

Академія наук України

Інститут органічної хімії

На правах рукопису

КУНШЕНКО

БОРИС ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 547.422+.431+.422+.45+  
+.472+.476+.484+.485

ВЗАЄМОДІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК З СИСТЕМОЮ

$\text{SF}_4$ -HF-ГАЛОГЕНУЮЧИЙ АГЕНТ

02.00.03 - Органічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня

доктора хімічних наук

Київ - 1994

Київ - 1994



AB 29.551

ЛННБ України ім.В.Стефаніка і основного органічного синтезу Одеського державного політехнічного університету

Офіційні опоненти:

член-кор. АН України, доктор хімічних наук, професор	М. Г. Лук'яненко
доктор хімічних наук, професор	О. М. Пінчук
доктор хімічних наук, професор	В. О. Ковтуненко

Провідна організація:

Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут

Захист дисертації відбудеться " " 1994 р. о  
годині на засіданні спеціалізованої Ради Д-016.06.01 при  
інституті Органічної хімії АН України.  
252660, м. Київ-94, вул. Мурманська, 5.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ІОХ АН України.

Автореферат розіслано " " 1994 р.

Вчений секретар

спеціалізованої Ради

доктор хімічних наук, професор

*А. Я. Ільченко*

А. Я. Ільченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсивний розвиток хімії органічних сполук фтору в останні десятиріччя багато в чому зумовлений широким використанням фторорганічних сполук у ролі робочих рідин у холодильній та лазерній техніці, при виробництві високоєфективних хімічних джерел току, для ядерної енергетики, медицини та сільського господарства.

Це спонукає шукати все нові та нові селективні методи введення фтору в органічну молекулу. В теперішній час існують різноманітні методи неселективного заміщення атомів водню фтором, які застосовуються, в основному, для здобування полі- та перфторпохідних. Методи селективного заміщення водню фтором до останнього часу розроблені мало.

У зв'язку з цим розробка препаративних селективних методів заміщення атомів водню при насиченому атомі вуглецю, а також вивчення реакцій супряженого галогенфторування ненасичених сполук системою  $SF_4-HF$ -галогенуючий агент є актуальною та перспективною.

Мета роботи. Дослідження закономірностей реакцій чотирифтористої сірки у середовищі безводного фтористого водню у присутності галогенуючих агентів з різноманітними класами насичених та ненасичених органічних сполук. Вивчення впливу співвідношення реагентів у фторуючих системах та електронної природи замісників у вихідних сполуках на напрямок реакцій заміщення атомів водню при насиченому атомі вуглецю та супряженого галогенфторування ненасичених сполук.

Розробка загальних методів синтезу практично цінних хлорфторвмістних алканів, алкенів, простих та складних ефірів, сульфідів, дисульфідів, сульфен- та сульфохлоридів, 2,5-дигідрофуранів та їх похідних з використанням системи  $SF_4-HF$ -галогенуючий агент.

Наукова новизна. Вперше показано можливість використання чотирифтористої сірки для заміни водню у насичених органічних сполуках фтором. Систематично вивчено реакції алканів та їх галогенпохідних, аліфатичних кетонів та простих лінійних та циклічних ефірів з системами  $SF_4-HF-Cl_2(Br_2)$  та встановлено, що заміщення водню у  $sp^3$ -гібридизованому атомі вуглецю фтором

протікає в структурах, з яких легко утворюються карбенієві іони.

Вивчено взаємодію ненасичених вуглеводнів та їх галогенпохідних, а також ефірів ненасичених та оксокарбонових кислот з системою  $SF_4-HF-Cl_2(Br_2)$  та показано, що при цьому з високими виходами протікають реакції супряженого хлор- або бромфторування, тобто системи  $SF_4-HF-Cl_2(Br_2)$  є джерелами стехіометричних еквівалентів монофториду хлору чи броду відповідно. Знайдено, що реакції супряженого галогенфторування ненасичених вуглеводнів є електрофільними та протікають анти-стереоспецифічно, через утворення галогенонієвих іонів.

Встановлено, що позитивна роль чотирифтористої сірки в реакціях заміщення водню у насичених органічних сполуках та в реакціях супряженого галогенфторування зумовлена кількома факторами.

По-перше,  $SF_4$  при взаємодії з безводним фтористим воднем утворює іон  $SF_3^+$ , який сприяє поляризації молекули галогену та підвищує концентрацію позитивних атомів хлору чи броду.

По-друге, чотирифториста сірка виводить хлор- чи броманіони з сфери реакції, а системи  $SF_4-HF-Cl_2(Br_2)$  є джерелами аніонів фтору. Наявність  $SF_4$  у системі повністю виключає присутність вологи, що підвищує нуклеофільні властивості аніонів фтору.

Вивчено реакції полі- та перфторолефінів з системою  $SF_4-HF-S_2Cl_2$  та показано, що цей процес завдяки протікає через стадію утворення полі- та перфторалкілітосульфенхлоридів, які у залежності від умов реакції можуть перетворюватись у відповідні сульфенхлориди, ди- або трисульфідів. Ці дані лягли в основу розробки оригінального загального методу синтезу перфторалкілсульфенхлоридів хлоролізон суміші, яка утворюється при взаємодії полі- та перфторолефінів з системою  $SF_4-HF-S_2Cl_2$  без попереднього розділення. Будова фторнієвих сульфенхлоридів відповідає присланню за подвійним зв'язком стехіометричних еквівалентів " $SClF$ ".

Вивчено реакції супряженого галогенфторування системою  $SF_4-HF-Cl_2(Br_2)$  сполук фуранового ряду та показано, що присланню стехіометричних еквівалентів " $ClF$ " чи " $BrF$ " протікає за 2,5-положеннями фуранового циклу. При використанні у ролі галогенуючого агента  $S_2Cl_2$  відбувається присланню за 2,5-положеннями фуранового ядра двох атомів фтору.

Практична значимість роботи полягає у створенні на основі виявлених закономірностей реакцій насичених та ненасичених органічних сполук з системою  $SF_4$ -HF-галогенуючий агент наукової основи для спрямованого синтезу фторністих органічних сполук.

Розроблено прості та зручні загальні способи здобування хлорфторністих алканів, простих лінійних та циклічних ефірів, 2,5-дигідрофуранів та їх похідних, фторністих сульфен- та сульфохлоридів, сульфідів та дисульфідів.

Розроблені методи фторування та галогенфторування фурану та його похідних дозволяють з високими виходами отримувати різноманітні фторністі дигідрофурани, які можуть бути використані для здобування еластичних термо- та морозостійких полімерних лівок.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на Українських республіканських конференціях з органічної хімії (Донецьк, 1978 р.; Одеса, 1982 р.; Ужгород, 1986 р.; Тернопіль, 1992 р.), Всесоюзних конференціях з хімії фторорганічних сполук (Одеса, 1978 р., Ташкент, 1982 р., Москва, 1986 р., Новосибірськ, 1990 р.), IV Симпозіумі радянських та японських хіміків-фторорганіків (Київ, 1985 р.), III Німецько-радянському симпозіумі з хімії фтору (Бохум, Німеччина 1991 р.), X Європейському симпозіумі з хімії фтору (Падуа, Італія 1992 р.).

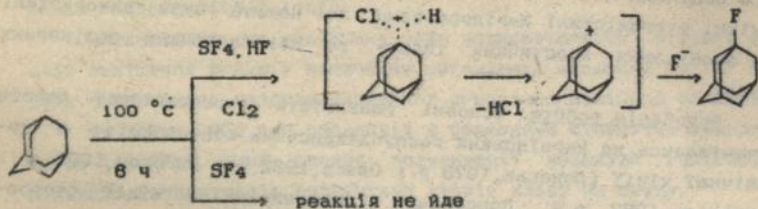
Публікації. Матеріали дисертації опубліковано у двох монографіях, одній статті у "J. Fluor. Chem.", одній статті у "Bulletin de la Societe chimique de France" та двадцяти двох статтях у "Журнал органічної хімії АН СРСР". Опубліковано дві пленарні доповіді та тези 12 доповідей на конференціях. Отримано два авторських свідоцтва.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з введення, шести розділів, висновків та бібліографії; робота викладена на 272 сторінках, включаючи 24 таблиці, та список цитованої літератури з 249 найменувань.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

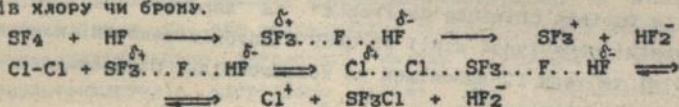
До початку цієї роботи реакції чотирифтористої сірки з органічними сполуками, які протікають з заніщенням водню фтором, розглядались як аномальні, а реакції супряженого галогенфторування ненасичених систем з використанням  $SF_4$  відомі не були. Ми по-

казали, що на заміщення водню фтором в адиамантані та його похідних при дії  $SF_4$  у середовищі  $HF$  сильний вплив виявляє наявність у реакційному середовищі навіть каталітичних кількостей хлору чи хлоридів сірки. При взаємодії адиамтану з чотирифтористою сіркою, яка повністю очищена від хлору та хлоридів сірки, не відбувається заміщення атомів водню фтором та з реакційної суміші повертається вихідний адиамтан. Додавання у реакційне середовище навіть каталітичних кількостей хлору або хлоридів сірки приводе до утворення з високим виходом фторадиамтану.

