

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

Гарляускайте Ромуте Юстиасовна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ
СО СВЕРХСИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ АТОМЫ СЕРЫ, СЕЛЕНА.

02.00.03 - Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Киев 1993



00814184 (Q)

№ 27.397

Робота виконана в Інституті органічної хімії
Академії Наук України

Научний керівник:

доктор хімічних наук, професор Ягупольський Л.М.

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук Шермолович Ю.Г. (ІОХ АН України)

кандидат хімічних наук, доцент Лялин В.В. (Одеський полі-
технічний інститут)

Ведущая організація: Київський університет ім. Т.Г. Шевченка

Захита состоится "17" ІЮНЯ 1933г. в "14" часов на
заседании Специализированного ученого Совета Д.016.05.01 при
Институте органической химии АН Украины (253660, Киев-94,
ул. Мурманская, 5).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
органической химии АН Украины.

Автореферат разослан "12" МДЯ 1933г.

Ученый секретарь

Специализированного ученого Совета.
доктор хімічних наук, професор

А.Я.Ильченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Синтез и исследование свойств ароматических и гетероциклических соединений с фторсодержащими электроноакцепторными заместителями является одной из фундаментальных задач фторорганической химии. Введение таких группировок в молекулы органических соединений придает им новые необычные свойства. Наиболее сильное электроноакцепторное влияние оказывают перфторалкильные радикалы, связанные с ароматическим кольцом через атомы серы, селена в состоянии валентности (IV), (VI). Ранее был установлен принцип увеличения электроноакцепторности заместителей путем замены атомов кислорода у гетероатома на $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ группу. Это привело к созданию заместителей со значениями σ_p -констант Гамметта 1.3-1.4.

Вместе с тем широкое развитие химии органических соединений с $\text{S}=\text{N}$ связью обусловлено ее необычной природой. Возможность атома серы находиться в различных валентных и координационных состояниях, зависимость химических свойств от характера заместителей у атомов серы и азота позволяет получать различные типы соединений с $\text{S}=\text{N}$ связью, обладающие специфическими свойствами, не характерными для их кислородных аналогов. Наличие электроноакцепторных заместителей у атомов серы и азота, как правило, повышает реакционную способность соединений с $\text{S}=\text{N}$ связью, что делает их интересными в качестве новых реагентов органического синтеза.

Цель настоящего исследования состояла в разработке методов синтеза и исследовании свойств азааналогов сульфоксидов, селеноксидов, производных арилсульфиновых и арилсульфокислот, в которых один и оба атома кислорода замещены на $=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ группу, для создания новых сильных электроноакцепторных заместителей в ароматических соединениях.

Научная новизна и практическая ценность работы. Разработан новый, удобный метод синтеза азааналогов арилперфторалкилсульфоксидов. Синтезированы азааналоги арилтрифторметилселеноксидов и определена электронная природа неизвестного ранее заместителя $-\text{S}_2(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$, значение σ_p -константы которого достигает 1.40, что соответствует электронному влиянию наиболее сильного из известных электроноакцепторных заместителей $-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$.

Осуществлен синтез дифенилсульфодимида, содержащего группы $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ у обоих атомов азота, и методом ЯМР ^{13}C показано, что замена второго атома кислорода в сульфоксимидах на $-\text{NSO}_2\text{CF}_3$ группы приводит к дальнейшему увеличению электроноакцепторности заместителя.

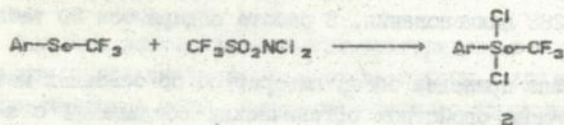
Получены азааналоги арилсульфохлоридов, в которых один и оба атома кислорода замещены на $-\text{NSO}_2\text{R}_f$ группу. Арилсульфодимидаилхлориды являются новым, ранее неизвестным типом соединений. Показана необычная реакционная способность этих соединений по отношению к С-, N-нуклеофилам и F-аниону; методом циклической вольтамперометрии определены их потенциалы восстановления, подтверждающие высокую окислительную способность сульфоксимидаил- и сульфодимидаилхлоридов, содержащих электроноакцепторные группы у атомов азота.

Разработаны методы синтеза арилсульфоксимидаилхлоридов и неизвестных ранее арилсульфодимидаилхлоридов, которые в отличие от соответствующих хлоридов, вступают в обычные реакции нуклеофильного замещения, что позволило получить N-(трифторметилсульфонил)замещенные азааналоги арилсульфамидов и арилтрифторметилсульфона.

