

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

ТИМОШЕНКО  
ВАДИМ МИХАЙЛОВИЧ

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ  
ПОЛІФТОРАЛКАНТІОНКАРБОНОВИХ КИСЛОГ

02.00.03 - органічна хімія

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ - 1994



00756829 (.)

хімії органічних сполук сірки  
Національної Академії Наук України

AB 30.617

Науковий керівник:  
доктор хімічних наук  
Ю. Г. Шермолівич

Офіційні опоненти:  
доктор хімічних наук  
Ю. Л. Ягупольський (ІОХ НАН України, м. Київ)  
кандидат хімічних наук  
С. М. Гайдамака (ІБОНХ НАН України, м. Київ)

Провідна установа:  
Одеський політехнічний університет, м. Одеса

Захист відбудеться "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1994 р. о \_\_\_ годині  
на засіданні Спеціалізованої вченої ради  
Д 016.05.01 при Інституті органічної хімії НАН України  
за адресою: 253 660, Київ-94, вул. Мурманська, 5

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці  
Інституту органічної хімії НАН України

Автореферат розісланий "15" \_\_\_\_\_ 1994 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, професор

А. Я. Ільченко

ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН України

Актуальність теми. Тіокарбонільні сполуки, які широко використовуються в органічному синтезі, формально аналогічні карбонільним. Проте різниця в просторовій будові і розподілі електронної густини між орбіталями, які приймають участь в утворенні подвійних зв'язків C=O і C=S, призводить до того, що тіокарбонільні сполуки менш стабільні, більш реакційнодатні і, що особливо важливо, в значній мірі піддаються впливу замісників в порівнянні з карбонільними сполуками. Особливо наглядно остання обставина проявляється у випадку сполук, що містять поліфторалкільний замісник біля тіокарбонільної групи. Відомі поліфтораліфатичні похідні тіокислот дуже реакційнодатні в реакціях приєднання і циклоприєднання і значно перевищують таку здатність у їх вуглеводневих аналогів. Наявність сусідньої перфторалкільної групи в тіокарбонільних сполуках призводить до суттєвого зміщення електронної густини з атома сірки на сусідній з ним атом вуглецю, на відміну від перфторалкільних карбонільних аналогів, для яких характерна поляризація по типу  $\delta^+ - \delta^-$ .

Ще однією характерною особливістю тіокарбонільних сполук, і в тому числі з поліфторалкільними замісниками, що принципово відрізняє їх від карбонільних аналогів, є існування похідних, в яких атом сірки 4- чи 6-валентний.

Але тіокарбонільні сполуки з поліфторалкільними замісниками і особливо їх похідні з атомом сірки в стані вищої валентності досліджені недостатньо.

Метою даного дослідження була розробка методів синтезу похідних поліфторалкантионкарбонових кислот і їх похідних з атомом 4 валентної сірки - сульфінімідів, вивчення їх електронної будови та хімічних властивостей.

Наукова новизна і практична цінність. В роботі розроблені методи синтезу ефірів і хлорангідридів поліфторалкантионкарбонових кислот, що полягають у використанні реакцій 1,1-дихлорполіфторалкілсульфідів і 1,1-дихлорполіфторалкілсульфенілхлоридів з сульфідами Zn і Cd і трифенілфосфіном відповідно. Показано, що 1,1-дихлорполіфторалкілсульфіди і сульфенілхлориди утворюються в результаті хлорування дитіоацеталів поліфторованих аліфатичних альдегідів. Вивчені реакції 1,1-дихлорполіфторалкілсульфенілхлоридів з аміаком і амінами. Запропоновано метод синтезу сульфінімідів нового типу, що містять атом хлору біля атому вуглецю сульфінімідного фрагменту, який полягає у

