Конференции молодых ученых-химиков (Донецк, 1990), XVI Украинской конференции по органической химии (Тернополь, 1992). По теме диссертации опубликовано 5 работ в центральных журналах.

Объем работы. Диссертация изложена на 123 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав – литературного обзора, методики эксперимента и анализа данных, включающих 12 таблиц, 5 рисунков, выводы, списка цитируемой литературы, 2-х актов биологического и фармакологического испытания синтезированных соединений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

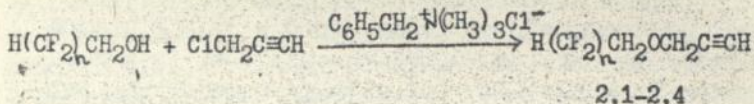
Глава 1 посвящена обзору литературы по исследуемым соединениям. Полифторозамещенные кислородсодержащие алкены получают следующими методами: взаимодействием металлоорганических производных с альдегидами и кетонами, восстановлением карбонильных соединений, окислительной димеризацией по Глиэзеру, введением в молекулу перфторалкильных групп с помощью разнообразных фторирующих агентов, действием окислителей. Из металлоорганических производных наиболее часто применяют литий-, магний-, алюминий- и цинк-производные в реакциях с карбонильными соединениями. Представлена обширная информация о существующих фторозамещенных ацетиленовых спиртах и карбонильных соединениях как наиболее изученных. Это в основном следующие типы соединений: $(R_f)_2C(OH)C\equiv CH$, $R_fCH(OH)C\equiv CR$, $R_fC(O)C\equiv CR_f$, $R_fC(O)C\equiv CR$ и соответствующие им диациетиленовые соединения. Для фторозамещенных ацетиленовых спиртов отмечена реакционная способность в реакциях гидрометаллирования с образованием в основном вторичных алкеновых спиртов, цис- и транс-изомерных спиртов. Используются гидрометаллирующие реагенты: дидиплогексилборан, гидрид меди, литийалюминийгидрид, оловоорганические гидриды. Наиболее распространенным методом защиты гидроксигруппы является образование ацетатов и других карбоновых эфиров. Для фторированных карбонильных соединений характерны реакции конденсации и присоединения, например, с этилиденамином, тетраметилэтиленом, купратами и другими реагентами. Как видно из литературных данных, фторозамещенные ацетиленовые кислоты и их эфиры обладают ярко выраженными биологическими свойствами. Для этого клас-

са соединений изучены реакции, в основном, на примере сложных эфиров кислот : с ароматическими аминами, оксидом ароматического нитрила, гидрирование, получение перфторалкилированных тиофенов и тиоксоэфиров.

Наличие методов синтеза полифторосодержащих моно- и диалетиленовых соединений позволило расширить возможности органической синтетической химии, разработать новые и модифицировать уже известные методы получения соединений данного типа.

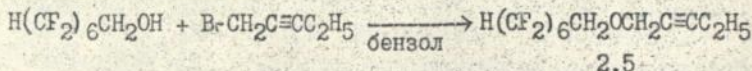
В главе 2 описаны методы синтеза полифторозамещенных кислородсодержащих моно- и диалетиленовых соединений на основе доступных промышленных продуктов - фторированных спиртов-теломеров, полученных из них фторированных альдегидов, ингаляционного анестетика 2-бromo-1,1,1-трифторо-2-хлорэтана.

Изучена реакция фторированных спиртов-теломеров с хлористым или бромистым пропаргилом с целью разработки на ее основе препаративного способа получения соответствующих длинноцепочечных пропаргиловых эфиров:

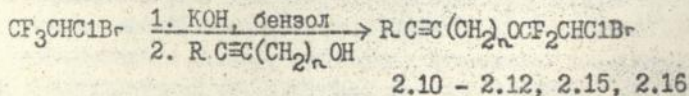


$$n = 2(2.1), 6(2.2), 8(2.3), 10(2.4)$$

Этим методом получен полифторозамещенный эфир 2.5 содержащий аетиленовую связь :