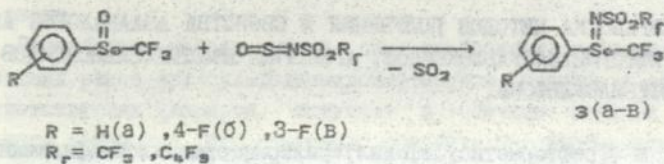
Определена электронная природа новых электроноакцепторных заместителей. Группировки $-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}$ и $-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$ имеют рекордные для органических заместителей величины σ_p -констант (1.70 и 1.78 соответственно).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XVII Всесоюзной конференции по химии сераорганических соединений (г.Тбилиси, 1989г.), VI Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений (г.Новосибирск, 1990г.), XXVII конференции молодых ученых ИОХ АН Украины (г.Киев, 1991г.), I Советско-Британском симпозиуме по химии фторорганических соединений (г.Новосибирск, 1991г.), XI Всесоюзном симпозиуме по химии органических соединений селена и теллура (г.Ростов-на-Дону, 1991г.), I Украинско-Немецком симпозиуме по химии фтора (г.Одесса, 1992г.), XVI Украинской конференции по органической химии (г.Тернополь, 1992г.), X Европейском симпозиуме по химии фтора (г.Падуя, Италия, 1992г.).

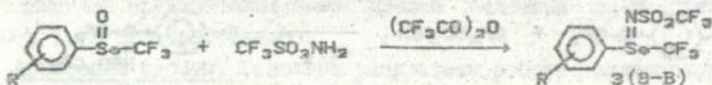
выступает в роли хлорирующего агента и количественно образуются соединения (2), реакция окислительного иминирования не происходит.



Нами разработано два метода синтеза арилтрифторметилселенилиминов. Первый заключается во взаимодействии арилтрифторметилселеноксидов с иминопроизводными двуокиси серы и приводит к образованию соединений (3) с выходами близкими к количественным.



Второй, более удобный метод, — конденсация арилтрифторметилселеноксидов с амидом трифторметансульфокислоты в трифторуксусном ангидриде.



Полученные селенилимины (3а-в) — бесцветные кристаллические соединения, легко гидролизуются влагой воздуха до соответствующих селеноксидов и перфторалкилсульфамидов.

Арилтрифторметилселенилимины (3а-в) были исследованы методом спектроскопии ЯМР ¹⁹F и по значениям химических сдвигов атома фтора в мета- и пара- положениях ароматического кольца рассчитаны σ-константы Гамметта-Тайта для заместителя -Se(=NSO₂CF₃)CF₃:

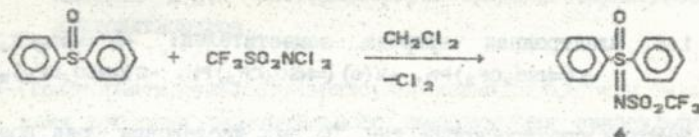
$$\sigma_I = 1.24 \quad ; \quad \sigma_R = 0.16 \quad ; \quad \sigma_P = 1.40$$

Таким образом, сконструирован новый электроноакцепторный заместитель с четырехвалентным атомом селена по своему влиянию превосходящий заместитель -SeO₂CF₃ (Δσ_P=0.19), и равный (по значению σ_P) заместителю с шестивалентным атомом серы: -S(O)(=NSO₂CF₃)CF₃.

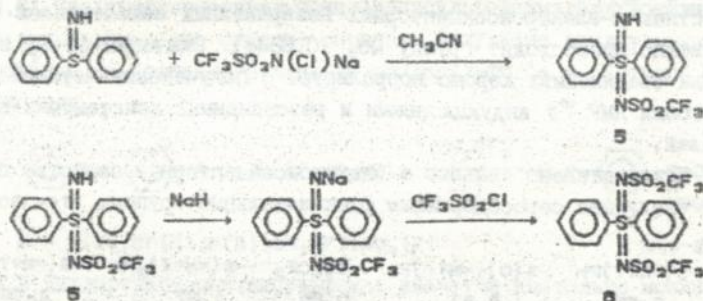
1.3. N-(Трифторметилсульфонил)замещенные азааналоги дифенилсульфона.

Получить азааналоги арилтрифторметилсульфона, в котором оба атома кислорода у атома серы замещены на $=NSO_2R_f$ группу не удалось, поэтому представляло интерес выяснить, как повлияет на электроноакцепторные свойства заместителя замена второго атома кислорода у центрального атома серы. С этой целью нами был разработан метод синтеза азааналогов дифенилсульфона, в котором один и оба атома кислорода замещены на $=NSO_2CF_3$ группу.

N-(Трифторметилсульфонил)дифенилимидоилсульфон (4) получен реакцией окислительного иминирования дифенилсульфоксида N,N-дихлортрифторметансульфамидом в растворе метиленхлорида.



N,N-Бис(трифторметилсульфонил)дифенилдиимидоилсульфон (6) синтезирован в две стадии: первая - окислительное иминирование дифенилсульфидилимина, с образованием соединения (5) и вторая - сульфонирование атома азота трифторметансульфохлоридом.



Азааналоги дифенилсульфона (4,6) - устойчивые бесцветные кристаллические вещества, растворимые в обычных органических

растворителях. При исследовании этих соединений методом спектроскопии ЯМР ^{13}C были получены следующие значения химических сдвигов δ ^{13}C в пара-положении ароматического кольца относительно заместителя (R):

R= PhSO ₂	PhS(O) (=NSO ₂ CF ₃)	PhS(=NSO ₂ CF ₃) ₂
δ = 134.14 М.Д.	135.94 М.Д.	137.70 М.Д.
$\Delta\delta$ =	1.8 М.Д.	1.76 М.Д.