відщепленні хлористого водню від молекули 1,1-дихлорполіфторалкілсульфенамідів. Вивчені реакції нуклеофільного заміщення похідних поліфторалкантіонкарбонових кислот і сульфенамідів. Показано, що хлорангідриди і тіоестери поліфторалкантіонкарбонових кислот є ефективними діенофілами і утворюють похідні тіаїнів в реакціях з диметилбутадієном, тоді як сульфенаміди не є діенофілами, а в реакціях з олефінами поведуть себе як 1,3-диполі. Загальною властивістю хлорангідридів поліфторалкантіонкарбонових кислот і поліфторалканхлорсульфенамідів є легкість відщеплення молекули хлороводню від проміжних продуктів [4+2]- та [3+2]-циклоприєднання. Методом квантової хімії вивчена будова похідних поліфторалкантіонкарбонових кислот і сульфенамідів. Показано, що похідні алкілтіополіфторалкілдіглідротіаїнів характеризуються високою інотропною активністю і можуть бути використані для лікування серцево-судинних захворювань.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на XXVII конференції молодих вчених ІОХ НАН України, м. Київ, 1991 р.; на XIII Міжнародному симпозіумі по хімії фтору, м. Бохум (ФРН), 1991 р.; на XVI Українській конференції по органічній хімії, 1992 р., м. Тернопіль.

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 наукових праць і отримано позитивне рішення по заявці на патент.

Структура та об'єм дисертації. Робота викладена на 136 сторінках машинописного тексту, містить 10 таблиць, 12 малюнків, бібліографію 90 найменувань та складається зі вступу, трьох розділів, додатку та висновків.

В першому розділі узагальнені і систематизовані літературні дані про методи синтезу і властивості сульфенамідів, опубліковані до 1992 р. включно. В наступних розділах висвітлені результати досліджень автора.

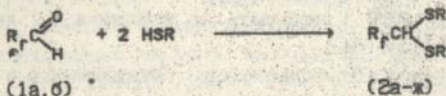
## ЗМІСТ РОБОТИ

1. Синтез похідних поліфторалкантіонкарбонових кислот і сульфенамідів.
  - 1.1. Синтез 1,1-дихлорполіфторалкілсульфідів і сульфеніхлоридів.

Нами розроблено новий підхід до синтезу похідних поліфторалкан-

тіонкарбонових кислот, що полягає у використанні доступних поліфторованих аліфатичних альдегідів.

При кип'ятінні поліфторальдегідів (1) з тіолами у присутності водовіднімаччого агенту утворюються дитіоацеталі (2) - термічно стабільні рідини, що дистилуються у вакуумі.



(1):  $R_f = (\text{CF}_2)_n\text{H}$  (а),  $(\text{CF}_2)_n\text{H}$  (б);

(2):  $R_f = (\text{CF}_2)_n\text{H}$ ,  $\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$  (а),  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$  (б),  $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (в),  
 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{п}$  (г),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (д),  $\text{п}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (е);

$R_f = (\text{CF}_2)_n\text{H}$ ,  $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (е);

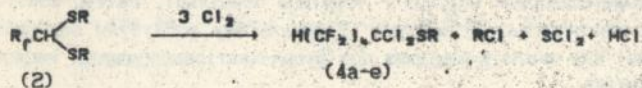
$R_f = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2$ ,  $R = \text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$  (ж)

Вони легко дегідрофторуються при дії водного розчину лугу з утворенням кетендитіоацеталів (3а-в):



(3):  $R = \text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$  (а),  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (б),  $\text{п}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (в)

При дії на дитіоацеталі (2) еквімолекулярної кількості хлору в  $\text{CCl}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  утворюються 1,1-дихлорполіфторалкілсульфіди (4):



(4):  $R_f = \text{H}(\text{CF}_2)_n$ ,  $R = \text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$  (а),  $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$  (б),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (в);

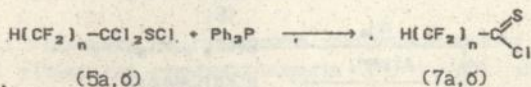
$\text{C}_6\text{H}_5$  (г),  $\text{п}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (д);

$R_f = \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2$ ,  $R = \text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$  (е)

Поліфторалкілсульфіди (4) є зручними вихідними для синтезу відповідних сульфенілхлоридів. Це було встановлено при вивченні їх взаємодії з хлором.