Разработан метод синтеза пропаргиловых эфиров с фармакофорной группой. Они были получены при взаимодействии аетиленовых спиртов 2-пентин-1-ола (2.6), 3-фенил-2-пропин-1-ола (2.7), 5-(1,1,7-тригидрододекафторогептокси)-3-пентин-1-ола (2.8), пропаргилового спирта (2.13), 4-пентин-1-ола (2.14) с фторотаном :



$$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n = 1(2.10),$$

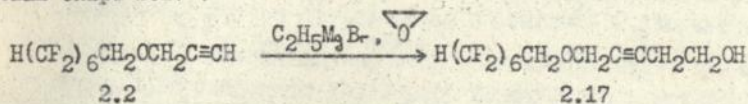
$$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, n = 1(2.11), \quad \text{R} = \text{H}, n = 1(2.15),$$

$$\text{R} = \text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCH}_2, \quad \text{R} = \text{H}, n = 3(2.16)$$

$$n = 2(2.12),$$

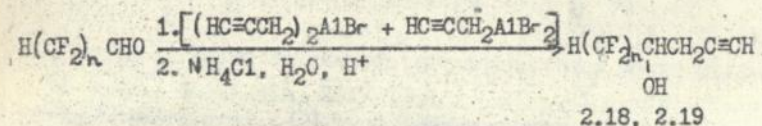
Реакции проводили в двухфазной системе вода-бензол в присутствии межфазного переносчика технического хлорида бензилтриметиламмония или в другом варианте - бензол, пылеобразный гидроксид калия, в присутствии дибензо-18-краун-6-эфира.

Из магниевого производного эфира 2.2 и оксирана получен асетиленовый спирт 2.17 :



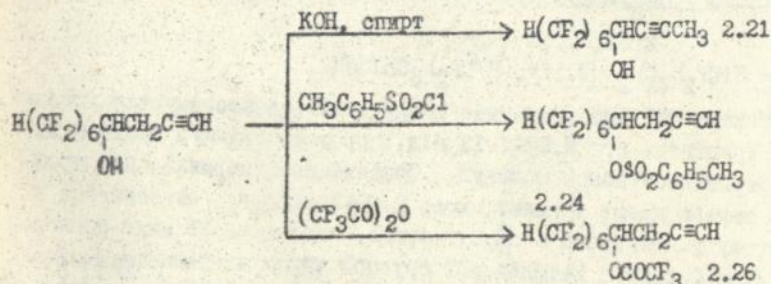
Приведенный метод позволяет перейти к получению фторированных асетиленовых спиртов на основе синтезированных эфиров.

С целью получения фторсодержащих диасетиленовых соединений из доступного фторорганического сырья синтезированы вторичные асетиленовые спирты :



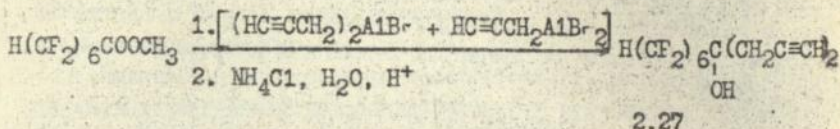
$n = 4(2.18), 6(2.19)$

В основу синтеза положено взаимодействие 5-моногидрооктафторопентанала или 7-моногидродекафторогептанала с асетиленовым металлоорганическим соединением - пропаргилалюминийсесквибромидом. Предполагалось использовать эти спирты в качестве модельных соединений для замены гидроксильной группы, входящей в состав фторсодержащего асетиленового мономера, на атомы галогенов и другие группы.

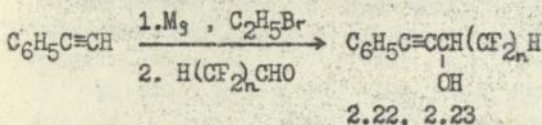


Фторированный третичный диасетиленовый спирт 2.27 получен из ме-

тилового эфира моногидроперфторогептановой кислоты тем же методом :

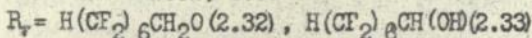
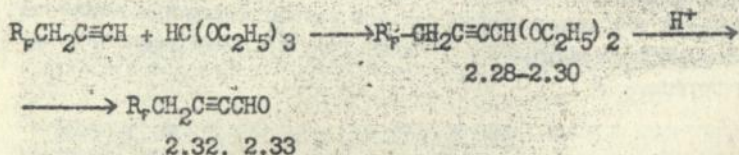


Нагреванием эквимолярных количеств фенилацетилен и фторированных альдегидов с последующей обработкой смеси получены фторированные спирты 2.22 и 2.23. Использование фенилмагнийбромида в этой реакции позволило увеличить выход продуктов до 65-70%.