[в растворе (CD₃)₂CO относительно TMC]

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в ряду заместителей -SO₂R, -S(O) (=NSO₂CF₃)R и -S(=NSO₂CF₃)₂R наблюдается увеличение электроноакцепторного влияния, величина которого аддитивна при переходе от группировки -SO₂R к -S(O) (=NSO₂CF₃)R и от последней к -S(=NSO₂CF₃)₂R ($\Delta\delta$).

1.4 Электронная природа заместителей: -S(=NSO₂CF₃)CF₃, -S(=NSO₂CF₃)Ph, -S(O) (=NSO₂CF₃)Ph, -S(=NSO₂CF₃)₂Ph

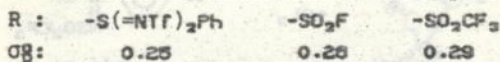
Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C был исследован ряд соединений, содержащих новые электроноакцепторные заместители и на основании квантово-химических методов определены их структурные константы, характеризующие резонансное и индуктивное влияние серосодержащих заместителей на ароматический фрагмент. Установлено, что группы: SO₂CF₃ (0.045e), S(=NSO₂CF₃)₂C₆H₅ (0.042) и S(=NSO₂CF₃)CF₃ (0.041e) являются одними из наиболее сильных из известных π -электроноакцепторных незаряженных заместителей и существенно превосходят группу NO₂ (0.033e). Значения $\Delta\delta$ C_p в изученных соединениях хорошо коррелирует с полученными методом спектроскопии ЯМР ^{19}F индукционными и резонансными константами заместителей.

Исключительно сильные σ -электроноакцепторные свойства проявляют следующие серосодержащие функциональные группы: (тг= SO₂CF₃)

R : -S(=Nтг)Ph	-S(O)(=Nтг)Ph	-SO ₂ CF ₃	-S(=Nтг) ₂ Ph	-S(=Nтг)CF ₃
σ_I : 0.87	0.87	0.95	1.07	1.09

Для сравнения у группы NO₂ константа σ_I при используемой методике расчета равна 0.58.

Наиболее эффективными π -акцепторами являются заместители :

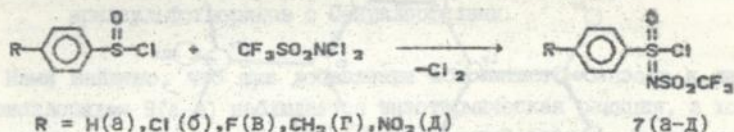


Электроноакцепторный характер влияния серосодержащих заместителей на π -системы связан с проявлением эффекта $3d, \pi$ -сопряжения либо с локальной π -поляризацией ароматического фрагмента вследствие высокой электроотрицательности заместителей R.

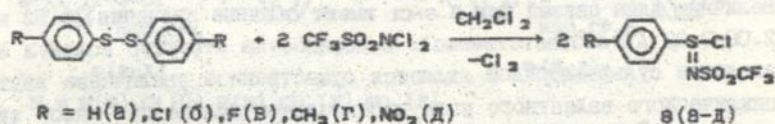
2. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЗААНАЛОГОВ АРИЛСУЛЬФОХЛОРИДОВ.

2.1. Методы синтеза N-(трифторметилсульфонил)арилсульфоксимидоил- и N,N'-бис(трифторметилсульфонил)арилсульфодимидоилхлоридов.

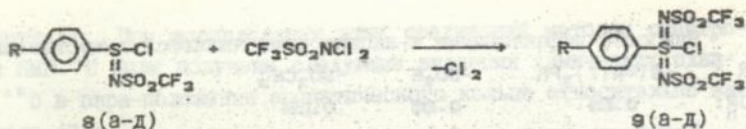
N-(Трифторметилсульфонил)арилсульфоксимидоилхлориды были получены нами реакцией окислительного иминирования арилсульфинилхлоридов N,N-дихлортрифторметансульфамидом.



N,N'-Бис(трифторметилсульфонил)арилсульфодимидоилхлориды были синтезированы в две стадии: первая - получение арилсульфинимидоилхлоридов из соответствующих диарилдисульфидов в растворе метилхлорида.



N,N-Дихлортрифторметансульфамид является настолько мощным агентом окислительного иминирования, что вступает в реакцию с соединениями 3(а-д), не характерную для его нефторированных аналогов. Реакция проходит в мягких условиях, при комнатной температуре с количественным выходом.



Полученные азааналоги арилсульфохлоридов 7(a-г) и 9(a-г) представляют собой желтые масла (при комнатной температуре), легко гидролизующиеся влагой воздуха; в атмосфере аргона при $t=0^\circ\text{C}$ могут храниться длительное время. Соединения 7(д) и 9(д) - бледно-желтые кристаллы.

Строение соединений 7(д) (рис.1) и 9(д) (рис.2) было доказано методами ЯКР ^{35}Cl * и рентгено-структурного анализа **.