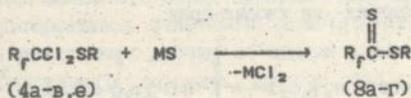
ходами 40-45% утворюються хлорангідриди (7а,б):



(7):  $n = 4$  (а), 6 (б)

Хлорангідриди (7а,б) - темно-вишневі леткі рідини з неприємним різким запахом, що дистилуються при атмосферному тиску, на відміну від нефторованих аналогів, які нестійкі вже при низьких температурах. Їх будова доведена даними спектроскопії ЯМР. Так, у спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сполук (7а) і (7б) спостерігаються триплети атомів вуглецю тіокарбонільних груп при 189.1 м.д. та 188.6 м.д., а також мультиплети атомів вуглецю поліфторалкільного фрагменту в області 103-117 м.д. та 101-118 м.д. відповідно.

Нами знайдений новий зручний метод синтезу алкілових ефірів поліфторалкандитіокарбонічних кислот (8), що полягає у взаємодії 1,1-дихлорполіфторалкілпропіл(бутил, бензил)сульфідів (4а-в) з сульфідами цинку чи кадмію. Реакція проходить при кип'ятінні в ацетонітрилі протязі 6 год., виходи сполук (8) досягають 70-75%. Необхідно відзначити, що з s-арилзаміщеними сульфідами (4г,д) дана реакція не йде. Реакція не проходить і в випадку використання сульфиду натрію. Напевно, утворення тіоефірів поліфторалкандітіокарбонічних кислот (8) в даному випадку протікає завдяки координації атомів  $\text{Zn}$  чи  $\text{Cd}$  з атомами хлору, що полегшує нуклеофільне заміщення біля атому вуглецю.



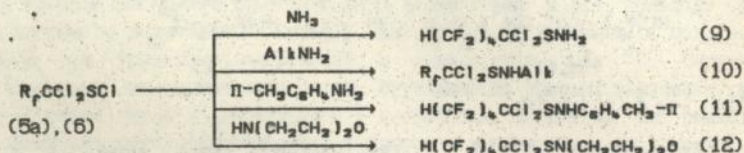
$\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$

(8):  $\text{R}_f = \text{N}(\text{CF}_2)_6$ ,  $\text{R} = \text{H-C}_2\text{H}_5$  (а),  $\text{H-C}_6\text{H}_5$  (б),  $\text{CH}_2\text{Ph}$  (в);  
 $\text{R}_f = \text{CF}_2(\text{CF}_2)_3$ ,  $\text{R} = \text{H-C}_2\text{H}_5$  (г)

### 1.3. Синтез поліфторалкіл-С-хлор-сульфінімідів.

Сульфенілхлориди (5а) і (6) легко реагують з аміаком, первинними

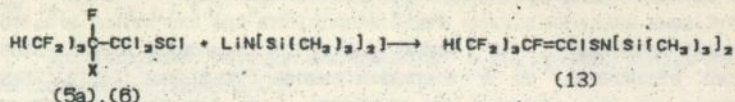
алкіл- і ариламинами, а також з діалкіламинами з утворенням сульфенамідів (9-12) з виходами 80-90%:



(10):  $\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_n$ ,  $\text{Alk} = \text{CH}_3$  (а), трет- $\text{Bu}$  (б);

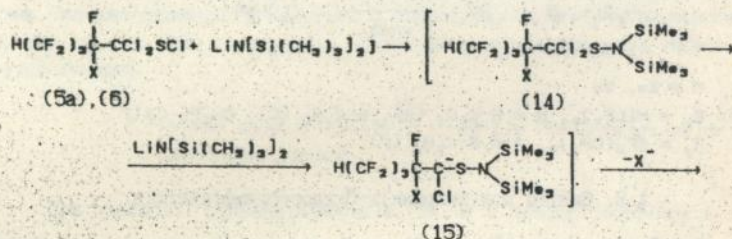
$\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CFCl}$ ,  $\text{Alk} = \text{трет-Бу}$  (в);

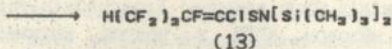
Цікаві результати отримані нами при вивченні реакції сульфенілхлоридів (5a) і (6) з гексаметилдисиліламідом літію (Li-силазаном). Незалежно від співвідношення реагентів відбувається не лише заміщення атому хлору біля атому сірки на біс(триметилсиліл)аміногрупу, але й дегалогенування поліфторхлоралкільного радикалу з утворенням сполуки (13):



$\text{X} = \text{F}$  (5a),  $\text{Cl}$  (6)

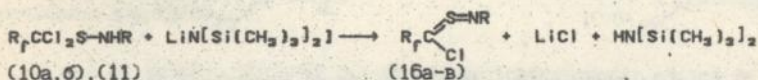
Можна припустити, що на першій стадії реакції проходить нуклеофільна атака молекули Li-силазану атому сірки з утворенням дисилілсульфенаміду (14), який піддається галогенофільній атаці іншою молекулою Li-силазану з утворенням карбаніона (15), що стабілізується шляхом елімінування фторид- чи хлорид-йону.