$$n = 4(2.22), 6(2.23)$$

Третьим типом синтезированных соединений являются фторированные ацетиленовые диангетали и альдегиды. Диангетали 2.28-2.30 получены на основе моноацетиленов 2.1, 2.2, 2.15 и 2.19 и триэтилортоформиата. В препаративном отношении данный метод получения диангеталей отличает простота исполнения и высокий выход продуктов до 86%. Альдегиды были получены из диангеталей после снятия алкоксильной защиты в кислой среде :



Спектры ПМР вышеописанных соединений характеризуются триплетом триплетов при 5.97-7.13 м.д., соответствующим протону на фторированном конце молекулы. Соединения с терминальной тройной связью имеют триплет около 2.08-2.84 м.д., относящийся к протону у концевого атома углерода, проявляющего спин-спиновое взаимодействие с метиленовой группой через ацетиленовую связь. Соединения 2.18 и 2.19, 2.20-2.23 содержат в молекуле хиральный центр, поэтому протоны соседней метиленовой группы проявляют диастереотопность в виде АВ-системы около 2.4-3.0 м.д. Протоны гидроксильных групп проявляются в виде дублетов при 6.55 м.д. На рисунке 1 приведен спектр ПМР соединения 2,19(в

ДМСО) (а), а также тот же спектр с подавлением спин-спинового взаимодействия с метиленовой группой (б) и с гидроксигруппой (в). Сопоставление этих спектров показывает, что протон гидроксигруппы проявляется в виде дублета при 6.55 м.д., который при подавлении его спин-спинового взаимодействия с протоном соседней метиленовой группы превращается в синглет. Отношение всех остальных сигналов спектров ПМР для соединений 2.28-2.33 приведено в таблице 1.

Рисунок 1. Спектр ПМР (в ДМСО, d-6) соединения 2.19.

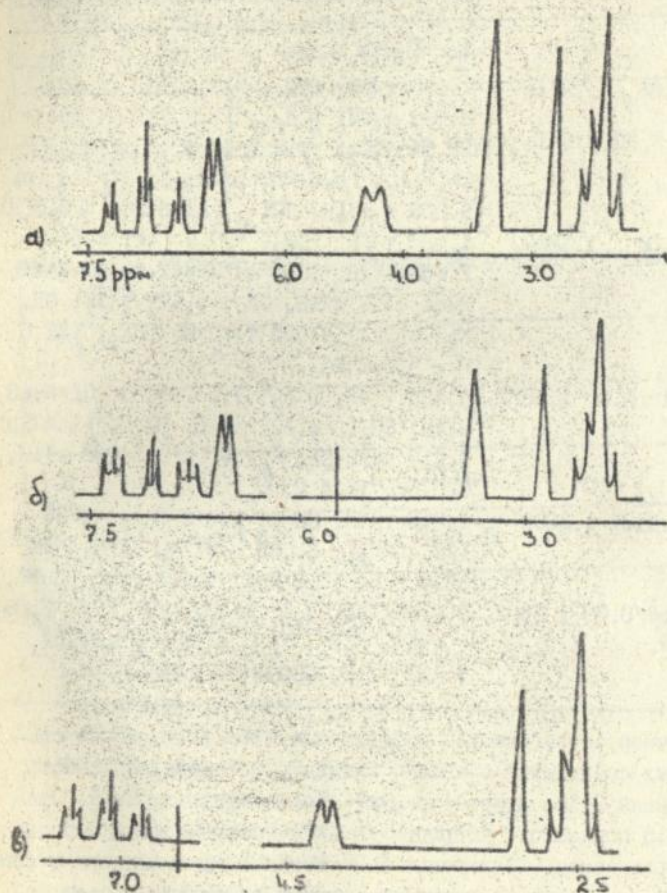


Таблица 1. Физико-химические и спектральные данные соединений
2.28 - 2.33.