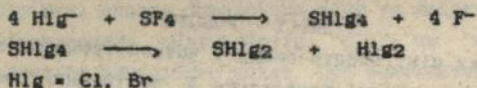


Позитивна роль чотирифтористої сірки в реакціях органічних сполук з системою  $SF_4-HF-Cl_2$  зумовлена кількома факторами.

По-перше, чотирифториста сірка у розчині безводного фтористого водню утворює незвичайно реакційноздатний сульфонієвий іон  $SF_3^+$ , у якого, в порівнянні з  $SF_4$ , більш сильніші акцепторні властивості. Останній, як кислота Льюїса, сприяє поляризації молекули галогенуючого агента та збільчує концентрацію позитивних атомів хлору чи бромю.



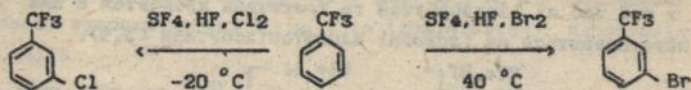
По-друге, наявність  $SF_4$  у реакційній суміші сприяє виводу із сфери реакції хлор- чи броманіонів. Це приводе до кругообігу галогена в реакційному середовищі та дозволяє проводити реакції заміщення водню фтором навіть у присутності каталітичних кількостей галогенуючого агента.



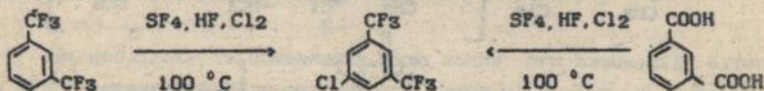
По-третє, системи  $SF_4-HF-Cl_2(Br_2)$  є джерелами аніонів фтору. Наявність чотирифтористої сірки у системі повністю виклавчас при-

ність вологи, що підвищує нуклеофільні властивості аніону фтору.

Для підтвердження електрофільного характеру реакцій органічних сполук з системою SF<sub>4</sub>-HF-галогенуючий агент ми вивчили взаємодії цієї системи з бензолом та його похідними - класичними об'єктами для дослідження реакцій електрофільного заміщення. Виявилось, що при взаємодії бензотрифториду з SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> чи SF<sub>4</sub>-HF-Br<sub>2</sub> з високим виходом утворюються відповідно м-хлор- чи м-бромбензотрифториди. Реакція галогенування підкоряється правилу орієнтації у бензольному ядрі для електрофільного заміщення.



Накопичення електроноакцепторних замісників у бензольному ядрі утрудняє реакції галогенування, як і повинно бути при електрофільних процесах. 1,3-Біс(трифторметил)бензол реагує з системою SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> при 100 °C з утворенням 5-хлор-1,3-біс(трифторметил)бензолу. Аналогічно реагує ізоталова кислота.



Дослідження реакцій адмантану та ароматичних вуглеводнів з системою SF<sub>4</sub>-HF-галогенуючий агент, які були проведені нами, показали можливість використання таких систем для заміщення водню фтором при насиченому атомі вуглецю. Це спонукало нас вивчити реакції насичених та ненасичених органічних сполук з системами SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>-HF-Br<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## 1. РЕАКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК З СИСТЕМАМИ

### SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>)

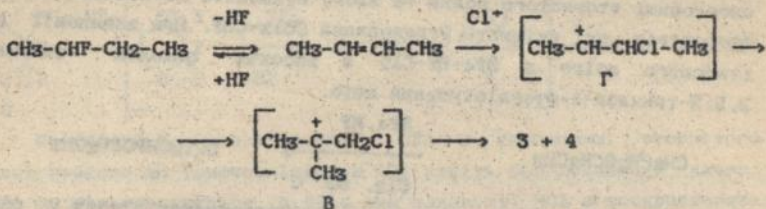
#### 1.1. Заміщення водню при насиченому атомі вуглецю

Розробка препаративних селективних методів заміщення атомів водню при насиченому атомі вуглецю є перспективним напрямком, тому що дозволяє здобувати різноманітні класи органічних сполук із доступної сировини. Ми показали, що при реакції бутану з SF<sub>4</sub> у середовищі безводного HF у присутності хлору з високим виходом утворюється суміш стереоізомерних хлорфторбутанів (1а, б).



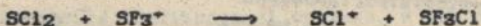
сприяє переносу гідрид-іону на галоген та відщепленню HCl. Одержаний при цьому карбенієвий іон (В) далі реагує з утворенням хлорфторізобутанів (3,4).

Підтвердженням протікання реакції ізохлорбутану з системою SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> через утворення карбенієвого іону є реакції цієї системи з 2-фторбутаном та бутеном-2. 2-Фторбутан у середовищі SF<sub>4</sub>-HF легко відщеплює фтористий волець з утворенням бутена-2, який у наслідок електрофільної атаки хлоркатионон перетворюється у вторинний карбенієвий іон (Г). Останній ізомеризується у третинний карбенієвий іон (В), який далі реагує за приведеною вище схемою, утворюючи такі ж, що і із ізохлорбутану, хлорфторізобутани (3,4).

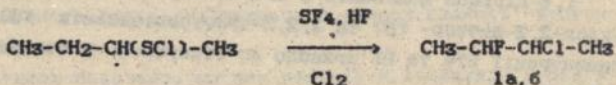


Як наслідок, із приведених вище даних, при взаємодії бутану з SF<sub>4</sub> у середовищі HF у присутності хлору ні 2-хлор- чи 2-фторбутан, ні бутен-2 не є проміжними продуктами при утворенні 2-фтор-3-хлорбутанів (1а,б).

Ми допустили, що на першій стадії при реакції бутану з системою SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> молекула бутану підлягає атаці не Cl<sup>+</sup>, а SCl<sup>+</sup>. Останній утворюється з двохлористої сірки, яка завжди присутня в реакційному середовищі.



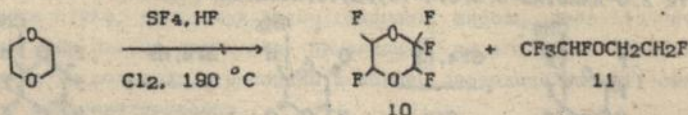
Для підтвердження цього припущення ми синтезували вторинний бутилсульфенхлорид. При його реакції з SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> з високим виходом утворюються 2-фтор-3-хлорбутани (1а,б).



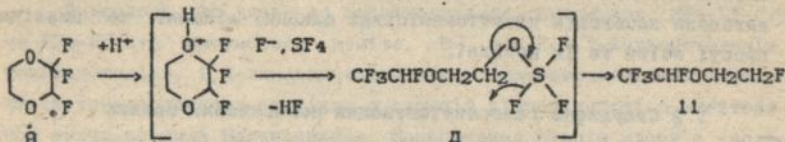
При взаємодії аліфатичних кетонів та дифторалканів з чотирьохфтористою сіркою у середовищі HF у присутності хлору з високим виходом утворюються віцинальні хлордифторалкани (5-7). Оскільки в цих реакціях утворюються сполуки з хлором тільки у  $\alpha$ -положенні



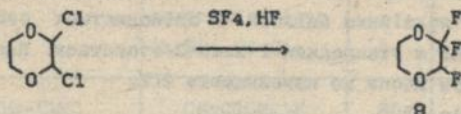
При проведенні реакції 1,4-діоксану з  $SF_4-HF-Cl_2$  у більш жорстких умовах одержано суміш стереоізомерних 2,2,3,5,6-пентафтордіоксанів (10) та 1,2,2,2,2'-пентафтордіметилового ефіру (11).



Очевидно, розщиплення зв'язку C-O в трифтордіоксані (8) під дією чотирифтористої сірки та фтористого водню приводе до трифторсульфурану (Д), який відщипляє фтористий тіоніл та перетворюється у пентафтордіетилловий ефір (11).



Реакція 2,3-дихлордіоксану з  $SF_4$  у середовищі фтористого водню приводе до трифтордіоксану (8) навіть без додавання хлору, тому що він утворюється *in situ* при взаємодії  $HCl$  з чотирифтористою сіркою. Хлористий водень з'являється у реакційному середовищі в наслідок заміщення хлору в 2,3-дихлордіоксані фтором під дією  $SF_4$  та фтористого водню.