Слід відзначити, що утворення поліфторвінільного фрагменту характерно тільки для сульфенілхлоридів (5а) та (6). Сульфіді (4) і сульфенамід (12), що не містить протону біля атому азоту, в аналогічних умовах з Li-силазаном не реагують.

При дії гексаметилдисиліламіду літію на сульфенаміди (10а,б), (11) утворюються *n*-алкіл(арил)-*c*- $\omega$ -гідроперфторбутил-*c*-хлорсульфініміди (16а-в) - представники нового типу стійких сульфінімідів, що містять біля атому  $\text{sp}^2$ -гібридизованого атому вуглецю атом хлору.



(16) : R =  $\text{N}(\text{CF}_2)_2$ , R =  $\text{CH}_3$  (а), трет- $\text{Bu}$  (б),  $\text{p-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (в)

Сульфініміди (16а-в) - рідини жовто-гарячого кольору, які дистилуються у вакуумі. Їх будова підтверджена методом спектроскопії ЯМР, а склад - даними елементного аналізу, мономерність підтверджена даними мас-спектрометрії.

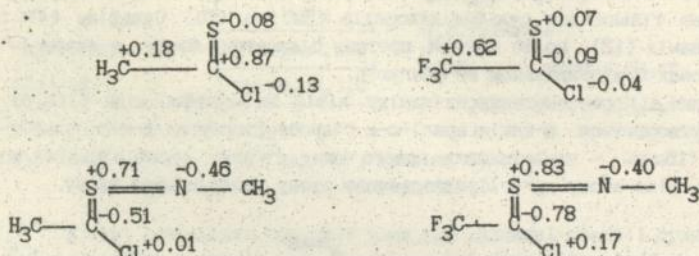
Всі описані в літературі сульфініміди містять біля атому азоту або електронегативний, або об'ємний замісник. Синтезований нами стійкий сульфінімід (16а), що містить біля атому азоту метильну групу, є першим представником даного типу сполук, стійкість якого можна пояснити тільки впливом електронегативного поліфторалкільного замісника біля  $\text{sp}^2$ -гібридизованого атому вуглецю. Тому доцільно зробити висновок, що альтернативою кінетичній стабілізації молекул за рахунок екранування реакційного центру об'ємними замісниками, є використання електроакцепторного замісника, природа стабілізації якого має, скоріше всього, термодинамічний характер.

## 2. Хімічні властивості похідних поліфторалкантионкарбонових кислот та сульфінімідів.

### 2.1. Електронна будова похідних поліфторалкантионкарбонових кислот і сульфінімідів.

Для з'ясування електронної природи синтезованих похідних тіон-

карбонових кислот і сульфінімідів були виконані квантовохімічні розрахунки модельних сполук методом МНДП з повною оптимізацією геометрії\*.



Дані розрахунків показують, що вплив перфторалкільної групи в хлорацетидридах тіокарбонових кислот призводить до змін електронної густини з атому тіонної сірки на зв'язаний з ним атом вуглецю, на відміну від нефторованих аналогів. Аналіз граничних молекулярних орбіталей показує, що всі нижчі вакантні МО тіокарбонільних сполук розташовані по енергії досить низько. Вклад орбіталей кратного зв'язку вуглець-сірка в НВМО значно вищий, ніж у інших атомів. Енергії НВМО фторовмісних тіокарбонільних сполук розміщені нижче, ніж нефторованих аналогів.

Таким чином, дані розрахунків дозволяють зробити висновок, що фторовмісні тіокарбонільні сполуки будуть ефективними дієнофілами.

