

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

ПУСТОВІТ ЮРІЙ МИТРОФАНОВИЧ

ВЗАЄМОДІЯ ЦИКЛОАЛКАНКАРБОНОВИХ КИСЛОТ
З ТЕТРАТОРИДОМ СІРКИ

02.00.08 - хімія елементарганічних
сполук

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1993

Робота виконана в лабораторії хімії фторвмісних
гетероциклічних сполук Інституту органічної хімії
АН України

- Науковий керівник: - кандидат хімічних наук,
Назаретян В.П.
- Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук,
професор Ягупольский Л.М.
- кандидат хімічних наук,
Сорочинський О.Є.
- Провідна установа: - Одеський політехнічний
університет.

Захист відбудеться "3" лютого 1994 р. на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 016.05.01 в Інституті органічної
хімії АН України (253094, м.Київ, вул.Мурманська, 5).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Інституту органічної хімії АН України.

Автореферат розісланий "29" грудня 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої
ради Д 016.05.01, доктор хімічних наук *Амз* Ільченко А.Я.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00802947 (U)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Трифторметилзаміщені аліциклічні сполуки циклопропанового, циклобутанового та циклопентанового рядів є цінними проміжними продуктами для синтезу фторованих аналогів стероїдів і пиретроїдів, запатентовані як інгаляційні анестетики та мономери. На жаль, синтез багатьох трифторметилзаміщених циклоалканів вимагає важкодоступних та дорогих фторованих вихідних сполук, виконується в декілька стадій і часто не є стереоспецифічним. В зв'язку з цим розробка простих і універсальних методів введення трифторметильних груп в аліфатичні сполуки циклоалканового ряду є вельми актуальною.

Відомо, що одним з універсальних методів введення трифторметильних груп є реакція SF_6 з відповідними карбоновими кислотами. Реакції SF_6 з аліфатичними окси- та кетокарбоновими, ароматичними та гетероциклічними карбоновими кислотами інтенсивно вивчалися в м. Києві (ІОХ АН України) і м. Одесі (Одеський політехнічний університет).

Незважаючи на великий вибір циклоалканкарбонових кислот з різноманітним просторовим розміщенням карбоксильних груп, систематичного дослідження їх фторування SF_6 не проводилось і цей метод введення трифторметильних груп в аліфатичні сполуки циклопропанового, циклобутанового рядів застосовувався рідко, а для синтезу сполук циклопентанового ряду не використовувався взагалі.

Мета роботи полягала в з'ясуванні основних закономірностей фторування SF_6 циклоалканкарбонових кислот циклопропанового, циклобутанового і циклопентанового рядів та дослідженні властивостей сполук, які при цьому утворюються.

Наукова новизна. Досліджена реакційна здатність циклоалканкарбонових кислот циклопропанового, циклобутанового та циклопентанового рядів по відношенню до SF_6 . Встановлено, що введення електроноакцепторних замісників у циклопропанове кільце полегшує фторування циклопропанкарбонових кислот SF_6 . Знайдена нова реакція гем-дихлорзаміщених циклопропанкарбонових кислот з SF_6 , в результаті якої утворюються олефіни з термінальною дифторметиленовою групою. Встановлені деякі закономірності утворення трифторметильних похідних і циклічних $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафторєфірів при фторуванні циклоалканполі-

карбонічних кислот SF_6 . Запропонована уточнена схема фторування карбонільних сполук SF_6 , яка враховує реакційну здатність карбонатіонів, що утворюються на першій рівноважній стадії реакції, та участь, як проміжних продуктів - α, α -дифторалкокситрифторсульфуранив.

Практичне значення роботи. Результати роботи доповнили відомості по хімії циклоалканів, циклоалканкарбонічних кислот та SF_6 . Отримані результати можуть бути використані для направленої синтезу C_3-C_5 циклоалканів з заданим просторовим розміщенням трифторметильних груп.

Апробація роботи та публікації. Результати роботи були подані на VI-й Всесоюзній конференції по хімії фторорганічних сполук (Носибірськ, 1990 р.) та Першому Українсько-німецькому симпозіумі по хімії фтору (Одеса, 1992 р.). По матеріалах дисертації опубліковано 4 статті та тези 1 доповіді.

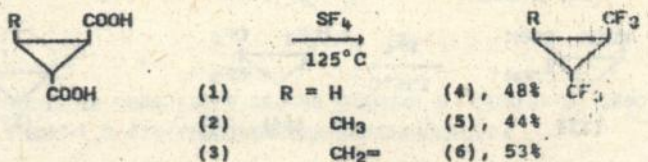
Обсяг та структура роботи. Дисертація складається із вступу, 3 розділів, висновків і списку цитованої літератури. Вона викладена на 126 сторінках машинописного тексту і містить 7 таблиць. В першому розділі зроблено літературний огляд по методах синтезу трифторметилзаміщених циклоалканів циклопропанового, циклобутанового та циклопентанового рядів та особливостям їх ЯМР ^{19}F -спектрів. В інших розділах викладено та обмірковано результати власних досліджень.

ГОЛОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. ФТОРУВАННЯ ЦИКЛОАЛКАНКАРБОНІЧНИХ КИСЛОТ SF_6
- 1.1 ВЗАЄМОДІЯ ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНІЧНИХ КИСЛОТ З SF_6
- 1.1.1 Реакції циклопропанполікарбонічних кислот з SF_6

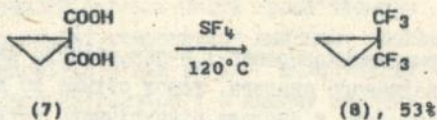
Нами знайдено, що введення електроноакцепторних замісників в молекулу циклопропанмонокарбонічної кислоти, яка погано фторується SF_6 , полегшує фторування відповідних циклопропанкарбонічних кислот.

Так, введення в циклопропанове кільце додаткових електроноакцепторних карбоксильних груп, які під час реакції перетворюються в ще більш акцепторні фторформільні, полегшує фторування відповідних циклопропанполікарбонових кислот.

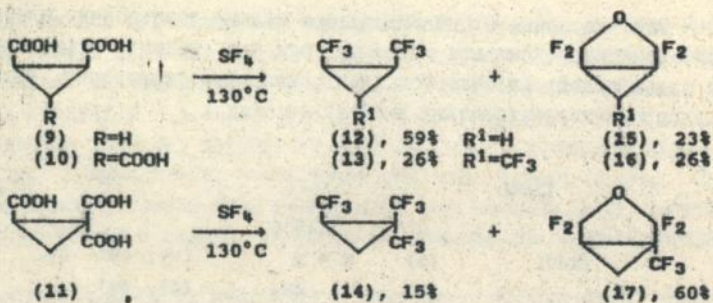


Введення в третє положення циклопропанового кільця транс-циклопропан-1,2-дикарбонової кислоти донорних метильної чи метиленової груп вже не позначається на реакційній здатності відповідних кислот (2, 3).

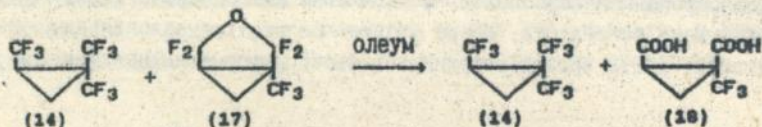
Циклопропан-1,1-дикарбонова кислота (7), на відміну від аналогічної по просторовим затрудненням триметилоцтової і на відміну від циклопропанмонокарбонової, в якій атом кисню карбонільної групи має підвищену основність, добре фторується SF₆ і з задовільним виходом утворює раніш важкодоступний 1,1-біс(трифторметил)циклопропан (8).



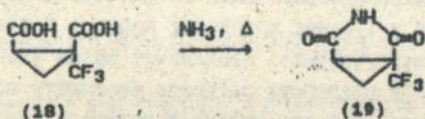
Циклопропанполікарбонові кислоти (9-11), в яких карбоксильні групи знаходяться в 1,2-цис положенні поряд з політрифторметилциклопропанами (12-14) утворюють біциклічні ефіри (15-17). Вихід останніх залежить від стійкості ефірного фрагменту молекули до дії HF в умовах реакції. При використанні великого надлишку HF вихід політрифторметилциклопропанів підвищується, а біциклічних ефірів знижується аж до нуля. Саме циклопропанове кільце не розкривається при дії HF в умовах реакції.



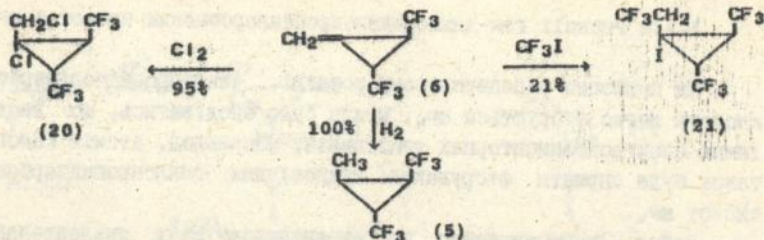
Політрифторметилзаміщені циклопропани, на відміну від водневих аналогів є хімічно інертними сполуками і не вступають в реакції, які властиві циклопропановому кільцю. Політрифторметилзаміщені циклопропани стійкі до дії HF, не гідруються, не взаємодіють з галогенами та олеумом. Стійкість 1,1,2-трис(трифторметил)циклопропану (14) до дії олеуму була використана нами для його виділення з реакційної суміші.



1-Трифторметилциклопропан-1,2-дикарбонова кислота (18), на відміну від її водневого аналога, також стійка до дії олеуму і може бути охарактеризована у вигляді біциклічного іміду (19).