№	Т. кип. °С/мм рт.ст.	μ_D^{20}	^1H ПМР ($\text{CDCl}_2/\text{ГМДС}$), δ (м.д.)
2.28	55-58/0.09	1.3548	1.143т (6H, 2CH ₃ , 17.0Гп), 3.478-3.489 кв (4H, 2CH ₂ , 7.0 Гп), 3.849 т.т (2H, CH ₂ O, 3) 13.3 Гп, 4) 1.8 Гп), 5.163 с (2H, OCH ₂), 5.911 т.т (1H, HCF ₂ , 2) 53.6 Гп, 3) 5.2 Гп).
2.29	110/0.06	1.3741	1.135 т (6H, 2CH ₃ , 3) 7.2 Гп), 3.452-3.680 м (4H, 2CH ₂ , 3) 7.2 Гп), 3.984 т 2H, (CH ₂ CF ₂ , 3) 14 Гп), 4.310 д (2H, CH ₂ -C≡, 5) 1.4 Гп), 5.223 т (1H, CH, 5) 1.4 Гп), 6.068 т.т (1H, HCF ₂ , 2) 51.8 Гп, 3) 5.3Гп).
2.30	136/0.04	1.3860	1.133 т (6H, 2CH ₃ , 3) 7.0 Гп), 2.648-2.680 м (2H, CH ₂ C≡), 3.445-3.685 м (4H, 2CH ₂), 4.3 м (1H, CH), 5.177 т (1H, CH, 5) 1.6 Гп), 6.065 т.т (1H, HCF ₂ , 2) 51.8 Гп, 3) 5.2 Гп).
2.31	112-115/0.08	1.4562	1.138 т (6H, 2CH ₃ , 3) 7.0 Гп), 3.452-3.68 м (4H, CH ₂), 4.626 д (2H, CH ₂ O, 5) 1.4 Гп), 5.218 т (1H, CH, 5) 1.4 Гп), 5.766 т (1H, CHClBr, 2) 5.4 Гп).
2.32	79-80/0.04	1.3690	4.219 т (2H, CH ₂ O, 3) 14.6 Гп), 4.639 с (2H, OCH ₂), 6.063 т.т (1H, HCF ₂ , 2) 51.8 Гп, 3) 5.2 Гп), 9.224 с (1H, CHO).
2.33	103-106/0.06	1.3802	2.875 м (2H, CH ₂), 4.402 м (1H, CH), 6.06 т.т (1H, HCF ₂ , 2) 51.8 Гп, 3) 5.2 Гп), 9.112 т (1H, CHO, 5) 0.8 Гп).

Первичное биологическое и фармакологическое изучение синтезированных соединений показало антидиуретическую активность для соединения 2.10, диуретическую - для соединения 2.16. Соединение 2.15 показало бактерицидную активность на фитопатогенных микроорганизмах. Соединение 2.24 показало фунгицидную и бактерицидную активность, а также тормозящее действие на рост мшечелля и спор (табл. 2, 3).

Таблица 2. Фунгицидное действие соединений 2.24 и 3.14 в опытах *in vitro*.

Соединение	Торможение роста, ^x % к контролю					
	XX мицелия					спор
	1	2	3	4	5	2
2.24	68.0	100.0	77.5	72.7	60.0	90.0
3.14	55.0	100.0	87.0	60.0	58.5	95.0

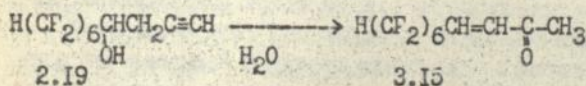
Таблица 3. Бактерицидное действие соединений 2.24 и 3.14 в опытах *in vitro*.

Соединение	Концентрация, вызывающая гибель тест-микробов, γ / мл.		
	6	7	8
2.24	1000.0	1000.0	1000.0
3.14	1000.0	1000.0	1000.0
ТМТД	1000.0	1000.0	1000.0

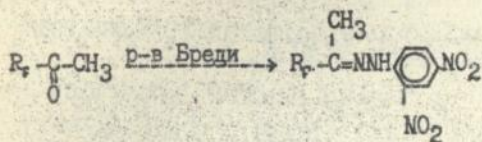
^x при концентрации 0.001 %

- ^{XX}
- 1.-*Fusarium oxysporum*.
 - 2.-*Bettrytis cinerea*
 - 3.-*Alteruaria tennis*
 - 4.-*Melminthosporium sativum*
 - 5.-*Xanthomas malvacearum*
 - 6.-*Psenolomanas cerasi*
 - 7.-*Ervinia phytophthora*
 - 8.-*Aspergillus niger*.
- ТМТД ~ 100.0 (в табл.2)

$R_f = \text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}$ (3.12), $\text{HNCIB-}\text{CF}_2\text{O}$ (3.13), $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}(\text{OH})$ (3.14)
 Алкин 2.19 в концентрированной серной кислоте, после обработки
 водой превращается в ненасыщенный кетон 3.15 :