При взаємодії 1,4-діоксану та його похідних з  $SF_4-HF-Cl_2$ , як правило, утворюються поліфторовані сполуки, в той час як лінійні та циклічні прості ефіри з одним атомом кисню дає виключно хлорфторовністими продукти реакції. Це відбувається у наслідок того, що атоми хлору в молекулі діоксану завжди знаходяться у  $\alpha$ -положенні до кисню та легко заміщуються в умовах реакції фтором під дією  $SF_4$  у середовищі  $HF$ .

Нами також показано, що при реакції d,l-лактиду з  $SF_4$  у середовищі  $HF$  в присутності каталітичних кількостей хлору поряд з заміщенням двох атомів кисню карбонільних груп атомами фтору відбувається заміна третинного атому водню фтором з утворення стереоізомерних 2,5-диметил-2-гідроперфтордіоксанів. Взаємодія



супряженого галогенфторування. Як ми вже відзначали,  $SF_4$  у середовищі  $HF$ , поляризуєчи молекулу галогену, підвищує концентрацію галогенкатионів в реакційному середовищі. З другого боку, чотирифториста сірка, окислюєчи аніон галогену, виводє його із сфери реакції. Це сильно затрудняє присднання галогену за подвійним зв'язком та дозволяє з високими виходами проводити реакції супряженого галогенфторування.

Реакції ненасичених сполук з хлором чи бромом та чотирифтористю сіркою у середовищі безводного фтористого водню необхідно розглядати як присднання за їх подвійними зв'язками стехіометричних еквівалентів " $ClF$ " чи " $BrF$ " відповідно.

Виявилось, що хлор- та бромфторування системами  $SF_4-HF-Cl_2$  чи  $SF_4-HF-Br_2$  хлористого вінілу, Z- та E-1,2-дихлоретиленів, трихлоретилену, 1,2-дихлордифторетилену, тетрафторетилену, пропену та трифторпропену протікає у строгій відповідності з електронною суттю правила Марковникова. Накопичення атомів хлору в молекулі ненасиченої сполуки затрудняє галогенфторування, що підтверджує електрофільний механізм цих реакцій.

Таблиця

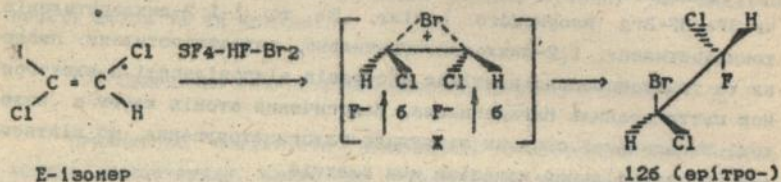
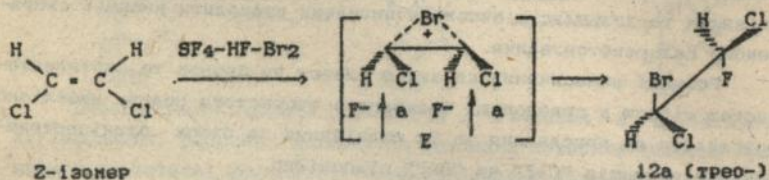
Взаєнодія галогенолефінів з системами  $SF_4-HF-(Cl_2)Br_2$

Галогенолефін	Продукти реакції галогенолефінів з $SF_4-HF-Cl_2$	Вихід, %	Продукти реакції галогенолефінів з $SF_4-HF-Br_2$	Вихід, %
$CH_2=CHCl$	$CH_2ClCHClF$	85	$CH_2BrCHClF$	55
$CHCl=CHCl$	$CHCl_2CHClF$	98	$CHCl_2CHBrCl$	98
$CHCl=CCl_2$	$CHCl_2CCl_2F$	98	$CHCl_2BrCCl_2F$	99
$CFC_1=CFC_1$	$CCl_2FCC_1F_2$	99	$CCl_2BrFCC_1F_2$	97
$CF_2=CF_2$	$CF_2ClCF_3$	90	$CF_2BrCF_3$	92
$CH_2=CHCH_3$	$CH_2ClCH_2FCH_3$	40	$CH_2BrCH_2FCH_3$	60
$CH_2=CHCF_3$	$CH_2FCHClCF_3$	99	$CH_2FCHBrCF_3$	98

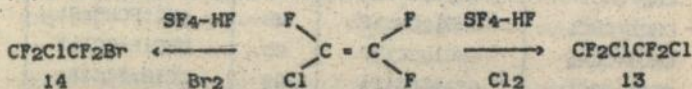
Стереоспецифічність реакції супряженого галогенфторування ненасичених сполук системами  $SF_4-HF-Br_2$  вивчено нами на прикладі Z- та E-1,2-дихлоретиленів.

Ми показали, що взаєнодія Z- та E-1,2-дихлоретиленів з чотирифтористю сіркою у середовищі  $HF$  в присутності бромю протікає

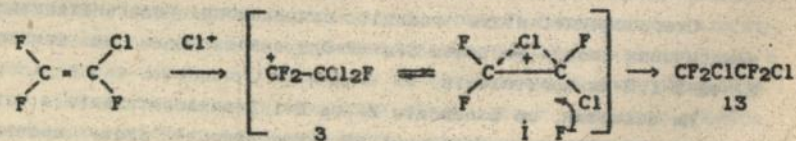
Строго анти-стереоспецифічно. При цьому з виходами, близькими до кількісних, із Z-1,2-дихлоретилену утворюється трео-1-бром-2-фтор-1,2-дихлоретан (12a), а із E-ізомера в аналогічних умовах отримано еритро-1-бром-2-фтор-1,2-дихлоретан (12б), що вказує на протікання реакції через бромонієві іони (Z, X).



Присаднання стехіометричних еквівалентів монофториду хлору чи броду протікає регіоспецифічно, у строгій відповідності з поляризацією алкенів, як і повинно відбуватися у випадку іонного процесу. Однак при взаємодії трифторхлоретилену з чотирифтористов сіркою у середовищі HF в присутності хлору або броду напрямок присаднання повністю змінюється, і з виходами, близькими до кількісних, утворюються 1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлоретан (13) або 1,1,2,2-тетрафтор-1-бром-2-хлоретан (14) відповідно.

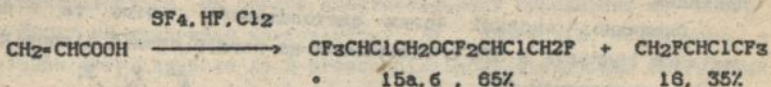


Очевидно, карбенієвий іон (3), який утворюється в наслідок електрофільної атаки трифторхлоретилену, ізомеризується у хлоронієвий іон (і), який далі атакує аніон фтору. При цьому напрямок атаки визначається кількістю атомів фтору при атомі вуглецю.

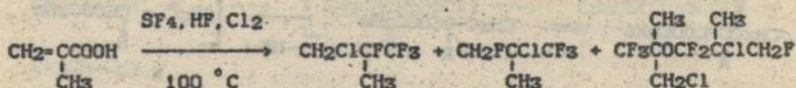


Таким чином, розподіл електронної густини в основному стані молекули ненасиченої сполуки не є домінуючим фактором, який визначає напрямок спряженого електрофільного присіднання. Очевидно, орієнтація присіднання залежить від електронного та стеричного впливу замісників при карбокатионному центрі у хлорнісовому іоні (і).

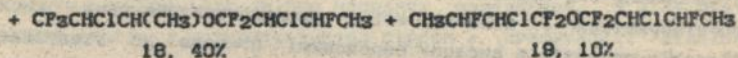
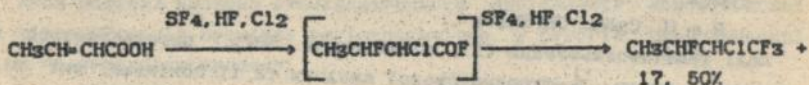
Ми вивчили також реакції системи SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> з ненасиченими кислотами. Виявилось, що основним продуктом реакції акрилової кислоти з чотирифтористою сіркою у середовищі HF-Cl<sub>2</sub> є хлорфторвмістні дипропілові ефіри (15а, б). При цьому також відбувається присіднання "ClF" за подвійним зв'язком акрилової кислоти та перетворення групи COOH у CF<sub>3</sub> з утворенням хлортетрафторпропану (16).



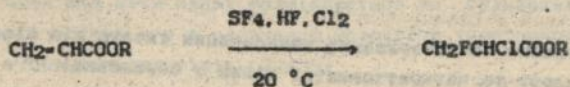
Аналогічним чином реагує з чотирифтористою сіркою у середовищі HF в присутності хлору метакрилова кислота.