транс-1,2-Біс(трифторметил)-3-метиленициклопропан (6) реагує з хлором, воднем та йодтрифторметаном по екзоциклічному подвійному зв'язку без розкриття циклопропанового кільця.



Звертає на себе увагу значна різниця в фізичних властивостях цис- і транс-1,2-біс(трифторметил)циклопропанів.

Фізичні властивості 1,2-біс(трифторметил)циклопропанів

ТАБЛИЦЯ 1

Параметр	транс	цис
T. кип. °C	43	85
d_4^{22}	1.331	1.424
n_D^{22}	1.291	1.307
M_R^D	24.28	23.84

Згідно з правилом Ауверса-Скіта транс-ізомери диалкілциклоалканів мають більш низькі температуру кипіння, показник заломлення, питому вагу і відповідно більш високу молекулярну рефракцію, ніж цис-ізомери, що спостерігається і в нашому випадку.

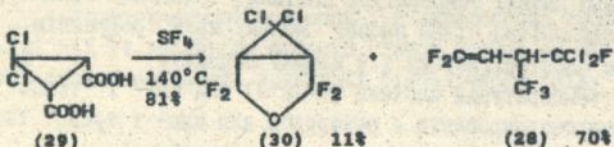
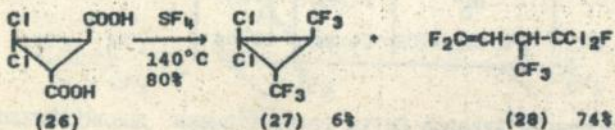
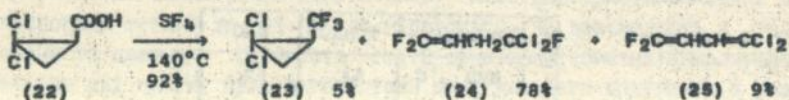
Різниця в температурах кипіння ($\Delta=42^\circ\text{C}$) для цис- і транс-1,2-біс(трифторметил)циклопропанів є рекордною для цис- і транс-ізомерів аліфатичних сполук.

Для найближчих аналогів, цис-(33.2°C) і транс-1,2-біс(трифторметил)етиленів (9.1°C), вона складає 24°C і є найбільшою серед раних відомих. Аномально висока температура кипіння для цис-1,2-біс(трифторметил)циклопропану, як і для цис-1,2-біс(трифторметил)етилену, мабуть, пов'язана з значним впливом міжмолекулярних F-H водневих зв'язків, чому сприяє просторова будова молекул.

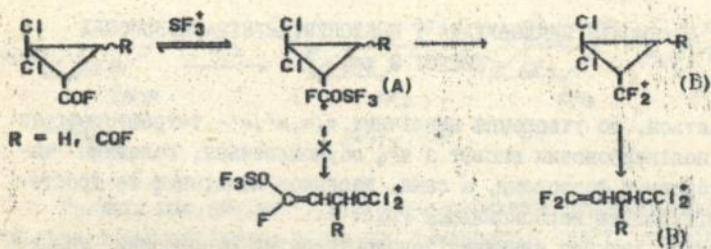
1.1.2 Реакції гем-дихлорциклопропанкарбонових кислот з SF₆

Як показано в попередньому розділі, циклопропанполікарбонові кислоти легко фторуються SF₆. Можна було сподіватись, що введення інших електроноакцепторних замісників, наприклад, атомів галогену, також буде сприяти фторуванню відповідних циклопропанкарбонових кислот SF₆.

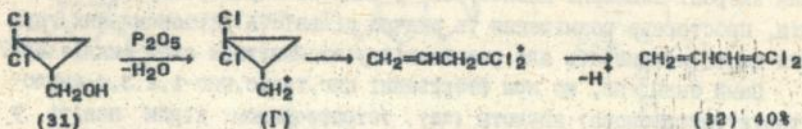
Дійсно, нами знайдено, що гем-дихлорзамінені циклопропанкарбонові кислоти легко фторуються тетрафторидом сірки. Однак, на відміну від циклопропанполікарбонових кислот, відповідні трифторметилзамінені циклопропани та біцикличні ефіри утворюються в мінімальних кількостях, а головними продуктами реакції є ізомерні ім олефіни.



Розкриття циклопропанового кільця проходить, ймовірно, після утворення дифторкарбкатиону (В), а не на більш ранній стадії утворення мезомерного трифторсульфоксидфторкарбкатиону (А), який менш електрофільний, ніж дифторкарбкатион (В).

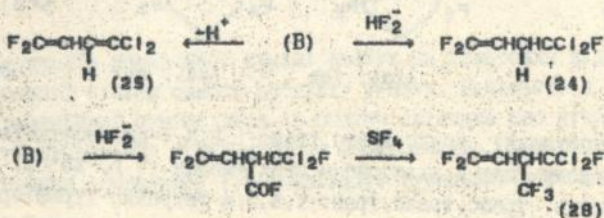


Це припущення непрямо підтверджується спеціально поставленим експериментом, в якому генерувався ще більш електрофільний, ніж (B), карбкатіон (Г).