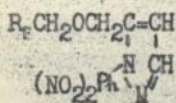


Строение полученных карбонильных соединений 2.32, 3.12-3.15 на-
 ряду со спектральными данными и элементарным анализом подтвержде-
 но превращением их в 2,4-динитрофенилгидразоны 3.17-3.21 реак-
 цией с реактивом Бреди :

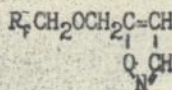


$R_f = \text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCH}_2$ (3.17), $R_f = \text{HNCIB-}\text{CF}_2\text{OCH}_2$ (3.18),
 $R_f = \text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ (3.19), $R_f = \text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}$ (3.21)

Подтверждением строения синтезированного ацетиленового аль-
 дегида 2.32 является получение его гетероциклических производных
 с реактивом Бреди - 3.20 и с гидросиламином - 3.22 :

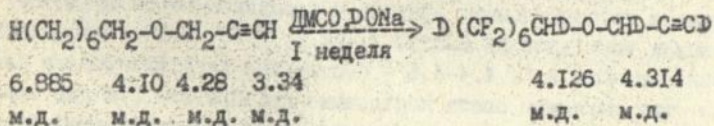


3.20

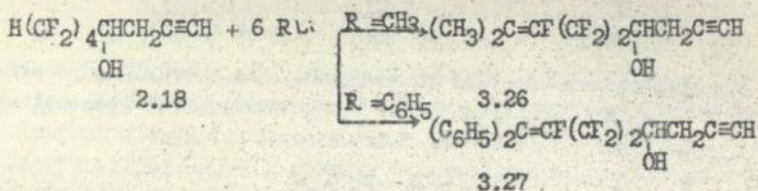
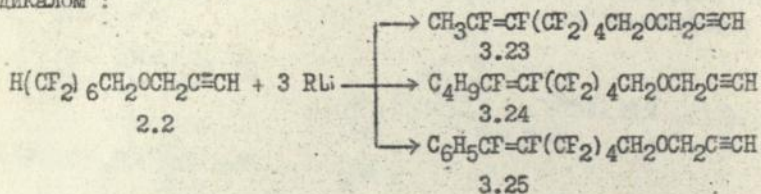


3.22

Раздел 3.5. Для определения степени лабильности атомов во-
 дорода в молекулах синтезированных соединений использован метод
 введения дейтерированной сетки в молекулу. Данные ПМР-спектров,
 в частности, сопоставление интегральной интенсивности проявляю-
 щихся сигналов, позволили предположить, что наиболее подвижными
 в молекуле, например, пропаргилового эфира является концевой тер-
 минальный протон и протон во фторированном радикале:



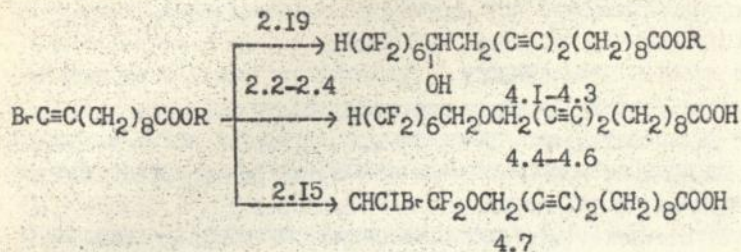
Предварительные опыты по дейтерообмену позволили предположить возможные реакции полифторированных алкинов по фторозамещенному радикалу. Взаимодействием полифторированных моноацетиленов с литийорганическими производными (метиллитием, бутиллитием, фениллитием) синтезированы ранее не известные типы соединений, содержащие фторозамещенную этиленовую группу и терминальную ацетиленовую связь одновременно. Оказалось, что при соответствующем выборе соотношения реагентов и условий проведения реакции возможно получение продуктов с преобразованным фторированным радикалом:



Спектры ПМР соединений 3.23–3.27 характеризуются триплетом около 2.08–2.84 м.д., относящимся к протону у концевого атома углерода. Сигнал в виде триплета триплетов при 5.97–7.13 м.д., относящийся к протону на фторированном конце молекулы, отсутствует. Фенилпроизводные 3.25, 3.27 имеют в спектре сигнал в виде мультиплета около 7.490–7.700 м.д., соответствующий протонам ароматического кольца.