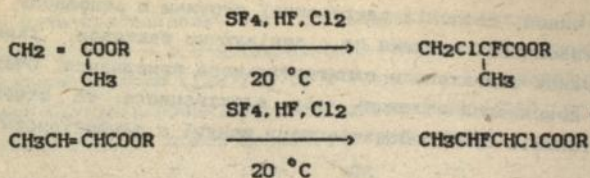


При взаємодії кронової кислоти з SF<sub>4</sub> у середовищі HF в присутності хлору, крім хлорфторалкану (17) утворяться прості ефіри, які виходять угруповання CH(CH<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub> (18) та CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub> (19).



При введенні в реакцію з чотирифтористою сіркою в середовищі HF-Cl<sub>2</sub> метилових та етилових ефірів акрилової, метакрилової та кронової кислот, на відміну від самих кислот, реакції конденсації не протікають, а з високою виходною присіднуються стехіометричні еквіваленти "ClF" за подвійним зв'язком ненасиченого ефіру.

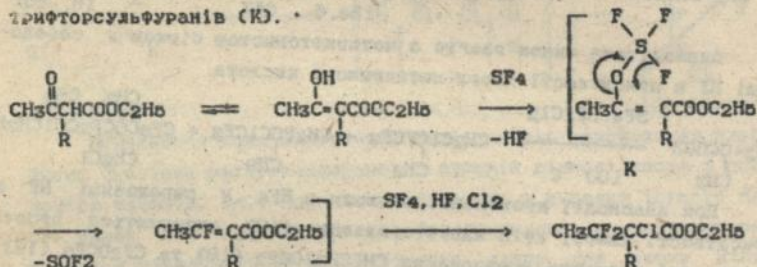




R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Ми вивчили реакції ацетооцтового ефіру та його алкільних похідних з чотирифтористою сіркою в середовищі HF у присутності хлору та показали, що при цьому з добрими виходами утворюються етилові ефіри 2-хлор-3,3-дифторбутанової кислоти та її алкільних похідних.

Очевидно, спольні форми ацетооцтового ефіру та його похідних реагують з SF<sub>4</sub> з утворенням на першій стадії відповідних трифторсульфуранів (K).



R = H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

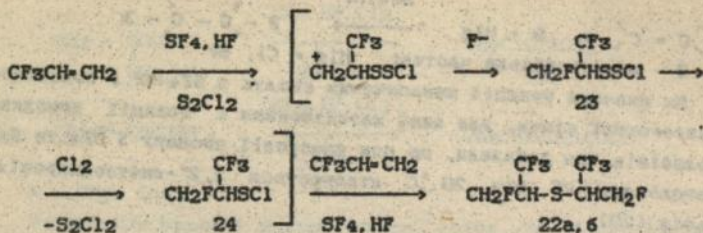
Далі трифторсульфурани (K), відшпільючи SOF<sub>2</sub>, перетворюються в етилові ефіри β-фторкротонової кислоти та її похідних, які під дією SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub> присднують стехіометричні еквіваленти "ClF" та перетворюються у етилові ефіри хлордифторкарбонових кислот. Гідроліз останніх в кислому середовищі приводе до утворення з кількісним виходом хлордифторвмісних карбонових кислот.

## 2. РЕАКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК З СИСТЕМОЮ SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

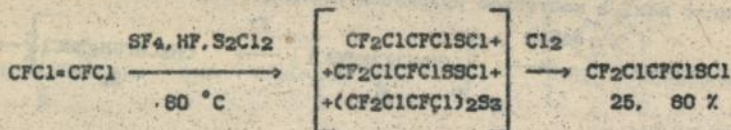
### 2.1. Взаємодія ненасичених сполук з SF<sub>4</sub>-HF у присутності монохлористої сірки

Супряжене хлорфторування ненасичених сполук під дією молекулярного хлору та чотирифтористої сірки у середовищі HF є окремим випадком більш загальної реакції електрофільного присднання.



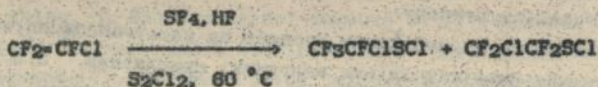


Підтвердження наведених вище схем здобування сульфідів та дисульфідів через стадію утворення відповідних тіосульфен- та сульфенхлоридів є взаємодія пергалогеноолефінів з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$ . 1,2-Дихлордифторетилен реагує з  $\text{SF}_4\text{-HF}$  у присутності  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , утворюючи з загальним виходом 85 % суміш 1,2,2-трифтордихлоретилсульфенхлориду, 1,2,2-трифтордихлоретилтіосульфенхлориду та біс(1,2,2-трифтордихлоретил)трисульфід.



Хлороліз суміші сульфен-, тіосульфенхлоридів та полісульфідів, яка утворюється, приводить до отримання з високим виходом тільки одного продукту - сульфенхлориду (25).

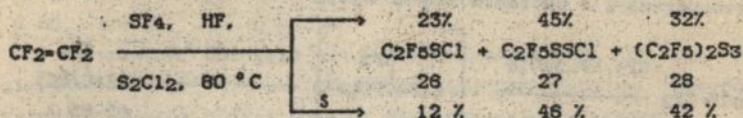
Хлортрифторетилен реагує з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$ , утворюючи 1-хлорперфторетилсульфенхлорид та 2-хлорперфторетилсульфенхлорид.



Будова сульфенхлоридів та полісульфідів, які утворюються при взаємодії дихлордифторетилену та хлортрифторетилену з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  відповідає приєднанню до хлорфторолефінів стехіометричних еквівалентів хлорфтористої чи новофтористої сірки, які в цих умовах не утворюються. Відсутність у реакційному середовищі фторидів сірки підтверджується утворенням при взаємодії олефіну з системою  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  сульфенхлоридів, а не відповідних сульфенфторидів.

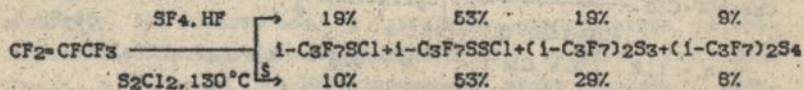
Нами було вивчено реакції перфторолефінів з  $\text{SF}_4\text{-HF}$  у присутності різних кількостей монохлористої та елементарної сірки.

Виявилось, що тетрафторетилен реагує з  $SF_4-HF$  у присутності моноклористої сірки при  $80^\circ C$ , утворюючи з високим виходом суміш перфторетилсульфенхлориду (26), перфторетилтіосульфенхлориду (27) та біс(перфторетил)трисульфіду (28).



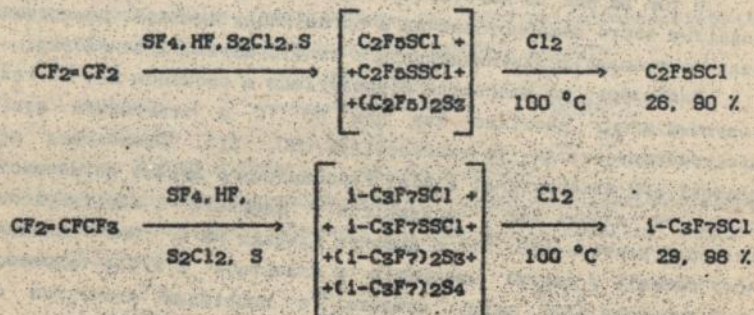
Додавання у реакційне середовище елементарної сірки змінює співвідношення продуктів реакції в бік збільшення концентрації трисульфіду (28).

Аналогічно, але у більш жорстких умовах, протікає реакція системи  $SF_4-HF-S_2Cl_2$  з перфторпропеном.

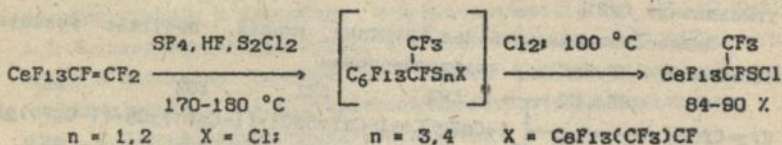
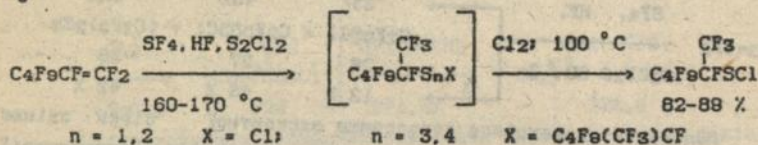


Як і при взаємодії тетрафторетилену з системою  $SF_4-HF-S_2Cl_2$ , додавання сірки у реакційне середовище приводе до зв'язування хлору, який утворюється *in situ*, що перешкоджає хлоролізу тіо-сульфенхлориду до сульфенхлориду та зменшує вміст останнього в продуктах реакції.