Розкриття циклопропанового кільця в карбкатіоні (B) проходить по найбільш заміщеному зв'язку циклопропанового кільця.

Наступні перетворення проміжних олефінів (B) в кінцеві олефіни проходить, у випадку, коли R=H, з елімуванням протону чи нейтралізацією HF₂⁻-аніоном і утворенням відповідно (25) та (24). У випадку, коли R=COF, після нейтралізації проміжного олефіну (B) HF₂⁻-аніоном має місце наступне дофторування фторформільної групи до трифторметильної.

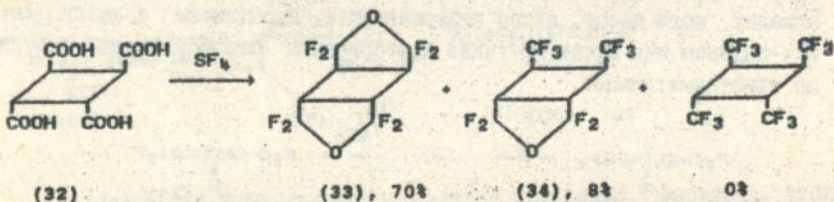


1.2 ВЗАЄМОДІЯ ЦИКЛОБУТАН- І ЦИКЛОПЕНТАНТЕТРАКАРБОНОВИХ
КИСЛОТ З SF₆

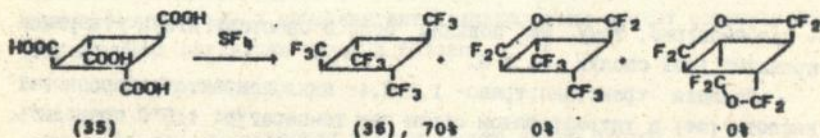
Вважається, що утворення циклічних α,α,α',α'- тетрафторєфірів в реакції полікарбонівих кислот з SF₆ обумовлюється, головним чином, просторовими факторами, а саме, взаємнов відстанню та просторовою конфігурацією карбоксильних груп.

Викликало інтерес вивчення закономірностей фторування цикло- алканполікарбонівих кислот на ряді циклобутан- і циклопентанполі- карбонівих кислот, конформаційна рухомість вуглецевого скелету котрих займає проміжне положення між рухливим циклогексановим та жорсткими циклопропановим і ароматичним. Як об'єкти дослідження були вибрані ізомерні циклобутан- і циклопентантетракарбоніві кис- лоти, просторове розміщення та значна кількість карбоксильних груп яких дають можливість для реалізації різноманітних схем циклізації.

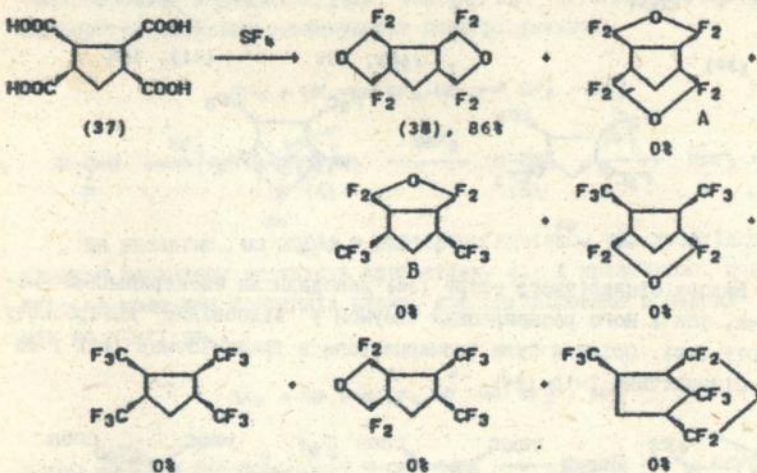
Нами знайдено, що при фторуванні цис,транс,цис-1,2,3,4-цикло- бутантетракарбоніві кислоти (32) тетрафторидом сірки навіть у відносно жорстких умовах (7 г, 145°C) як головний продукт реакції утворюється трициклічний дієфір (33) поряд з невеликою кількістю біциклічного ефіру (34). Повністю фторованого цис,транс,цис-1,2,- 3,4-тетракіс (трифторметил)циклобутану серед продуктів фторування знайдено не було.



При фторуванні транс,транс,транс-1,2,3,4-циклобутантетракар- боніві кислоти (35) у відносно м'яких умовах (7 г, 90°C), утворю- ється виключно транс,транс,транс-1,2,3,4-тетракіс-(трифторметил)- циклобутан (36), але не продукти 1,3 - циклізації, біциклічний та трициклічний ефіри.