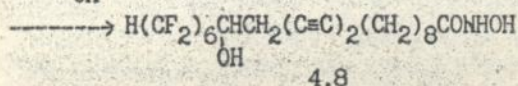
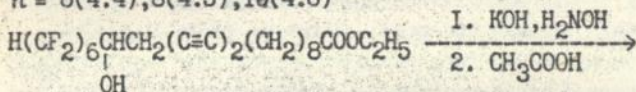
Глава 4 посвящена синтезу и свойствам полифторозамещенных ди-ацетиленовых кислот. Целью работы было выяснить способность таких кислот к реакции полимеризации под действием света и изучить их биологические свойства. Для получения кислот использована реакция конденсации Кадио-Ходкевича между α-ацетиленовыми спиртами и пропаргиловыми эфирами и бромундециновой кислотой. В реакциях использованы алкины 2.2–2.4, 2.15, 2.19. Полученные диеновые кислоты 4.1, 4.4–4.6 – бесцветные кристаллические вещества – под влиянием света постепенно приобретают розовую окраску, по-видимому, в результате твердофазной топохимической поли-

меризации. В результате полимеризации бесцветного мономера появляется окраска, интенсивность которой зависит от длины цепей, их конформации, природы мономера и для некоторых полимеров обратимо меняется от температуры. Из этилового эфира синтезированной кислоты получена диацетиленовая гидроксамовая кислота 4.8 :



R = H(4.1), CH₃(4.2), C₂H₅(4.3)

n = 6(4.4), 8(4.5), 10(4.6)



Как известно, во многих растениях обнаружены моно-, ди- и полииновые соединения, выполняющие роль ферментов. Диацетиленовые соединения этого ряда представлены карбоновыми кислотами. Полученные дииновые кислоты во многом напоминают по строению природные. Исследование биологических свойств показало, что кислоты 4.1 и 4.8 обладают ярко выраженной антилипоксигиназной активностью. Синтезированные кислоты исследованы в реакции с модельными ферментами 5-ЛО из клубней картофеля и 15-ЛО из соевых бобов. Работы выполнены сотрудниками Института биоорганической химии АН Украины. В лаборатории биологических испытаний химических соединений ИОХ АН Украины проведен первичный лабораторный скрининг синтезированных соединений. Установлено, что

соединения малотоксичны, LD_{50} для белых мышей при внутримышечном пути введения более 500 мг/кг. Соединение 3.14 показало фунгицидную и бактерицидную активность при воздействии на фитопатогенные микроорганизмы, а также оказывало тормозящее действие на рост мицелия и спор. Первичное фармакологическое изучение показало диуретическую и анальгетическую активность для кислоты 4.1.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция фторированных спиртов-теломеров ($n = 4, 6, 8, 10$) с хлористым или бромистым пропаргилом с целью разработки на ее основе препаративного метода получения длинноцепочечных пропаргиловых эфиров.
2. Получены 3-(1,1,7-тригидрододекафторогефтокси)-1-пропин и его аналоги. На их основе синтезированы разнообразные фторозамещенные апетиленовые соединения: спирты, дишпетады, альдегиды, нитрилы, 1,2,3-триазолы, диеновые эфиры и диолы.
3. Модифицирован метод синтеза полифторозамещенных апетиленовых эфиров с фармакофорной группой на основе доступного ингаляционного анестетика 2-бromo-1,1,1-трифторо-2-хлорэтана. Предложено два варианта проведения реакции в условиях межфазного катализа. Отмечена препаративная значимость метода, поскольку данная реакция может быть перенесена на апетиленовые спирты с терминальной тройной связью.
4. С помощью доступных исходных веществ - фторированных альдегидов, получаемых из промышленных спиртов-теломеров, и апетиленового металлоорганического соединения - пропаргилалкминийсесквибромид синтезирован фторозамещенный моноапетиленовый спирт с терминальной тройной связью 1,3,3,4,10-пентагидрододекафторо-1-депин-4-ол. Разработан метод синтеза спиртов этого ряда.
5. На основании данных ПМР-спектров показано, что в синтезированных фторосодержащих алкинах с гидроксильной группой, содержащих в молекуле хиральный центр, протоны соседней метиленовой группы проявляют диастереотопность в виде АВ-системы.
6. С помощью дейтерированной метки и на основании ПМР-спектров показано, что дейтерирование во всех случаях имеет место у концевого атома углерода при терминальной тройной связи, а также при определенных условиях - у дифторометиленовой груп-

ты полифторозамещенного радикала ($\text{H}(\text{CF}_2)_n$).