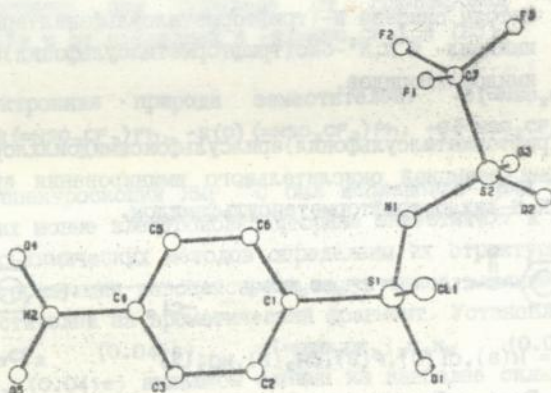
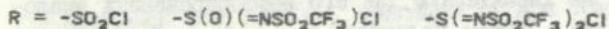


рис.1

Величины длин связей S-N и S-Cl имеют обычные значения (1.52 и 2.00-2.02 Å соответственно). Особенностью структур молекул азааналогов сульфохлоридов является существенное увеличение внутрциклического валентного угла в бензольном кольце при ипсо-атоме углерода, связанного с серосодержащим заместителем R, в сравнении с идеальным значением 120° , что свидетельствует о значительном увеличении электроакцепторности заместителей в следующем ряду:



$\alpha = 121.4$

122.9

125.9

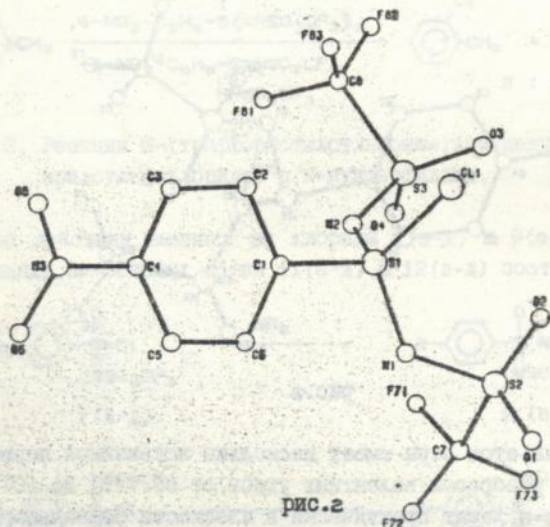
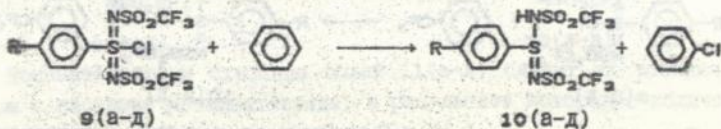


рис. 2

2.2. Реакции N-(трифторметилсульфонил)замещенных азааналогов арилсульфохлоридов с C-нуклеофилами.

Нами найдено, что при добавлении абсолютного бензола к диимидоилхлоридам 9(а-д) наблюдается экзотермическая реакция, в ходе которой выпадает бесцветный кристаллический осадок. Анализ маточного бензольного раствора методом газо-жидкостной хроматографии показал наличие хлорбензола.



R = H(а), Cl(б), F(в), CH₃(г), NO₂(д)

Таким образом, при действии бензола на соединения 9(а-д) происходит окислительно-восстановительная реакция, в которой диимидоилхлориды проявляют себя как мощные хлорирующие агенты. Реакция протекает при комнатной температуре за 5-10 минут с количественным выходом. Строение соединений 10(а-д) доказано методом рентгено-структурного анализа** (рис.3).

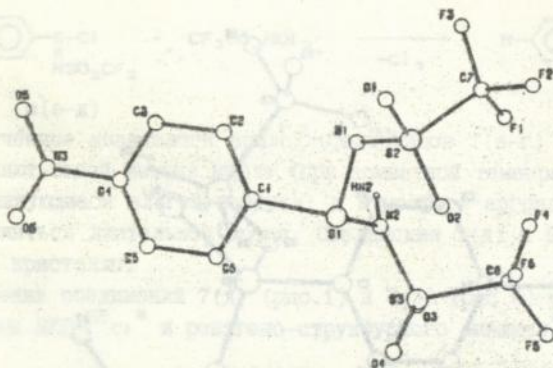
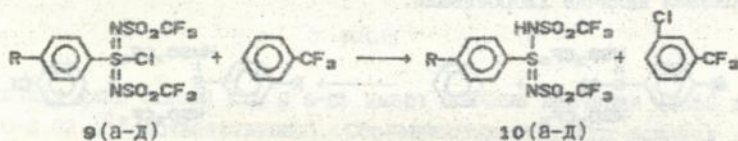


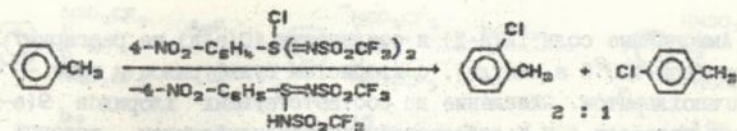
рис.3

Центральный атом серы имеет несколько искаженное пирамидальное строение с разбросом валентных углов от 98.7(1) до 107.2(1)⁰. Двойная связь S=N лежит практически в плоскости бензольного кольца. Длины связей с участием атомов серы и азота имеют обычные значения. В спектрах ЯМР ¹⁹F в растворе метилхлорида наблюдается один сигнал CF₂-группы, что свидетельствует о быстрой миграции протона между двумя эквивалентными атомами азота даже в неполярных растворителях.