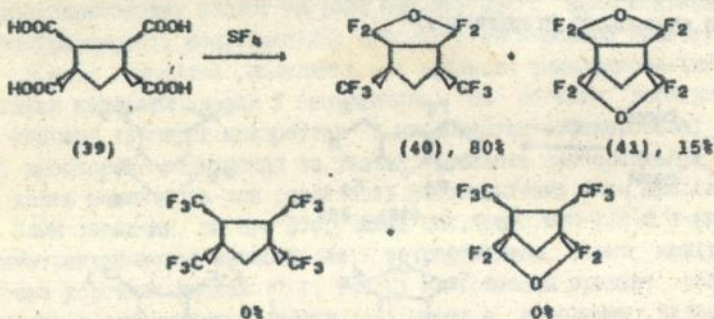
Реакція цис,цис,цис-1,2,3,4-циклопентантетракарбонової кислоти (37) з тетрафторидом сірки при температурі 115°C приводить до утворення виключно трициклічного діефіру (38) (з ймовірних семи продуктів вищого фторування).



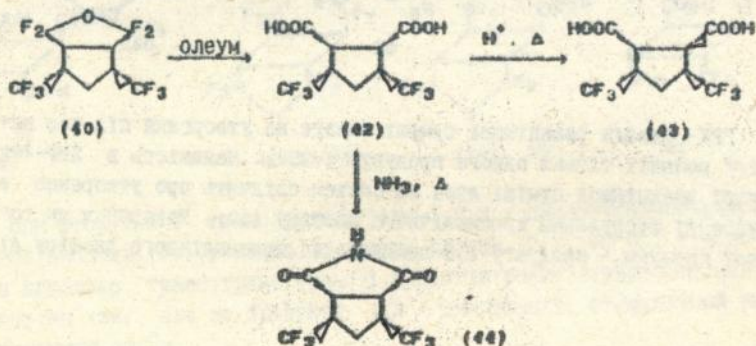
ГРХ-аналіз реакційної суміші вназуче на утворення під час перебігу реакції тільки одного продукту (>95%). Наявність в ЯМР-19F спектрі реакційної суміші двох АВ-систем свідчить про утворення в результаті фторування трициклічного діефіру (38). Утворення як головної сполуки - продукту 1,3-циклізації (трициклічного діефіру А)

- малоймовірно, тому що повинно було б спостерігатись утворення принаймні двох сполук - А і В.

Реакція транс,цис,транс- 1,2,3,4- циклопентантетракарбонової кислоти (39) з тетрафторидом сірки при температурі 115°C приводить, головним чином, до біциклічного ефіру (40) поряд з невеликою кількістю продукту 1,3-циклізації - трициклічним діефіром (41) (з ймовірних чотирьох продуктів фторування).



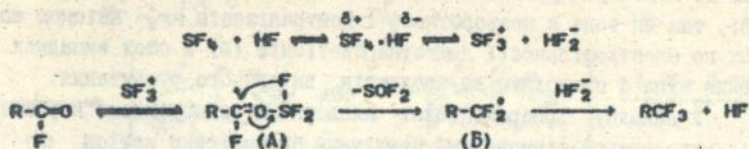
Вудову біциклічного ефіру (40) доводили як спектральними методами, так і його розщепленням олеумом у відповідну дикарбонову кислоту (42). Остання була ізомеризована в транс-ізомер (43) і давала біциклічний імід (44).



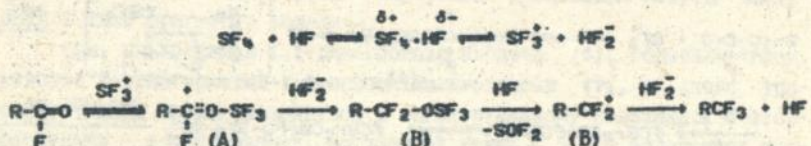
Потрібно відмітити, що утворення вказаних вище біциклічних і трициклічних ефірів добре погоджується з тим фактом, що з відповідних шиклобутан- і циклопентантетракарбонічних кислот одержуються поліциклічні ангідриди такої ж будови.

2. ЗАМІЩЕННЯ КАРБОНІЛЬНОГО КИСНЮ ФТОРОМ В РЕАКЦІЇ З SF₆

Під час виконання роботи ми зустрілись з рядом фактів, які не вкладались в рамки схеми фторування карбонільних сполук SF₆, недавно запропонованої Дювським. В цій схемі розглядається реакційна здатність тільки дифторкарбкатиону (Б), але не його попередника - "мезомерного" карбкатиону (А), так як для останнього постульоване незворотне внутрішньомолекулярне перегрупування.



Ми вважаємо, що поряд з дифторкарбкатионом (Б) необхідно розглядати реакційну здатність карбкатиону (А) і пропонуємо повернутись до головних принципів схеми, яка опублікована в перших роботах по хімії SF₆.



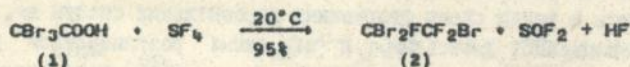
Вагомим аргументом на користь суттєвої ролі карбкатиону (А) під час перебігу реакції є порівняння реакційної здатності трихлор- та трибромцетової кислот при взаємодії з SF₆.