Для одержання перфторалкілсульфенхлоридів немає необхідності розділяти продукти реакції перфторолефінів з системою  $SF_4-HF-S_2Cl_2$ . Хлороліз продуктів реакції тетрафторетилену та перфторпропену з  $SF_4-HF-S_2Cl_2$  дозволяє отримати з високими виходами перфторалкілсульфенхлориди (26) та (29) відповідно.



Використання цього методу дає можливість одержати 1-трифторметилперфторпентилсульфенхлорид та 1-трифторметилперфторгептилсульфенхлорид хлоролізом продуктів реакції перфторгексену-1 та перфтороктену-1 з системою SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

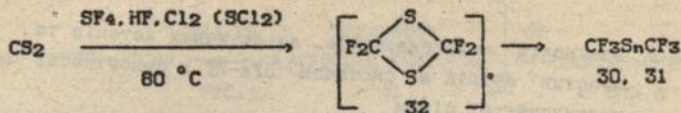


Таким чином, взаємодія перфторалкенів-1 з системою SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> з послідуючим хлоролізом продуктів реакції є зручним препаративним методом одержання різноманітних перфторалкілсульфенхлоридів.

Утворення тіосульфенхлоридів є першою стадією усіх реакцій галогенолефінів з системою SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Далі у залежності від умов проведення реакції та електронної природи замісників тіосульфенхлориди можуть перетворюватись на відповідні сульфенхлориди, дисульфідиди або трисульфідиди.

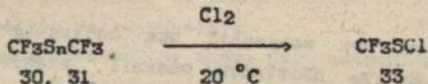
У той же час із перфторолефінів неможливо одержати перший та найбільш часто використовуваний в органічному синтезі представник ряду перфторалкілсульфенхлоридів - трифторметилсульфенхлорид.

Виявилось, що взаємодія сірковуглецю з системою SF<sub>4</sub>-HF-галогенуючий агент протікає вже при 80 °C з утворенням суміші біс(трифторметил)ди- та трисульфідів (30, 31). Проведення цієї реакції при використанні у ролі галогенуючого агента двухлористої сірки чи хлору дає можливість одержати біс(трифторметил)полісульфідиди (30, 31) з виходом близько 80 %. При зменшенні часу реакції у суміші продуктів з'являється 2,2,4,4-тетрафтор-1,3-дитиетан (32), який, можливо, є проміжним продуктом при утворенні біс(трифторметил)полісульфідів (30, 31).



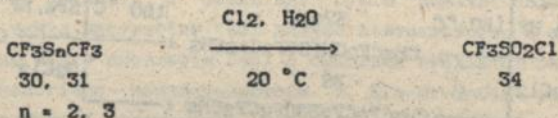
30, n = 2; 31, n = 3

Ми знайшли, що суміш ди- та трисульфідів (30, 31) без розділення при хлоролізі у рідкій фазі перетворюється на трифторметилсульфенхлорид (33) з виходом близьким до кількісного.

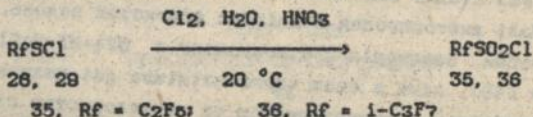


Таким чином, реакції системи SF<sub>4</sub>-HF-галогенуючий агент з сірковуглецем та перфторолефінами з послідовним хлоролізом суміші продуктів, яка утворюється, є загальним препаративним методом здобування перфторалкілсульфенхлоридів. Всі реакції ненасичених сполук з системою SF<sub>4</sub>-HF-галогенуючий агент носять електрофільний характер.

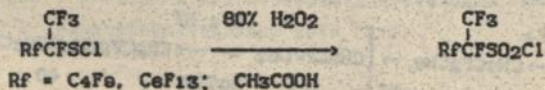
Біс(трифторметил)полісульфіди (30, 31) при окислювальному хлоролізі у водному середовищі з високим ступенем конверсії перетворюються у трифторетансульфохлорид (34).



Перфторалкілсульфенхлориди (26, 29), які мають більш електроноакцепторні, ніж CF<sub>3</sub>, групи, підлягають окислювальному хлоролізу з утворенням перфторетан- та перфторізопропансульфохлоридів (35, 36) тільки у присутності азотної кислоти.



Для окислення перфторгексил- та перфтороктилсульфенхлоридів ефективним окислювачем виявився 80%-ний розчин перекису водню в оцтовій кислоті.

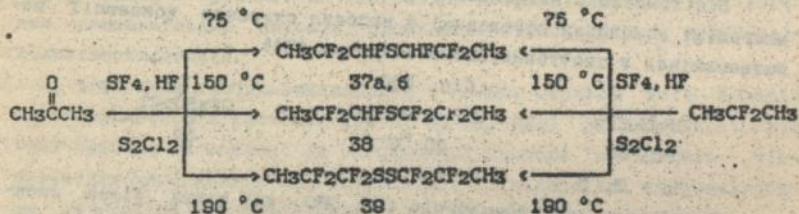


2.2. Взаємодія галогеналканів, алифатичних кетонів та простих ефірів з системою SF<sub>4</sub>-HF у присутності монохлористої сірки

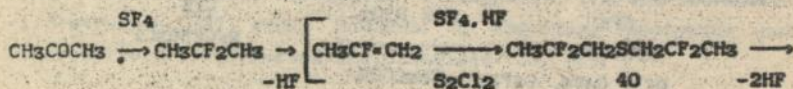
Як було показано вище, фторалкани, алифатичні кетони чи прості лінійні та циклічні ефіри при реакції з SF<sub>4</sub>-HF, внаслідок відщиплення фтористого водню утворюють подвійні зв'язки безпосередньо в ході реакції.

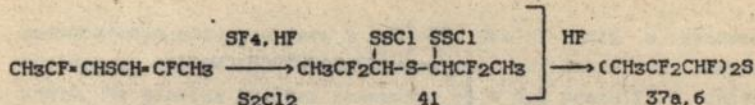
Ми припустили, що при взаємодії цих сполук з системою SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> також будуть протікати реакції електрофільного приспання стехіометричних еквівалентів фторидів сірки.

Дійсно, алифатичні кетони реагують з SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, утворюючи різноманітні сульфідні та дисульфідні. При взаємодії ацетону з SF<sub>4</sub> та S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> у середовищі HF у залежності від умов утворюються індидуальні сполуки (37а, б-39). Аналогічно реагує з SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2,2-дифторпропан.



Очевидно, претворення ацетону в поліфторсульфіди (37а, б) протікає через стадію заміщення карбонільного кисню двома атомами фтору. Далі дифторпропан відщиплює фтористий водень, утворюючи 2-фторпропен. Взаємодія 2-фторпропену з SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводе до сульфїду (40), який в свою чергу елімінує дві молекули HF та вступає в реакцію з чотирифтористим та монохлористим сіркою у середовищі фтористого водню, утворюючи сполуку (41). При взаємодії останньої з HF утворюються сульфїди (37а, б).

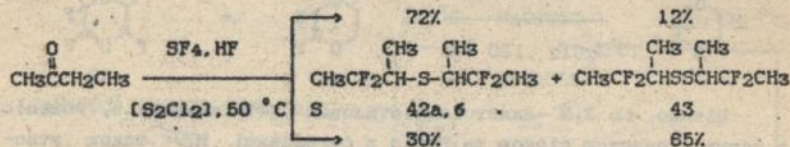




При реакції ацетону з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  завжди утворюється сірка, що дає можливість сульфиду (38), в наслідок проникнення сірки, перетворитися в умовах реакції в дисульфід (39).

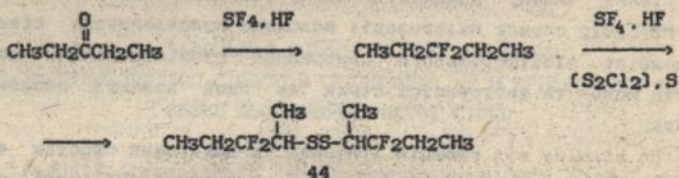
Взаємодія інших аліфатичних кетонів з чотирифтористою сіркою та  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  у середовищі  $\text{HF}$  також приводить до утворення поліфторованих сульфідів та дисульфідів.

Метилетилкетон, як варто було чекати, реагує з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  при більш низькій температурі, на відміну від ацетону, даючи суміш сполук, яка складається в основному з стереоізомерних тетрафтордибутилсульфідів (42а, б) та небагатої кількості дисульфиду (43).