Розраховані для молекул сульфінімідів величини зарядів на атомах також свідчать про значний дефіцит електронної густини на атомі сірки і надлишок електронної густини на сусідніх атомах вуглецю і азоту. При переході від метильного до трифторметильного похідного помітно зростає поляризація зв'язку  $\text{C}=\text{S}$  і загальна величина дипольного моменту. Також можна відзначити суттєвий позитивний заряд на атомі хлору в трифторметильних похідних, що дозволяє припустити незвичайне протікання реакцій цих сполук з нуклеофільними реагентами.

Найбільший внесок у ВЗМО сульфінімідів вносять рл-АО вуглецю та азоту сульфінімідного фрагменту. Енергії НВМО достатньо низькі,

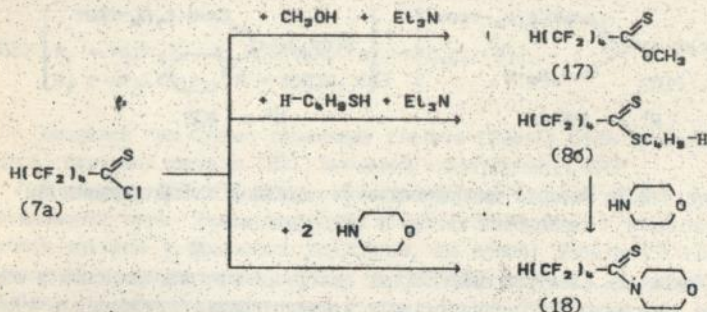
\*Розрахунки виконані ст. наук співр. ІОХ НАН України В. В. Пенськовським

особливо при наявності трифторметильних груп, але в цьому випадку внесок АО всіх центрів триади  $C=S=N$  майже однаковий.

На основі приведених даних можна зробити висновок, що сульфініміди, що містять біля  $sp^2$ -гібридизованого атому вуглецю атом хлору, вельми реакційноздатні, причому найбільш характерні для них реакції 1,3-циклоприседнання. Реакції нуклеофільного заміщення атома хлору повинні бути утруднені, через позитивний заряд на ньому і негативний заряд на атомі вуглецю. Реакціям [4+2]-циклоприседнання, в яких молекула сульфініміда  $HC(S)=S=NR'$  виступає дієнофілом, сприяють низькі енергетичні рівні НВМО, але не сприяє їх делокалізованість, що не дозволяє розглядати зв'язки  $C=S$  або  $N=S$  як єдині фрагменти для приседнання дієнофілу.

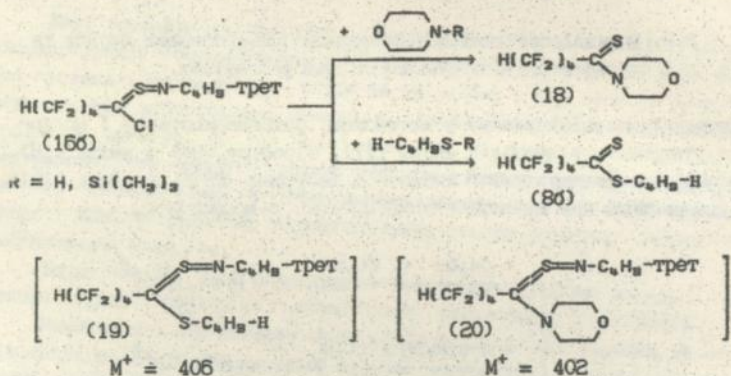
## 2.2. Реакції похідних поліфторалкантіонкарбонових кислот та сульфінімідів з нуклеофільними реагентами.

Хлорангідрид (7a) реагує з метанолом, бутилмеркаптаном і морфоліном з утворенням відповідно ефіру (17), тіофіру (86) і аміду (18) ω-гідроперфторвалеріанової кислоти з виходами 45-55%. Амід (18) також утворюється при взаємодії тіофіру (86) з морфоліном.