Відомо, що трихлорцетова кислота в реакції з SF₆ навіть в жорстких умовах утворює тільки трихлоранетилфторид, що пояснюють

значим негативним індуктивним ефектом трихлорметильної групи.

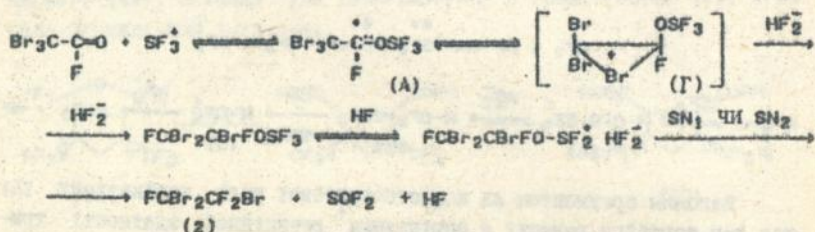
Індуктивний ефект трибромметильної групи (CBr_3 : $\sigma_1 = 0.25$, $\rho_{\text{Ka}} = 0.66$) близький до такого для трихлорметильної (CCl_3 : $\sigma_1 = 0.29$, $\rho_{\text{Ka}} = 0.66$) і, дотримуючись схеми Дювського, трибромцетова кислота повинна мати таку саму реакційну здатність і приводити до трибром-ацетилюфториду.

Однак, нами знайдено, що трибромцетова кислота (1) з високим виходом і при кімнатній температурі утворює продукт вичерпного фторування - фреон-113в3 (2).



Різниця в реакційній здатності трихлор- і трибромцетової кислот не може бути реалізована на стадії утворення дияфторкарбокатиону (В), так як вона є незворотною і нейтралізація HF_2^- -аніоном подібних по електрофільності дияфторкарбокатионів (В) в обох випадках повинна була б приводити до продуктів вичерпного фторування.

У випадку трибромцетової кислоти з відповідного карбокатиону (А) утворюється рівноважний циклічний бромонієвий катіон (Г). Останній далі підлягає нуклеофільній атаці HF_2^- -аніону, що незворотно приводить до утворення трифторсульфурану, який в свою чергу зазнає дисоціації в присутності HF і перетворюється в кінцевий 1,1,2-трифтор-1,1,2-триброметан (2).

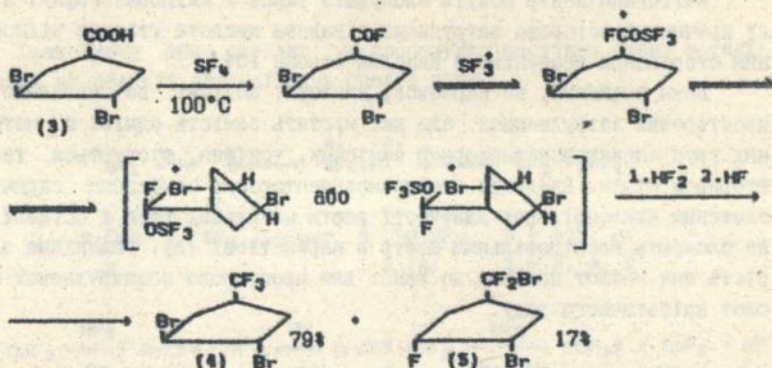


У випадку трихлорцетової кислоти електрофільності відповідного карбокатиону (А) недостатньо для утворення циклічного хлоронієвого і реакція зупиняється на трихлорацетилюфториді.

Таким чином, реакційна здатність трихлор- і трибромцетової кислот обумовлюється карбокатионом (А). Для трибромцетової кислоти рушіююю силою реакції є те, що атом брому виступає тут як "внутрішній" нуклеофіл і утворює циклічний бромонієвий катион (Г).

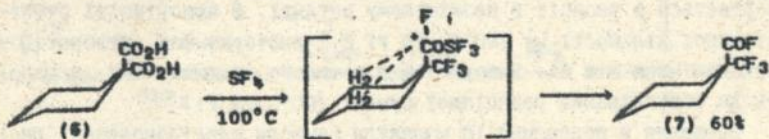
Атака циклічного бромонієвого катиону (Г) HF_2^- -аніоном перебігає виключно по атому вуглецю, найбільш замішеному атомами галогену, ймовірно, по $\text{S}_\text{N}2$ -механізмі.

Прямі підтвердження останньому - стереоспецифічне заміщення атома брому в третьому положенні транс-3,4-дибромциклопентан-1-карбонової кислоти (3) в реакції з SF_6 .

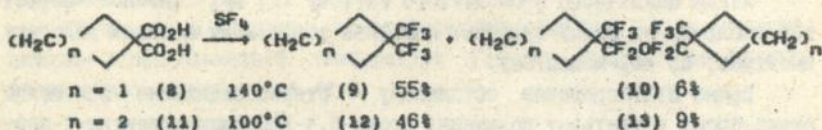


Крім атомів галогену, як "внутрішні" нуклеофіли можуть виступати і інші фрагменти молекули.