Соединения 9(а-д) обладают настолько высокой окислительной способностью, что вступают в реакцию с трифторметилбензолом при комнатной температуре:

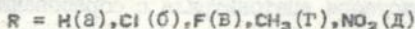
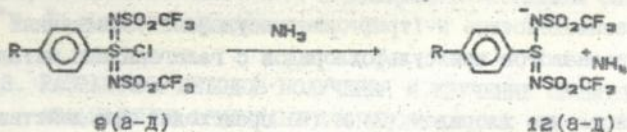
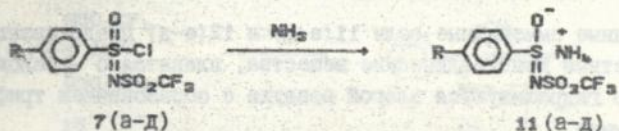


Для определения характера протекания реакции хлорирования в качестве субстрата был выбран толуол. Методом газо-жидкостной хроматографии было показано^{***} наличие продуктов хлорирования ароматического фрагмента в классическом соотношении орто- и пара-изомеров 2:1. Хлорирования метильной группы толуола не наблюдается, что свидетельствует об ионном механизме данной реакции, вероятно, протекающей через образование π-комплекса.

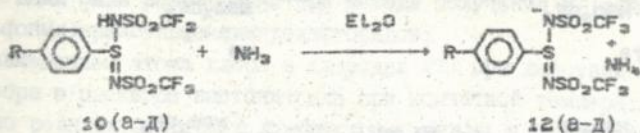


2.3. Реакции N-(трифторметилсульфонил)замещенных азеаналогов арилсульфохлоридов с N-нуклеофилами.

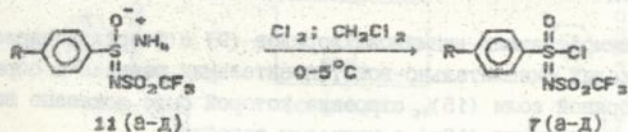
При действии аммиака на хлориды 7(а-д) и 9(а-д) происходит образование аммонийных солей 11(а-д) и 12(а-д) соответственно.



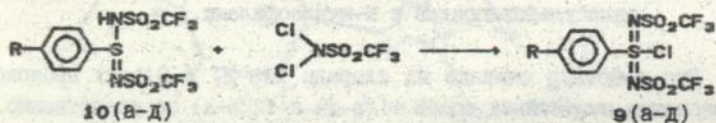
Строение аммонийной соли 12(а-д) было подтверждено реакцией соединений 10(а-д) с аммиаком в растворе безводного эфира.



Доказательством строения солей 11(а-д) служит их реакция с хлором в растворе метилхлорида, в результате которой с количественным выходом образуются хлориды 7(а-д).



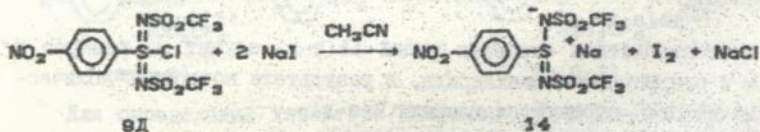
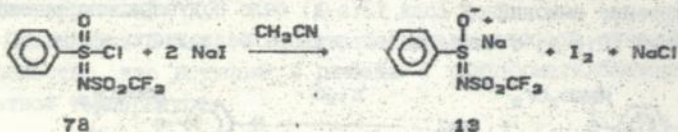
Аммонийные соли 12(а-д) и соединения 10(а-д) не реагируют с хлором (при 100°C в ампуле), с хлористым сульфурилом и трет.-бутилгипохлоритом. Окисление до соответствующих хлоридов 9(а-д) удалось провести с N,N-дихлортрифторметансульфамидом, который в данной реакции выступает как агент электрофильного хлорирования.



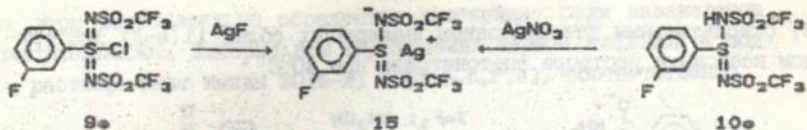
Полученные аммонийные соли 11(а-д) и 12(а-д) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавятся с разложением, медленно гидролизуются влагой воздуха с образованием трифторметансульфамада.

2.4. Взаимодействие N-(трифторметилсульфонил)замещенных азааналогов арилсульфохлоридов с галогенидами металлов.