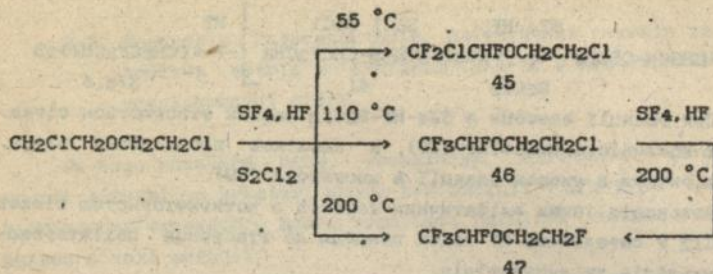


Якщо додати у реакційну суміш навіть малої кількості сірки, вихід дисульфиду (43) значно підвищується, а у присутності надлишку сірки дисульфід (43) є основним продуктом реакції.

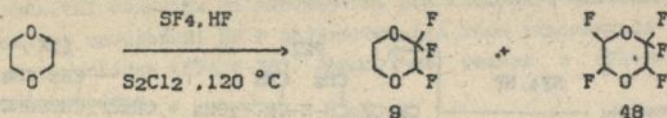
Аналогічно метилетилкетону з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  у присутності сірки реагує і діетилкетон. При цьому з виходом 48% утворюється 1,1'-дietetил-2,2,2'-тетрафтордибутилдисульфід (44).



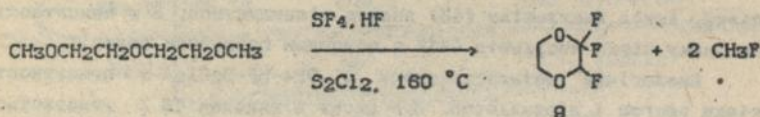
При взаємодії 2,2'-дихлордіетилового ефіру з чотирифтористою сіркою у середовищі  $\text{HF}$  у присутності  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , в залежності від умов реакції, утворюються 2,2'-дихлор-1,2,2-трифтордіетиловий ефір (45), 2'-хлор-1,2,2,2-тетрафтордіетиловий ефір (46) та 1,2,2,2,2'-пентафтордіетиловий ефір (47).



При реакції 1,4-діоксану зі стехіометричними кількостями  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{SF}_4$  у середовищі фтористого водню при  $120^\circ\text{C}$  поряд з трифтордіоксаном (8) утворюється пентафтордіоксан (48). Хлорид-фтордіоксан (8) при цьому взагалі не утворюється.



Цікаво, що 2,2'-диметоксидіетиловий ефір вступає в реакцію з чотирифтористою сіркою та  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  в середовищі  $\text{HF}$ , також утворюючи трифтордіоксан (8).



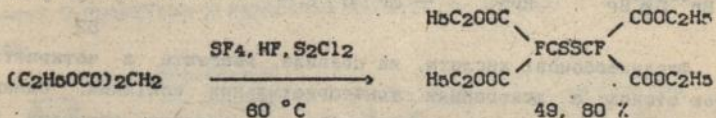
Таким чином, наявність чотирифтористої сірки у системі  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  сприяє поляризації молекули монохлористої сірки та приводе до електрофільного присідання стехіометричних еквівалентів моно- та дифтористої сірки до двох молекул ненасичених сполук.

На відміну від реакцій лінійних та циклічних простих ефірів з чотирифтористою сіркою та хлором у середовищі  $\text{HF}$ , які приводять до утворення хлорфторвістичних речовин, реакції цих ефірів з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  дають поліфторвістині сполуки.

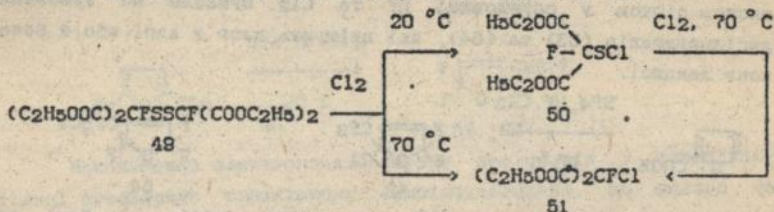
Сполуки, які вишукують активну метиленову групу, вступають в реакцію з монохлористою сіркою, в результаті якої утворюються хлорвістині дисульфіди та тетраціани.

Ми вивчили реакції ацетилацетону, ацетооцтового та налонового ефірів з системою  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$ . Виявилось, що ацетилацетон та

ацетооцтовий ефір реагують з системою  $SF_4-HF-S_2Cl_2$  з утворенням полімерних сполук, які не піддаються виділенню та ідентифікації. На відміну від них малоновий ефір при реакції з системою  $SF_4-HF-S_2Cl_2$  перетворюється з високим виходом у біс[ді(етоксикарбоніл)фторметил]дисульфід (49).



Хлороліз дисульфиду (49) при 20 С приводе до утворення ді-(етоксикарбоніл)фторметилсульфенхлориду (50) з високим виходом. При підвищенні температури хлоролізу з виходом 80 % утворюється хлорфтормалоновий ефір (51). Останній також можливо одержати хлоролізом ді(етоксикарбоніл)фторметилсульфенхлориду (50).



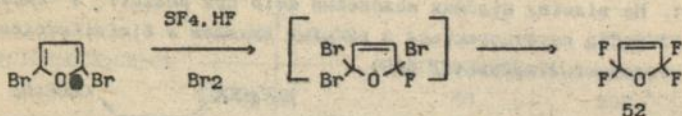
Таким чином, реакція малонового ефіру з системою  $SF_4-HF-S_2Cl_2$  з наступним хлоролізом дисульфиду, який утворюється, дозволяє одержати фторвмістний сульфенхлорид з радикалами, які здатні до подальших перетворень.

### 3. ВЗАЄМОДІЯ ФУРАНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ З ЧОТИРИФТОРИСТОЮ СІРКОЮ У СЕРЕДОВИЩІ HF У ПРИСУТНОСТІ ХЛОРУ, БРОМУ АБО МОНОХЛОРИСТОЇ СІРКИ

Реакції супряженого галогенфторування під дією систем  $SF_4-HF-Cl_2(Br_2)$  характерні також для сполук фуранового ряду. При цьому присадання стехіометричних еквівалентів "ClF" чи "BrF" відбувається по 2,5-положенням фуранового циклу та приводе до утворення з високими виходами відповідних дигідрофуранів.

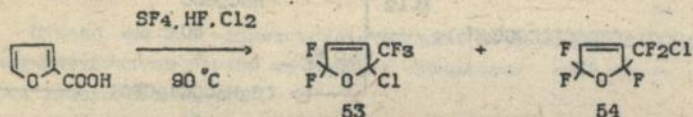
При взаємодії 2,5-дібромфурану з чотирифтористою сіркою у середовищі HF у присутності бром утворюється з виходом 80% 2,2,5,5-тетрафтор-2,5-дигідрофуран (52). Реакція протікає через

стадію бромфторування з наступним заміщенням броду в алільних по-  
ложеннях атомами фтору.

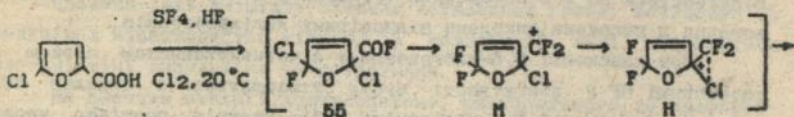


Фуранкарбонові кислоти, як правило, реагують з чотирифто-  
ристов сіркою з утворенням трифторметильних похідних. Однак,  
2-трифторметилфуран із фуран-2-карбонової кислоти отримати не  
вдасться. В н'яких умовах утворюється фторангідрид фуран-2-карбо-  
нової кислоти, який далі, при нагріванні реакційної суміші пов-  
ністю осюлюється.

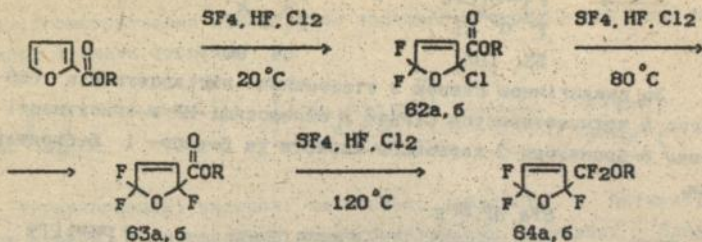
Проведення реакції фуран-2-карбонової кислоти з чотирифто-  
ристов сіркою в середовищі HF та Cl<sub>2</sub> приводе до утворення  
дигідрофуранів (53) та (54), які вміщують хлор у ядрі або в боко-  
вому ланцюзі.