Так, циклогексан-1,1-дикарбонова кислота (6), головним чином, утворює 1-трифторметил-1-фторформілциклогексан (7), у якого трифторметильна група знаходиться в екваторіальному положенні, а фторформільна - в аксіальному. Метиленові групи в 3 і 5 положеннях циклогексанового кільця грають тут роль "внутрішніх" нуклеофілів, які блокують аксіальний катионний центр.

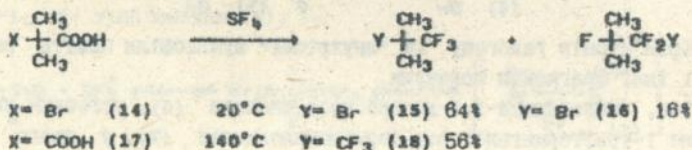


В 1,1-циклобутан- (8) і 1,1-циклопентандикарбонових (11) кислотах метиленові фрагменти циклоалканових кілець не можуть виступати як "внутрішні" нуклеофіли і вичерпне фторування обох карбоксильних груп проходить успішно.



Катіонний центр можуть блокувати також і метильні групи. З цієї причини просторово затруднена півалева кислота утворює відповідний фторування неопентан з виходом всього 10%.

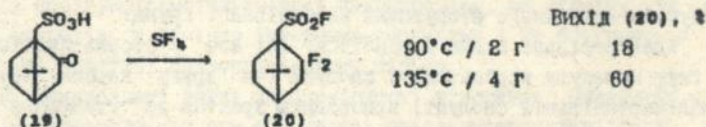
Нами знайдено, що карбонові кислоти, подібні до півалевої по просторових затрудненнях, але які містять замість однієї з метильних груп електроноакцепторний замісник, успішно фторуються тетрафторидом сірки. Введення електроноакцепторного замісника спричиняє зниження нуклеофільної здатності решти метильних груп і останні вже не блокують електрофільний центр в карбокатионі (A). Реакційна здатність цих кислот подібна до такої для просторово незатруднених кислот аліфатичного ряду.



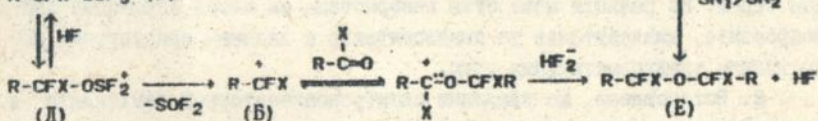
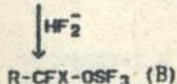
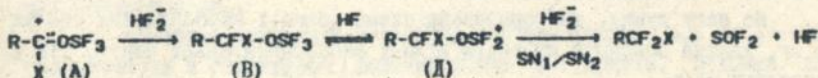
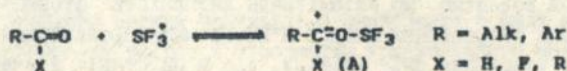
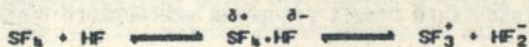
Такий підхід дозволив здійснити успішне фторування карбонільної групи в молекулі камфори. В присутності мізерної кількості HF камфора навіть в жорстких умовах (180°C, 4 г) з SF₆ не реагує і повертається з реакції в незміненому вигляді. В присутності стехіометричної кількості HF (90°C, 18 г) 2,2-дифторкамфан утворюється з виходом менш ніж 3%. Використання великого надлишку HF призводить до обуглювання реакційної суміші (90°C, 3 г).

Введення в положення 10 молекули камфори електроноакцепторної

сульфогрупи (доступна (-)-10-камфорсульфокислота (19)), яка під час фторування перетворюється в ще більш електроноакцепторну фторсульфонільну, знижує потенційну нуклеофільність метильної групи в 7-вугл. положенні молекули і сприяє фторуванню карбонільної групи молекули. Реакція перебігає без рацемізації.



Враховуючи вище сказане, ми пропонуємо наступну схему каталізованого HF реакції карбонільних сполук з SF₆.



Початковою стадією реакції є електрофільна атака SF_3^+ - катіону на атом кисню карбонільної групи з утворенням катіону (А). Нейтралізація останнього HF_2^- - аніоном приводить до алкокситрифторсульфурану (В), який в присутності фтористого водню утворює катіон алкоксидитрифторсульфонію (Д). Заміщення $-O-SF_2^+$ -групи, яка є такою, що легко відходить, фторид-аніоном по SN_1 або SN_2 - механізму приводить до продуктів вичерпного фторування карбонільної групи.

Електрофільна атака карбкатиону (А) або α -фторкарбкатиону (В) на іншу молекулу карбонільної сполуки (чи другу карбонільну групу в полікарбонільній сполуці) призводить зрештов до утворення поліфторованих ефірів (Е).