В той же час реакції сульфініміду (166) зі вторинними амінами і меркаптанами або їх триметилсилільними похідними призводять за даними спектроскопії ЯМР до утворення складної суміші продуктів, можливо із-за галогенофільної атаки нуклеофілом по позитивно зарядженому атому

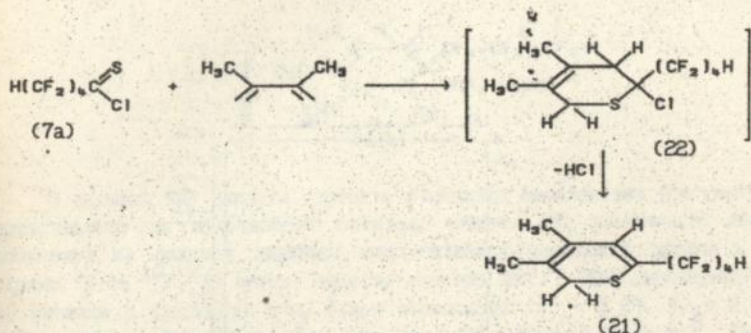
хлору. Єдиними виділеними в результаті дистиляції реакційних сумішей продуктами з виходами 15-20 % є амід (18) та тіоефір (86). Утворення цих продуктів можна пояснити розпадом термічно нестійких початково-утворених сульфінімідів (19) і (20), що в цілому характерно для сполук цього класу. Підтвердженням утворення сульфінімідів (19) і (20) може служити той факт, що в мас-спектрах, отриманих після дистиляції аміду (18) і тіоефіру (86), поряд з піками їх молекулярних іонів присутні слабкі піки молекулярних іонів відповідних сульфінімідів. В спектрах ПМР присутні сигнали залишкових трет-бутильних груп, а в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  - сигнали поліфторованих замісників, відмінні від сигналів основних продуктів.



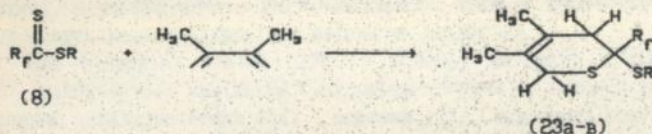
### 2.3. Реакції циклоприєднання похідних поліфторалкантіон-карбонових кислот і сульфінімідів.

Наявність електроноакцепторних поліфторалкільних замісників обумовлює легкість протікання реакцій хлорангідридів і тіоефірів тіон-карбонових кислот з діенами.

Хлорангідрид (7а) легко вступає в реакцію [4+2]-циклоприєднання з диметилбутадієном з утворенням циклічного адукту - похідного тіаіну (21), який утворюється при відщепленні в умовах реакції молекули хлорводню від проміжної сполуки (22):



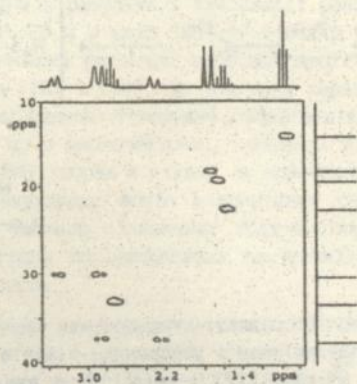
Тіоефіри поліфторалкантїонкарбонових кислот (8) також легко реагують з диметилбутадієном з утворенням тіаїнів (23). Причому необхідно відзначити, що ефір (17) і амід (18) в аналогічних умовах з диметилбутадієном не реагують.



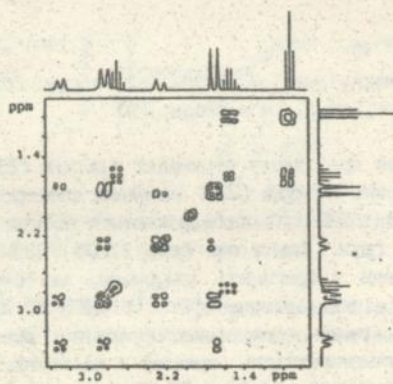
(23):  $\text{R}_f = \text{H}(\text{CF}_2)_n$ ,  $\text{R} = \text{H}-\text{C}_2\text{H}_7$  (а),  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9$  (б);  
 $\text{R}_f = \text{CF}_2(\text{CF}_2)_3$ ,  $\text{R} = \text{H}-\text{C}_2\text{H}_7$  (в)

Висновки про будову отриманих тіаїнів (23a-в) були зроблені на основі вивчення сполуки (23a) методами спектроскопії ЯМР.