Хлорфторвмістні дигідрофурани (53) та (54) також було от-  
римано із 5-хлорфуран-2-карбонової кислоти. Першою стадією цієї  
реакції є хлорфторування фуранового ядра з утворенням дигідрофу-  
рану (55). Подальше перетворення сполуки (55) під дією SF<sub>4</sub> у се-  
редовищі HF протікає через карбокатион (М). Наявність атома хло-  
ру поряд з позитивно зарядженим атомом вуглецю у карбокатионі (М)  
сприяє перетворенню останнього у хлоронісвий катион (Н) за раху-  
нок координації р-електронів атома хлору з карбокатионним цен-  
тром. Аніон фтору атакує хлоронісвий катион (Н) за двома напрям-  
ками: або по вуглецю карбоксильної групи з утворенням сполуки  
(53), або по вуглецю гетероциклу, який зв'язаний з атомом хлору,  
що приводе до міграції останнього у карбоксильну групу з утворен-  
ням сполуки (54).



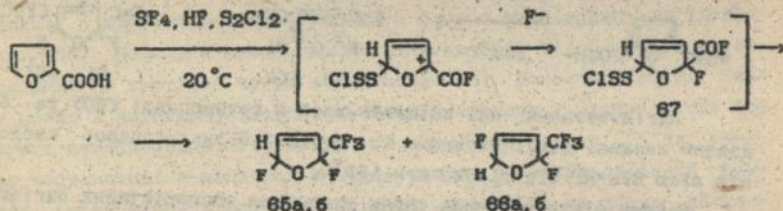




R = CH<sub>3</sub>, 62a, 63a, 64a; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 62б, 63б, 64б

Утворення сполуки (64a, б) є першим прикладом заніщення карбонильного кисню у складноєфірному угрупованні двома атомами фтору за допомогою системи SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>.

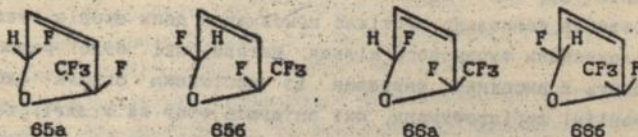
Проведення реакцій карбоксильних похідних фурану з SF<sub>4</sub> у середовищі HF у присутності S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводе не тільки до заміни карбоксильних груп трифторметильними, але й до присиання двох атомів фтору за 2,5-положеннями фуранового кільця. Фуран-2-карбонова кислота під дією системи SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 20 °С з високим виходом перетворюється у суміш цис- та транс-2,5-дифтор-2-(трифторметил)-2,5-дигідрофуранів (65a, б) та (66a, б). Реакція протікає через утворення тіосульфенхлориду (67). Група SSCl у сполуці (67) знаходиться в алільному положенні і тому легко замінюється фтором.



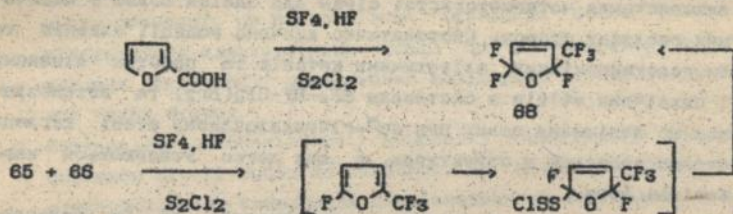
Цікаво зазначити, що у спектрах ЯМР <sup>19</sup>F сполук (65) та (66) кожному типу атомів фтору відповідає два сигнали у співвідношенні 5:4, які мають однакову конфігурацію, але різні кінчні зсуви.

Як відомо, 2,5-дигідрофурани мають будову "напівконверту" з виступаючим із площини C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> містком кисню. Тому різне просторове положення чотирьох замісників у 2,5-положеннях фуранового кільця відносно атома кисню приводе до можливості існування чотирьох диастереомерів. Це пояснює утворення при реакції фуран-2-карбонової кислоти з SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> двох цис- (65a, б) та

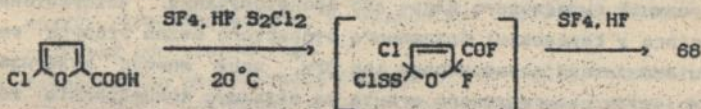
двох транс-2,5-дифтор-2-(трифторметил)-2,5-дигідрофуранів (66а, б) та подвоєння сигналів у спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  сполук (65) та (66).



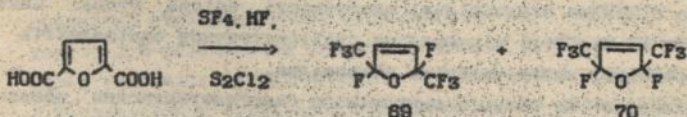
Підвищення температури реакції фуран-2-карбонової кислоти з системою  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  до  $80^\circ\text{C}$  приводе до утворення 2,5,5-трифтор-2-(трифторметил)-2,5-дигідрофурану (68). Цей продукт в аналогічних умовах отримано також із дигідрофуранів (65) та (66). Очевидно, підвищення температури реакції сприяє відщипленню фтористого водню від сполук (65) та (66) під дією  $\text{SF}_4$  у середовищі  $\text{HF}$ . Далі відбувається присаднення стехіометричних еквівалентів " $\text{S}_2\text{Cl}_2$ " за 2,5-положеннями фуранового ядра та заміщення тіосульфенхлоридної групи фтором.



При взаємодії 5-хлорфуран-2-карбонової кислоти з  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$  2,5,5-трифтор-2-(трифторметил)-2,5-дигідрофуран (68) утворюється з виходом, близьким до кількісного, вже при  $20^\circ\text{C}$ .



Реакція фуран-2,5-дикарбонової кислоти з  $\text{SF}_4\text{-HF}$  у присутності монохлористої сірки приводе до 2,5-дифтор-2,5-біс(трифторметил)-2,5-дигідрофуранів (69, 70).



Таким чином, використання систем  $\text{SF}_4\text{-HF-Cl}_2$  чи  $\text{SF}_4\text{-HF-S}_2\text{Cl}_2$

дозволяє прислати за 2,5-положеннями фурану стехіометричні еквіваленти "ClF" чи "S<sub>2</sub>ClF". При заміщенні тіосульфенхлоридної групи фтором формально протікає прислаття двох атомів фтору за 2,5-положеннями фуранового кільця. Методи, які було розроблено, дозволяють з високими виходами із доступних сполук здобувати різноманітні дигідрофурани, які внішують фтор як у ядрі, так і в боковому ланцюзі.

Отримані дигідрофурани можуть бути використовані в реакціях сополімеризації з метою отримання еластичних термо- та морозостійких полімерних плівок.

### В И С Н О В К И

1. Досліджено реакції різноманітних класів органічних сполук з новими фторуєчими та галогенфторуєчими системами SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>) та SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вперше показано можливість використання чотирифтористої сірки для заміни водню у насичених сполуках фтором. Систематично вивчено реакції алканів та їх галогенпохідних, аліфатичних кетонів та простих лінійних і циклічних ефірів з системами SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>) та встановлено, що заміщення водню при sp<sup>3</sup>-гібридизованому атомі вуглецю фтором протікає у структурах, з яких легко утворюються карбенієві іони.
2. Вивчено взаємодію ненасичених вуглеводнів та їх галогенпохідних, а також ненасичених кислот та їх ефірів з системою SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>) та показано, що при цьому протікають реакції супряженого хлор- або бромфторування. Чотирифториста сірка у середовищі безводного фтористого водню утворює реакційноздатний сульфонієвий іон SF<sub>3</sub><sup>+</sup>, який сприяє поляризації молекули галогенуючого агента та підвищує концентрацію позитивних часток. Наявність SF<sub>4</sub> у реакційній суміші також сприяє виводу із сфери реакції галогенаніонів. Присутність чотирифтористої сірки у системі повністю виключає наявність вологи, що підсилює нуклеофільні властивості аніона фтору. Системи SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>) є джерелами стехіометричних еквівалентів монофториду хлору чи брону відповідно.
3. Знайдено, що реакції супряженого галогенфторування ненасичених органічних сполук є електрофільними та протікають анти-стереоспецифічно через утворення галогенонієвих іонів.