7. Взаимодействием с литийорганическими производными синтезированы не известные ранее типы соединений, содержащие в молекуле фторозамещенную этиленовую связь и терминальную ацетиленовую группу одновременно.
Взаимодействие полифторозамещенных алкинов с метиллитием, бутиллитием и фениллитием сопровождается элиминированием одной или нескольких молекул фтористого водорода в зависимости от молярного соотношения исходных и образованием молекул с модифицированным фторированным радикалом.
8. На основе трех типов фторозамещенных моноацетиленовых соединений конденсацией Кадио-Ходкевича получены диацетиленовые карбоновые и гидроксамовая кислоты, а также их производные. Отмечена способность фторозамещенных диацетиленовых кислот полимеризоваться под действием света.
9. Светочувствительной сокристаллизацией с феназином получен соответствующий комплекс полифторозамещенной диацетиленовой кислоты.
10. Исследована биологическая активность синтезированных соединений. Установлено, что некоторые из диацетиленовых кислот являются эффективными ингибиторами 5- и 15-липоскиназы, а также проявляют фунгицидную и бактерицидную активность на уровне эталона ТМД при воздействии на фитопатогенные микроорганизмы. Некоторые из соединений оказывают тормозящее действие на рост мицелия и спор.
11. Первичное фармакологическое изучение соединений показало антидиуретическую, диуретическую и анальгетическую активность для некоторых моноацетиленовых и диацетиленовых продуктов.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих статьях и тезисах :

1. Радченко О.А., Прошаклова Е.В., Ильченко А.Я. Полифторозамещенные алкины и алкадиеновые карбоновые кислоты. // Докл. АН УССР. Сер "Б". - 1989. - №4. С. 44-47.
2. Радченко О.А., Прошаклова Е.В., Ильченко А.Я., Котлинская А.Н. Полифторозамещенные моноацетиленовые и диацетиленовые соеди-

- нения. // Журн. орг. хим. - 1989. - Т. 25. - Вып. 7. - С. 1680-1681.
3. Прошакова Е.В., Радченко О.А., Ильченко А.Я. Синтез полифторо-содержащих алкинов и алкадиновых кислот. Тезисы докл. 2-й Конференции молодых ученых-химиков. Донецк. - 1990. - С. 162-163.
4. Радченко О.А., Ильченко А.Я., Прошакова Е.В. Полифторозамещенные алкины и алкадиновые кислоты. Тезисы докл. 6-й Всесоюзной конференции по химии фтора. Новосибирск. - 1990. - С. 89.
5. Радченко О.А., Прошакова Е.В., Котлинская А.Н., Ильченко А.Я. Полифторозамещенные алкины и алкадиновые кислоты. II. Синтез ω -гидрополифторо-содержащих алкинов и алкадиновых кислот на их основе. // Журн. орг. хим. - 1991. - Вып. 7. - Т. 27. - С. 1463-1473.
6. Радченко О.А., Прошакова Е.В., Ильченко А.Я. Полифторозамещенные алкины и алкадиновые кислоты. III. 2-Бromo-1,1-дифторо-2-хлорэтилирование ацетиленовых кислот. // Журн. орг. хим. - 1991. - Вып. 10. - Т. 27. - С. 2231-2232.
7. Прошакова Е.В., Радченко О.А., Ильченко А.Я. Полифторозамещенные алкины и алкадиновые кислоты. III. Замещенные пропаргиловые эфиры и их реакции. // Журн. орг. хим. - 1991. - (в печати).
8. Радченко О.А., Прошакова Е.В., Ильченко А.Я. Новые реакции фторотана в условиях межфазного катализа. // Тезисы докл. XVI Укр. конференции по орг. химии. Тернополь. - 1992. - С. 63.
9. Радченко О.А., Прошакова Е.В., Ильченко А.Я. Химия 3-(1,1,7-тригидрододекафторогептоксид)-пропина. // Тезисы докл. XVI Укр. конференции по орг. химии. Тернополь. - 1992. - С. 41.

Подписано к печати 25.II.92. Формат 60x84 1/16. Бумага офсет.
Офсетная печать. Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Зак. 1810к.

ППП корпорации УкрНТИ, 252171, Киев-171, ул. Горького, 180.

468710

AB 26.088

AB 26.088

4472 174

1977, 5.21

1977, 5.21

1977, 5.21

1977, 5.21

1977, 5.21

1977, 5.21

1977, 5.21