Фрагменти молекули самої карбонільної сполуки, такі як: $-CH_2-$, $-CH_3$, $-Hal$, $-OR$ та інші, можуть грати роль так званих "внутрішніх" нуклеофілів. Якщо "внутрішні" нуклеофіли не здатні мігрувати до електрофільного центру, а тільки блокують його, тоді реакція зупиняється на рівноважній стадії утворення мезомерного карбкатиону (А).

Ми також вважаємо, що каталітична активність фтористого водню (а також інших фторвмісних кислот Л'юїса) може проявлятися не тільки на стадії утворення SF_3^+ - катіону, але й на стадії з участю катіону алкоксидитрифторсульфонію (Д).

На нашу думку, запропонована схема реакції карбонільних сполук з SF_6 здатна пояснити як раніш відомі експериментальні факти, так і знайдені нами.

ВИСНОВКИ

1. Вивчена взаємодія циклоалканкарбонієвих кислот з тетрафторидом сірки. Ця реакція може бути використана як метод отримання циклопропанів, циклобутанів та циклопентанів з заданим просторовим розміщенням трифторметильних груп.

2. Встановлено, що введення електрооакцепторних замісників в циклопропанове кільце полегшує фторування циклопропанкарбонієвих ки-

слот тетрафторидом сірки.

3. Знайдено, що при фторуванні гем-дихлорзамішених циклопропанкарбонових кислот тетрафторидом сірки, на відміну від циклопропанполікарбонових кислот, проходить розкриття циклопропанового кільця і утворення олефінів з термінальною диформетиленовою групою.

4. Політрифторметилзамішені циклопропани, на відміну від водневих аналогів, є хімічно інертними сполуками і не вступають в реакції, що властиві циклопропановому кільцю.

5. Встановлені деякі закономірності утворення циклічних $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтороєфірів при фторуванні циклоалканполікарбонових кислот SF_6 . При фторуванні циклобутан- та циклопентантетракарбонових кислот, що містять карбоксильні групи в 1,2-чис положенні, головним чином, утворюються відповідні поліциклічні $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтороєфіри. У випадку аналогічних циклопропанполікарбонових кислот, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафторбіциклічні єфіри утворюються в менших кількостях, що пов'язано з негативним впливом циклопропанового кільця на стійкість єфірного фрагменту молекули до дії HF в умовах реакції.

6. Знайдено перший приклад 1,3-циклізації в ряду циклічних алканполікарбонових кислот з утворенням трициклічного поліфторованого дієфіру в реакції транс,чис,транс-1,2,3,4-циклопентантетракарбової кислоти з SF_6 .

7. Помічено тенденцію утворення поліциклічних $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтороєфірів з структуров поліциклічних ангідридів, відомих для відповідних циклоалканполікарбонових кислот.

8. Запропоновано уточнену схему фторування карбонільних сполук SF_6 , яка враховує реакційну здатність карбонатіонів, що утворюються на першій рівноважній стадії реакції, та участь, як проміжних сполук - α, α -дифторалкокситрифторсульфанів.

1. Пустовит В.М., Назаретян В.П. Галогенотропия в реакциях протодержащих карбоновых кислот с SF_6 // Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений.- Новосибирск, 1990.- С.113.
2. Pustovit Yu.M. and Nazaretian V.P. New views on the fluorination of carbonyl compounds with SF_6 // J.Fluor.Chem.- 1991.- v.55,N1.- P.29-36.
3. Pustovit Yu.M., Ogojko P.I., Nazaretian V.P. and Faryat'eva L.B. Reactions of cycloalkanecarboxylic acids with SF_6 . I. Fluorination of cyclopropanepolycarboxylic acids with SF_6 //J.Fluor.Chem.- accepted 20.10.1993.- Reg.N93/42.
4. Pustovit Yu.M., Ogojko P.I., Nazaretian V.P. and Rozhenko A.B. Reactions of cycloalkanecarboxylic acids with SF_6 . II. Fluorination of gem-dichlorocyclopropanecarboxylic acids with SF_6 // J.Fluor.Chem.- accepted 20.10.1993.- Reg.N93/41.
5. Pustovit Yu.M., Ogojko P.I., Nazaretian V.P. Reactions of cycloalkanecarboxylic acids with SF_6 . III. Fluorination of cyclobutane- and cyclopentanetetra-carboxylic acids with SF_6 //J.Fluor.Chem.- accepted 20.10.1993.- Reg.N93/40.

- *Сидоренко* -

Підл. до друку 23.12.93 . Формат 60x84/16. Папір друк. Офо. друк.
Ум. друк. арк. 1,16 . Ум. фарбо-відб. 1,16 . Обл.-вид. арк. 0,9
Тираж 100 пр. Зам. 462а Безкритично.

Віддруковано в Інституті математики АН України
252601 Київ 4, ГСП, вул. Терещенківська, 5