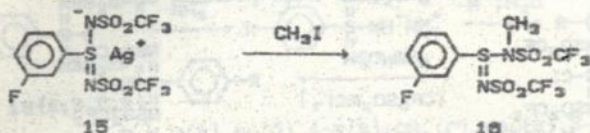
Восстановление хлоридов (7) и (9) происходит при действии иодида натрия в растворе ацетонитрила с образованием натриевых солей (13) и (14) соответственно.



При взаимодействии димидоилхлоридов (9) с фторидом серебра также происходит окислительно-восстановительная реакция с образованием серебряной соли (15), строение которой было доказано взаимодействием соединения (10е) с нитратом серебра.



Полученные натриевые (13), (14) и серебряная (15) соли - бесцветные кристаллические вещества, плавятся с разложением, гигроскопичны. Серебряная соль (15) на свету темнеет; при введении ее в реакцию с избытком иодистого метила происходит метилирование по атому азота.



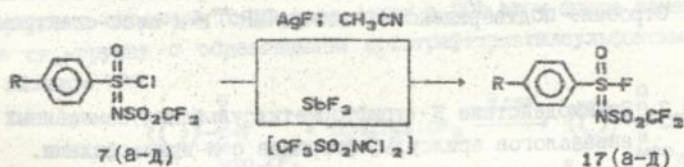
Строение соединения (16) подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{19}F , ^1H и масс-спектрометрии.

3. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЗАНАЛОГОВ АРИЛСУЛЬФОФТОРИДОВ.

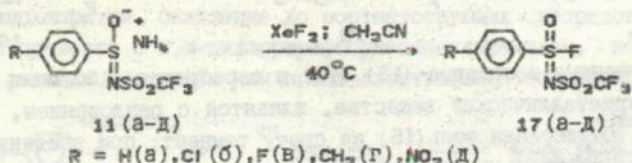
3.1. Методы получения N-(трифторметилсульфонил)замещенных азааналогов арилсульфофторидов.

Нами были разработаны три метода получения N-(трифторметилсульфонил)арилсульфоксиимидофторидов:

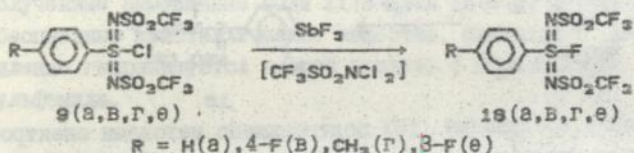
- 1) замещением атома хлора в хлоридах (7) при действии фторида серебра в растворе ацетонитрила при комнатной температуре
- 2) по реакции Сварта с трифторидом сурьмы в присутствии каталитических количеств $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCl}_2$ при $50-70^\circ\text{C}$



3) окислительным фторированием аммонийных солей 11 (а-д) дифторидом ксенона в растворе ацетонитрила при 40°C

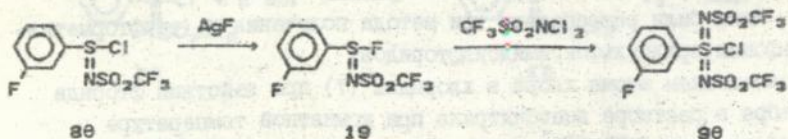


Для синтеза N,N'-бис(трифторметилсульфонил)арилсульфодимидоилдифторидов может быть использована лишь реакция Свартса.



При взаимодействии солей (12) с дифторидом ксенона образуется смесь неидентифицированных соединений, вероятно, за счет промежуточного образования неустойчивых продуктов присоединения по двойной S=N связи.

При реакции окислительного имплерования арилсульфидимидоилдифторида (19) атом фтора у центрального атома серы замещается на хлор и окисляемые фториды (18) не образуются.

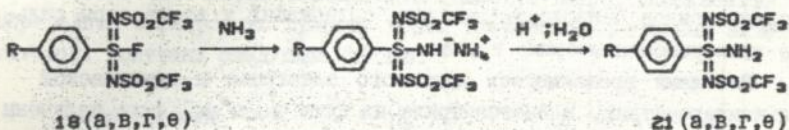
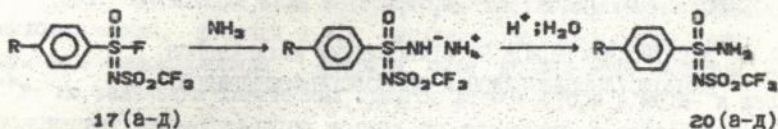


Азааналоги арилсульфодифторидов (17) и (18) - довольно подвижные жидкости, негигроскопичны, могут быть перегнаны в высоком вакууме. Строение подтверждено методами ЯМР ^{19}F и масс-спектрометрии.

3.2. Взаимодействие N-(трифторметилсульфонил)замещенных азааналогов арилсульфодифторидов с N-нуклеофилами.

Полученные нами N-(трифторметилсульфонил)замещенные азааналоги арилсульфодифторидов (17) и (18) легко реагируют с аммиаком.

При этом первоначально образуются аммонийные соли азааналогов арилсульфамидов, которые при подкислении серной кислотой в водном растворе дают амиды 20(а-д) и 21(а,в,г,е), соответственно.