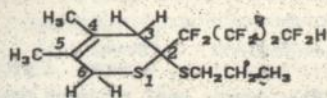
В спектрі ЯМР  $^{13}\text{C}$  спостерігаються чотири сигнали атомів вуглецю метиленових груп. Два з них (при 22.50 і 33.70 м.д.) віднесені до атомів вуглецю у фрагменті  $\text{scn}_2\text{ch}_2\text{ch}_2$  на основі двомірного спектру кореляції хімічних змін  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  (HETCOR) (мал. 1), оскільки відповідні їм сигнали метиленових протонів мають характерну для даного фрагменту мультиплетність (триplet і квінтет). Сигнали атомів вуглецю метиленових груп при 29.91 і 37.56 м.д. віднесено до атомів вуглецю  $\text{c}^6$  і  $\text{c}^3$  відповідно.



Мал.1. Спектр HETCOR сполуки (23a).



Мал.2. Спектр COSY сполуки (23a).

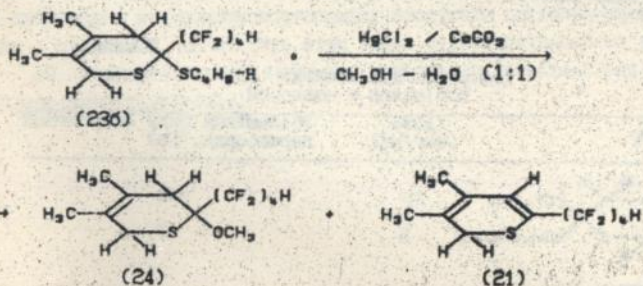


(23a)

В спектрі ПМР сигнали протонів кільцевих метиленових фрагментів представлено як мультиплети спінових систем АВ, компоненти яких розширені за рахунок дальньої спин-спінової взаємодії протонів з ядрами  $^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$ . На основі аналізу спектру ЯМР  $^1\text{H}$  COSY встановлено, що протони у фрагменті  $\text{C}^3\text{H}_2$  більш екрановані ( $\delta_{\text{H}_A} = 2.29$ ,  $\delta_{\text{H}_B} = 2.87$  м.д.), ніж в фрагменті  $\text{C}^6\text{H}_2$  ( $\delta_{\text{H}_A} = 2.87$ ,  $\delta_{\text{H}_B} = 3.33$  м.д.). Дане віднесення зроблене виходячи із даних спектру ЯМР HETCOR. На основі аналізу кросс-пиків в спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  COSY сполуки (23a) (мал. 2) виконане віднесення сигналів протонів і атомів вуглецю фрагментів  $\text{C}^4-\text{CH}_3$  і  $\text{C}^5-\text{CH}_3$ .

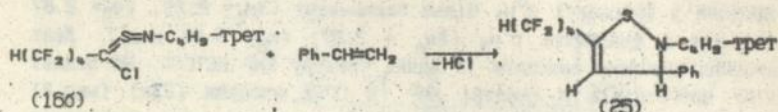
Оскільки тіаїна (23) можна розглядати як напівциклічні дитіоацетали, в умовах зняття дитіоацетального захисту карбонільної групи вони можуть давати відповідні кетони чи альдегіди.

При гідролізі тіаїна (23b) у водному метанолі в присутності  $\text{HgCl}_2$  відбувається заміщення бутилмеркаптогрупи на метоксигрупу з утворенням напівтіоацетала (24) і сполуки (21), яку можна розглядати як продукт дегілювання вихідного тіаїну, з приблизним співвідношенням 1:1.5.



При проведенні реакції у водному ацетоні єдиним продуктом реакції є сполука (21), будова якої доведена шляхом порівняння з продуктом циклоприєднання хлорангідриду (7а) з диметилбутадієном.

На відміну від тіокарбонільних сполук, сульфінімід (16б) не реагує з диметилбутадієном, тобто не являється дієнофілом. В той же час він є 1,3-діполем і реагує зі стирилом з утворенням похідного ізотіазолідину (25), будова якого доведена методами спектроскопії ЯМР та даними мас-спектрометрії.



В даному випадку, як і при взаємодії хлорангідриду (7а) з диметилбутадієном, відбувається відщеплення молекули хлористого водню від початковоутвореного продукту, що, певно, є характерним для таких сполук.