4. Встановлено, що при взаємодії системи SF<sub>4</sub>-HF-галогенуючий агент з органічними сполуками, у молекулах яких присутні атоми фтору, легко протікає відщеплення фтористого водню з утворенням ненасичених сполук, які далі присдинують стехіометричні еквіваленти "ClF", "BrF", "FClS<sub>2</sub>" чи "F<sub>2</sub>S<sub>2</sub>".
5. Досліджено взаємодію ароматичних вуглеводнів та їх похідних з системами SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>) та показано, що заміщення водню галогеном у бензолному ядрі протікає за електрофільним механізмом.
6. Вивчено взаємодію ефірів β-оксокарбонових кислот з чотирифтористою сіркою у середовищі HF в присутності хлору та показано, що ці реакції є загальним методом синтезу ефірів α-хлор, β, β'-дифторкарбонових кислот.
7. Встановлено, що при взаємодії лінійних та циклічних простих ефірів з системою SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> утворюються прості ефіри, які утримують до п'яти атомів фтору у молекулі. Показано, що при цьому проходить не нуклеофільне заміщення водню фтором, а відбувається електрофільна атака sp<sup>3</sup>-гібридизованого атому вуглецю іоном SSCl<sup>+</sup> з наступним заміщенням тіосульфенхлоридної групи фтором.
8. Встановлено закономірності взаємодії ненасичених сполук з системою SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> та показано, що наявність SF<sub>4</sub> сприяє електрофільному присднанню стехіометричних еквівалентів хлорфтористої чи дифтористої сірки до ненасичених сполук. Першою стадією цих реакцій є утворення тіосульфенхлоридів, які у залежності від умов реакції та електронної природи замісників можуть перетворюватись у відповідні сульфенхлориди, дисульфіди або трисульфіди.
9. Показано, що використання системи SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> у реакціях з ненасиченими сполуками дозволяє здійснити селективне присднання двох атомів фтору за подвійним зв'язком.
10. Вивчено реакції супряженого галогенфторування сполук фуранового ряду з системою SF<sub>4</sub>-HF-Cl<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>) та показано, що присднання стехіометричних еквівалентів "ClF" чи "BrF" протікає за 2,5-положеннями фуранового циклу. В той же час при використанні системи SF<sub>4</sub>-HF-S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> відбувається присднання за 2,5-положеннями фуранового ядра двох атомів фтору.
11. Використання системи SF<sub>4</sub>-HF-галогенуючий агент у реакціях з

сірковуглецен та полі- і перфторолефінами з наступним хлоролізом є загальним препаративним методом здобування полі- чи перфторалкілсульфенхлоридів.

12. Розроблено прості та зручні засоби здобування хлорфторвмістних алканів, простих лінейних та циклічних ефірів, фторвмістних сульфен- та сульфохлоридів, сульфідів та полісульфідів. Методи фторування та галогенфторування фурану та його похідних, які було запропановано, дозволяють з високими виходами здобувати різноманітні фторвмістні дигідрофурани, які можуть бути використовані для отримання різноманітних еластичних термо- та морозостійких полімерних плівок.
- Основний зміст дисертації викладено в слідуючих публікаціях:
1. Куншенко Б. В., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // В кн. Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе. Новосибирск: Наука. 1987. С. 197-256.
  2. Куншенко Б. В., Буриаков А. И., Алексеева Л. А., Лукманов В. Г., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1974. Т. 10. № 4. С. 886-887.
  3. Муратов Н. Н., Нагиб М. М., Куншенко Б. В. и др. // Х. орган. химии. 1985. Т. 21. Вып. 7. С. 1420-1425.
  4. Муратов Н. Н., Буриаков А. И., Куншенко Б. В. и др. // Х. орган. химии. 1982. Т. 18. Вып. 7. С. 1403-1406.
  5. Kunshenko B. V., Muratov N. N., Bugraev A. I., Alexeeva L. A., Yagupolskii L. M. // J. Fluor. Chem. 1983. Vol. 22. № 2. P. 105-113.
  6. Муратов Н. Н., Омаров В. О., Куншенко Б. В., Буриаков А. И., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1986. Т. 22. Вып. 9. С. 1806-1812.
  7. Куншенко Б. В., Останин Ю. А., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1994. Т. 30. С. 000.
  8. Муратов Н. Н., Куншенко Б. В., Ягупольский Л. М. // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений. Москва. 1986. С. 111.
  9. Куншенко Б. В. // Тезисы докладов XV Украинской республиканской конференции по органической химии. Ужгород. 1986. С. 35.
  10. Куншенко Б. В., Муратов Н. Н., Борисенко Т. Н., Буриаков А. И., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений. Ташкент. 1982. С. 166.
  11. Мотняк Л. А., Буриаков А. И., Куншенко Б. В., Неизвестная Т. А.,

- Лукаш Е. Ю., Алексеева Л. А. // Тезисы докладов XIV Украинской республиканской конференции по органической химии. Одесса. 1982. С. 194.
12. Куншенко Б. В., Омаров В. О., Муратов Н. Н., Михайлевский С. М., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1981. Т. 27. Вып. 1. С. 125-129.
  13. Куншенко Б. В., Нагиб М. М., Омаров В. О., Муратов Н. Н., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1982. Т. 28. Вып. 4. С. 672-680.
  14. Алексеева Л. А., Бурнаков А. И., Ильницкий С. О., Куншенко Б. В., Ягупольский Л. М. // А. С. 1241670 (1986) СССР.
  15. Муратов Н. Н., Нагиб М. М., Куншенко Б. В., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1986. Т. 22. Вып. 5. С. 964-969.
  16. Нагиб М. М., Муратов Н. Н., Туканова В. Л., Куншенко Б. В. // Тезисы докладов XV Украинской республиканской конференции по органической химии. Ужгород. 1986. С. 411.
  17. Куншенко Б. В., Муратов Н. Н., Нагиб М. М., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1988. Т. 24. Вып. 4. С. 705-713.
  18. Куншенко Б. В., Нагиб М. М., Ильницкий С. О. // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений. Москва. 1986. С. 110.
  19. Куншенко Б. В., Нагиб М. М., Ильницкий С. О. // Х. орган. химии. 1987. Т. 23. Вып. 8. С. 1678-1681.
  20. Куншенко Б. В., Муратов Н. Н., Бурнаков А. И., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1983. Т. 19. Вып. 6. С. 1342-1343.
  21. Вурмаков А. И., Kunshenko B. V., Yagupolski L. M. // Plenary Report Presented at the Fourth Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists. Kiev, USSR. 1985. P. 90-108.
  22. Муратов Н. Н., Куншенко Б. В., Бурнаков А. И., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1984. Т. 20. Вып. 2. С. 450-451.
  23. Куншенко Б. В., Мотняк Л. А., Нонизвестная Т. А., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1984. Т. 30. С. 000.
  24. Омаров В. О., Муратов Н. Н., Куншенко Б. В., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1982. Т. 28. Вып. 5. С. 688-691.
  25. Вурмаков А. И., Kunshenko B. V., Yagupolski L. M., Lyalin V. V., Muratov N. N., Omarov V. O. // Thesises of Report Presented at the Xth International Symposium on Fluorine Chemistry.

Padua, Italy. 1992. P.174.

26. Куншенко Б. В., Омаров В. О., Муратов Н. Н., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1992. Т. 26. Вып. 5. С. 892-900.
27. Куншенко Б. В., Муратов Н. Н., Омаров В. О., Ягупольский Л. М. // А. С. 1531421 (1989) СССР.
28. Yagupolskii L. M., Kunshenko B. V., Omarov V. O., Muratov N. N., Burmakov A. I. // Plenary Report Presented on the Third Regular German-Soviet Symposium on Fluorine Chemistry. German. 1990. P.172-188.
29. Куншенко Б. В., Омаров В. О., Бурнаков А. И., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М. // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений. Новосибирск. 1990. С. 22.
30. Площенко М. Т., Куншенко Б. В., Носовская Н. И., Емельянов М. А., Омаров В. О., Муратов Н. Н. // Тезисы докладов научно-практической конференции врачей Краснознаменного Одесского военного округа. Одесса. 1988. С. 153-154.
31. Белоножко А. В., Лялин В. В., Куншенко Б. В., Мотняк Л. А. // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений. Новосибирск. 1990. С. 114.
32. Куншенко Б. В., Мотняк Л. А., Неизвестная Т. А., Ильницкий С. О., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1986. Т. 22. Вып. 8. С. 1791-1792.
33. Kunshenko B. V., Ilnitskii S. O., Motnyak L. A., Lyalin V. V., Burmakov A. I., Yagupolskii L. M. // Bull. de la Societes Chimique de France. 1986. N 6. P. 974-979.
34. Куншенко Б. В., Ильницкий С. О., Мотняк Л. А., Лялин В. В., Ягупольский Л. М. // Х. орган. химии. 1987. Т. 23. Вып. 4. С. 833-838.
35. Куншенко Б. В., Ильницкий С. О., Мотняк Л. А., Лялин В. В., Ягупольский Л. М. // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии фторорганических соединений. Москва. 1986. С. 117.
36. Ильницкий С. О., Мотняк Л. А., Добрынин А. В., Платонова С. Д., Лялин В. В., Куншенко Б. В. // Тезисы докладов XV Украинской республиканской конференции по органической химии. Ужгород. 1986. С. 413.
37. Лялин В. В., Бурнаков А. И., Куншенко Б. В., Григораш Р. В., Козлова А. М., Руянцева Н. Ф., Мотняк Л. А., Алексеева Л. А. // Тезисы докладов XIII Украинской республиканской конференции по органической химии. Донецк. 1978. С. 47.

461200

AB 29.551