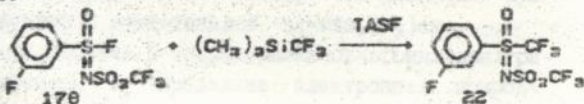


R = H(а), Cl(б), 4-F(в), CH₃(г), NO₂(д), 3-F(е)

N-(Трифторметилсульфонил)замещенные азааналоги арилсульфамидов (20) и (21) - бесцветные кристаллические соединения с четкими температурами плавления, негигроскопичны. Строение амида 20(б) доказано методом рентгено-структурного анализа^{**}. Атомы серы имеют тетраэдрическую конфигурацию связей с разбросом валентных углов от 100.19(8) до 120.55(8)⁰. Связь S=N лежит в плоскости бензольного кольца. Наличие донорной NH₂-группы у центрального атома серы приводит к перераспределению длин связей в N-S-N-фрагменте: s=n связь удлиняется, а s-n сокращается соответственно до 1.559 и 1.576 Å⁰ по сравнению с обычными значениями длин этих связей - 1.51 и 1.61 Å⁰.

3.3. Взаимодействие N-(трифторметилсульфонил)замещенных азааналогов арилсульфоксидов с C-нуклеофилами.

При взаимодействии N-(трифторметилсульфонил)арилсульфоксими-доилфторидов с системой (CH₃)₃SiCF₃/TASF в ТГФ атом фтора замещается на CF₃-группу с образованием арилтрифторметилсульфоксими-на (22) с выходом 70%.



Таким образом, нами разработан новый метод синтеза N-(трифторметилсульфонил)арилтрифторметилсульфоксиминов. В случае диимидоилфторидов (18) замещение на CF_3 -группу в аналогичных условиях не происходит, вероятно, вследствие присоединения $TASF$ по $S=N$ связи.

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗААНАЛОГОВ БЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИДОВ И БЕНЗОЛСУЛЬФОФТОРИДОВ

Исследовано**** электрохимическое восстановление хлор- и фторангидридов бензолсульфокислот, содержащих у атома серы сильные электроакцепторные группы.

Методами вращающегося дискового электрода и циклической вольтамперометрии, в ацетонитриле на фоне $Bu_4N^+BF_4^-$ были получены следующие значения потенциалов восстановления:

$\begin{array}{c} O \\ \\ Ph-S-Cl \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ Ph-S-Cl \\ \\ NSO_2CF_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} NSO_2CF_3 \\ \\ Ph-S-Cl \\ \\ NSO_2CF_3 \end{array}$
$E^{1/2}$ (В) - 1.34	- 0.23	+ 0.35

$\begin{array}{c} O \\ \\ Ph-S-F \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ Ph-S-F \\ \\ NSO_2CF_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} NSO_2CF_3 \\ \\ Ph-S-F \\ \\ NSO_2CF_3 \end{array}$
$E^{1/2}$ (В) —	- 1.44	- 0.83

Как видно из приведенных данных, замена каждого атома кислорода на $=NSO_2CF_3$ группу приводит к смещению значения $E^{1/2}$ примерно на 0.6 В в анодную область потенциалов. Особенно следует отметить, что диимидоилхлорид (9a) восстанавливается в анодной области потенциалов. Фториды (17,18) восстанавливаются значительно труднее. Такие закономерности электрохимического восстановления хорошо коррелируются с реакционной способностью данных соединений.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА НОВЫХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ .

Синтезированные нами N-(трифторметилсульфонил)арилсульфоксимидоилхлориды, -фториды и N,N'-бис(перфторалкилсульфонил)арилсульфодинимидоилхлориды, -фториды были исследованы методом ЯМР ^{19}F ; по значениям химических сдвигов атомов фтора в мета- и пара-положениях ароматического кольца по отношению к серосодержащему заместителю рассчитаны σ -константы Гамметта-Тафта, позволяющие определить электронную природу новых электроноакцепторных заместителей. Получены следующие данные:

Заместитель	σ_I	σ_R	σ_P
$-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)\text{Cl}$	1.10	0.24	1.34
$-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$	1.12	0.24	1.36
$-\text{S}(\text{O})(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)\text{Cl}$	1.14	0.32	1.45
$-\text{S}(\text{O})(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)\text{F}$	1.11	0.37	1.43
$-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}$	1.36	0.34	1.70
$-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$	1.37	0.32	1.69
$-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{F}$	1.37	0.41	1.78

Таким образом, нами сконструированы новые заместители по своему электроноакцепторному влиянию превосходящие все известные ранее незаряженные органические заместители.

ВЫВОДЫ

1. Найден новый способ получения N-(трифторметилсульфонил)арилтрифторметилсульфилиминов окислительным иминированием арилтрифторметилсульфидов, позволяющий синтезировать различные ароматические соединения с заместителем $-\text{S}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$.
2. Разработаны методы синтеза N-(перфторалкилсульфонил)арилтрифторметилселенилиминов и определена электронная природа нового селенсодержащего заместителя $-\text{Se}(=\text{NSO}_2\text{CF}_3)\text{CF}_3$ ($\sigma_P=1.4$).