#### ДОДАТОК

Досліджена біологічна активність синтезованих сполук. Виявилось, що похідні алкілтіополіфторалкілдигідротіанів [в першу чергу, сполука (23а)], мають високу інотропну активність, порівняно з еталоном (Амрінон) (див. табл.).

Таблиця

Інотропна дія сполуки (23а)  
порівняно з еталоном

Речовина	Доза (мг/мл)	Збільшення сили скорочення передсердь, (%)
 (23а)	10	+42
 (23а)	3	+7
Амрінон	100	+40

## ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблені методи синтезу раніш невідомих 1,1-дихлорполіфторалкілсульфідів і 1,1-дихлорполіфторалкілсульфенілхлоридів, що полягають у хлоруванні дитіоацеталів поліфторованих аліфатичних альдегідів.

2. При взаємодії 1,1-дихлорполіфторалкілсульфенілхлоридів з трифенілфосфіном утворюються термічно стійкі хлорангідриди поліфторалкантіонкарбонових кислот.

3. Знайдено новий препаративно зручний метод синтезу тіоєфірів поліфторалкантіонкарбонових кислот.

4. На прикладі реакції 1,1-дихлорполіфторалкілсульфенілхлоридів з гексаметилдисиліламідом літію показана здатність останнього дегалогенувати поліфторхлоралкільний радикал.

5. Синтезовані сульфініміди нового типу, що містять біля  $sp^2$ -гібридизованого атому вуглецю атом хлору.

6. Показано, що хлорангідриди поліфторалкантіонкарбонових кислот вступають в реакції нуклеофільного заміщення зі спиртами, меркаптанами і амінами, а тіоєфіри - зі вторинними амінами.

7. Встановлено, що атом хлору в поліфторалкан-С-хлорсульфінімідах мало активний в реакціях нуклеофільного заміщення, про що свідчать також результати квантовохімічних розрахунків.

8. Показано, що хлорангідриди і тіоєфіри поліфторалкантіонкарбонових кислот є дієнофілами і легко вступають в реакції циклоприсоединення з диметилбутадієном, в той час як сульфініміди є 1,3-діполями і взаємодіють з олефінами з утворенням циклічних продуктів.

9. Спільною властивістю хлорангідридів поліфторалкантіонкарбонових кислот і поліфторалкан-С-хлорсульфінімідів є відщеплення молекули хлороводню від початковоутворених продуктів циклоприсоединення з дієноами і олефінами, що містять атом водню біля подвійного зв'язку C=C.

10. Знайдено високу інотропну активність похідних алкілтіополіфторалкілдігідротіанів.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Markovski L.N., Slusarenko E.I., Timoshenko V.M., Kamin-skaia E.I., Shermolovich Yu.G. // J.Fluor.Chem. 1991. V.54. N.1-3. P.404.
2. Shermolovich Yu.G., Slusarenko E.I., Timoshenko V.M., Rozhenko A.B., Markovski L.N. // J.Fluor.Chem. 1991. V.55. N.3. P. 329-333.
3. Марковский Л.Н., Слусаренко Е.И., Тимошенко В.М., Каминская Е.И., Кириленко А.Г., Шермолович Ю.Г. // ЖФХ. 1992. Т.28. N.1. С.14-22.
4. Шермолович Ю.Г., Тимошенко В.М., Роженко А.Б., Марковский Л.Н. // ЖФХ. 1992. Т.28. N.2. С.427-428.
5. Markovski L.N., Timoshenko V.M., Rozhenko A.B., Shermolovich Yu.G. // J.Fluor.Chem. 1994. V.66. N.1. P.7-8.
6. Марковский Л.М., Слусаренко О.І., Тимошенко В.М., Камінська О.І., Шермолович Ю.Г. // Тези доп. XVI Української конференції по органічній хімії. -Тернопіль. 1992. С.37.
7. Шермолович Ю.Г., Марковский Л.Н., Слусаренко Е.И., Тимошенко В.М. // "4,5-Диметил-2-н-пропилтио-2-ω-н-перфтор-бутил-3Н,6Н-тианин, обладающий инстропным действием, и способ его получения". Положительное решение Роспатента по заявке N 5068296.00 от 24.11.93.

Поліпсано к печати 26.01.94 Зак. 1333 тираж 100  
 размножено ГИЦ Минстата Украины ООП



AB 30.617

**AB 30.617**