3. Синтезирован N,N' -бис(трифторметилсульфонил)дифенилсульфодимин - первый представитель сульфодиминов, содержащий электрооакцепторные $-SO_2CF_3$ группы у обоих атомов азота. Методом ЯМР ^{13}C показана возможность увеличения электрооакцепторности серосодержащих заместителей введением второй $-NSO_2CF_3$ группы к атому серы.
4. Получены N -(трифторметилсульфонил)замещенные азааналоги арилсульfoxлоридов, арилсульfoxфторидов, в которых один и оба атома кислорода у серы замещены на $=NSO_2R_f$ группу. N,N' -Бис-(перфторалкилсульфонил)арилсульfoxдимидазилхлориды, -фториды являются первыми представителями новых типов соединений - димидазилхлоридов и -фторидов.
5. Изучение химических свойств N -(трифторметилсульфонил)замещенных азааналогов арилсульfoxлоридов показало их высокую окислительную способность. В результате взаимодействия с нуклеофилами получены продукты восстановления - неизвестные ранее [N -(трифторметилсульфонил)арилсульfoxинилимино]- N' -(трифторметилсульфонил)амиды и их соли. Ароматические субстраты в этих реакциях подвергаются мягкому хлорированию по ионному механизму.
6. Показано, что N -(трифторметилсульфонил)замещенные азааналоги арилсульfoxфторидов с нуклеофилами вступают в обычные реакции замещения. Взаимодействием их с аммиаком получен ряд ранее неизвестных N -(трифторметилсульфонил)замещенных азааналогов арилсульfoxемидов.
7. Найден новый метод синтеза N -(трифторметилсульфонил)арилтрифторметилсульfoxсиминов трифторметилированием соответствующих арилсульfoxсимидазилфторидов (трифторметил)триметилсиланом.
8. Определены потенциалы восстановления синтезированных нами азааналогов арилсульfoxлоридов и арилсульfoxфторидов, подтверждающие высокую окислительную способность хлоридов и отсутствие ее у фторидов.
9. Сконструированы новые электрооакцепторные заместители со значениями σ_p -констант Гамметта 1.70-1.78, которые являются рекордными величинами для органических заместителей.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кондратенко Н.В., Гаврилова Р.Ю., Ягупольский Л.М. // ЖОРХ. 1988 т. 24. № 2. С. 456-457.
2. Гаврилова Р.Ю., Кондратенко Н.В., Попов В.В., Ягупольский Л.М. // ЖОРХ. 1989. т. 25. № 5. С. 1118-1119.
3. Кондратенко Н.В., Коломейцев А.А., Мовчун В.Н., Гаврилова Р.Ю., Ягупольский Л.М. // Тез. докл. XVII Всесоюзной конференции по химии сераорганических соединений. - г.Тбилиси. 1989.
4. Гаврилова Р.Ю., Кондратенко Н.В., Ягупольский Л.М. // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений г.Новосибирск. 1990.
5. Бжезовский В.М., Ягупольский Л.М., Иксанова С.В., Кондратенко Н.В., Алиев И.А., Кудрявцев А.А., Гарляускайте Р.Ю. // Укр. хим. журн. 1991. т. 57. № 12. С. 1310-1316.
6. L.M.Yagupolskii, R.Yu.Garlyauskaite, N.V.Kondratenko // First Soviet-British symposium on fluorine chemistry. Novosibirsk. 1991. P. 146
7. Yagupolskii L.M., Garlyauskaite R.Yu., Kondratenko N.V. // Synthesis. 1992. № 8. P. 749-750.
8. Ягупольский Л.М., Гарляускайте Р.Ю., Кондратенко Н.В., Ягупольский Д.Л. // XVI Українська конференція з органічної хімії Тези доповідей. Тернопіль. 1992. С. 3.
9. Yagupolskii L.M., Garlyauskaite R.Yu., Kondratenko N.V. // J. Fluor. Chem. v. 58. № 23. 1992. P. 162.
10. Ignat'ev N., Netchitaïlo L., Garlyauskaite R., Yagupolskii L. // J. Fluor. Chem. v. 58. № 23. 1992. P. 279.

* Исследования проводились совместно с лабораторией радиоспектроскопии ИОХ АН Украины (зав. лаб. Бжезовский В.М.).

** Рентгено-структурный анализ выполнен Середой С.В. (лаборатория рентгено-структурных исследований ИОХ АН Украины)

*** Работа выполнена совместно с Гуцуляком Р.Б. (лаборатория механизмов галогенирования органических соединений ИОХ АН Украины).

**** Исследования проводились совместно с лабораторией электрохимии элементоорганических соединений ИОХ АН Украины (Игнатъев Н.В., Нечитайло Л.А.).

Подписано к печати 29.04.93. Формат 60x84 1/16. Бумага офсет.
Офсетная печать. Усл.печ.л. 1,16. Усл.кр.-отт. 1,28. Тир. 100 экз.
Зак. 997в.

ИИИ корпорации УкрНТИ, 252171, Киев, ул. Горького, 180.

461865

AB 27.397