

На правах рукописи

Бредихин Роман Андреевич

**РЕАКЦИИ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ С БРОМОМ
И ГАЛОИДАЛКАНАМИ.
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФТОРАРЕНСУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

(02.00.03 – Органическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, проф., зав. лаб.
Платонов Вячеслав Евдокимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Адонин Николай Юрьевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук
Селиванова Галина Аркадьевна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится 13 декабря 2013 г. в 9³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН по адресу 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Автореферат разослан ____ ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Шульц Эльвира Эдуардовна

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Полифторароматические серосодержащие соединения находят применение в оптике, электронике, технике, биохимии, медицине и сельском хозяйстве. Одним из основных подходов для их получения являются превращения полифторарентиолов, которые являются доступными соединениями. Реакции полифторарентиолов с галогеналканами и галогенаренами представляют интерес для получения сульфидов, содержащих полифторароматический фрагмент. Из полифторарентиолов получают полифтораренсульфонилхлориды и далее, полифтораренсульфонамиды, некоторые представители которых обладают биологической, в частности, противоопухолевой, активностью. Однако, сведения о химических свойствах полифторарентиолов и полифтораренсульфонилхлоридов ограничены сравнительно небольшим набором отдельных превращений, тогда как полифтораренсульфонилбромиды практически неизвестны. Можно ожидать, что полифтораренсульфонилбромиды окажутся более активны, чем полифтораренсульфонилхлориды, например, в реакциях с нуклеофилами и непредельными соединениями. Перспективным подходом для получения полифтораренсульфонилбромидов представляются реакции полифторарентиолов с бромом, которые до настоящего времени не изучали. С учетом этих обстоятельств, исследование химических свойств полифторарентиолов, направленное на выяснение их реакционной способности, а также путей их функционализации, является актуальной задачей.

Цель работы заключается в исследовании превращений полифторарентиолов под действием галоидалканов и брома для выяснения закономерностей таких процессов и разработки методов синтеза функциональных производных полифтораренов.

Научная новизна. В результате проведенного исследования выявлено, что реакции полифторарентиолов с галогенсодержащими соединениями происходят по нескольким направлениям. Превращения полифторарентиолов

с активными алкилгалогенидами происходит ожидаемо с замещением атома галогена на полифторарентиильную группу. При взаимодействии полифторарентиолов с тригалогенметанами (фтордихлорметаном, трихлорметаном, трибромметаном) наряду с образованием фторхлор-метилполифторарилсульфидов и трис(полифторарилтио)ортоформиатов соответственно, происходит образование гидрополифтораренов.

Действием на полифторарентиолы брома в кислой среде получены практически неизученные ранее полифтораренсульфонилбромиды, продемонстрировано влияние источника брома, кислоты и температуры на направление процесса и выход целевого продукта.

Исследованы превращения полифтораренсульфонилгалогенидов под действием нуклеофильных реагентов. В реакциях полифтораренсульфонилбромидов и -сульфонилхлоридов с галогенидами щелочных металлов в ацетонитриле обнаружена конкуренция между замещением атома галогена сульфонилогалогенидной группы и образованием галогенполифтораренов и гидрополифтораренов. При взаимодействии полифтораренсульфонилбромидов и -сульфонилхлоридов с полифторарентиолами происходит образование полифтордиарилдисульфидов.

Найдено, что в реакциях полифтораренсульфонилбромидов с алкенами и бутадиеном-1,3 реализуется радикальное присоединение к двойной углерод-углеродной связи. Показано, что полифтораренсульфонилбромиды значительно более активны, чем полифтораренсульфонилхлориды в данных превращениях.

Практическая ценность. Осуществлен синтез сульфидов, содержащих полифторароматический фрагмент, что позволяет приступить к изучению их химических превращений. Образование гидрополифтораренов в реакциях полифторарентиолов с тригалогенметанами является свидетельством в пользу реализации иных механизмов, чем описанные в литературе. Разработка метода получения полифтораренсульфонилбромидов открывает возможность использования данных соединений в тонком органическом

синтезе. Например, посредством реакции полифтораренсульфонилбромидов с непредельными соединениями можно осуществить введение полифтораренсульфонильной группы в структуру органического вещества. Показано, что взаимодействие полифтораренсульфонилбромидов с нуклеофильными реагентами может осложняться посторонними процессами, например, вследствие превращений полифтораренсульфонилбромидов под действием образующегося в реакции бромид-иона.

Публикации и апробация работы. Основной материал работы опубликован в четырех статьях («Journal of Fluorine Chemistry» (2010), электронный журнал «Fluorine Notes» (2010), «Журнал органической химии» (2011), сборник «Итоги диссертационных исследований» (2012)). Результаты работы представлены на Международной конференции “Current Topics in Organic Chemistry” (Новосибирск, 2011), Восьмом регулярном германо-российско-украинском симпозиуме по химии фтора (Звенигород, 2010), Всероссийских конференциях «Химия фтора» (Москва, 2006; Черноголовка, 2009), «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2007), Молодёжных конференциях по органической химии (Уфа, 2007; Суздаль, 2009).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 144 с., содержит 101 схему, 13 таблиц и 1 рисунок. Список литературы включает 196 наименований. Работа состоит из введения, одной главы литературного обзора, трех глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Первая глава содержит обзор литературных данных о реакциях аргентиолов, содержащих два и более атома галогена в ароматическом ядре, с электрофильными реагентами. В общей части диссертации (главы 2, 3 и 4) изложены и обсуждаются результаты, полученные автором, глава 4 содержит обсуждение строения полученных соединений. Пятая глава посвящена описанию эксперимента.

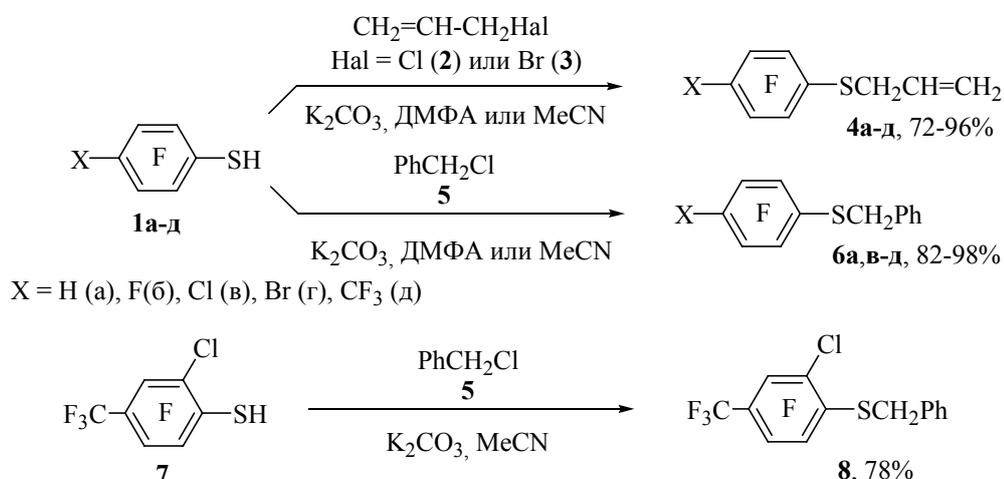
2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2.1. Реакции полифторарентиолов с электрофильными реагентами

2.1.1. Реакции полифторарентиолов с алкилгалогенидами

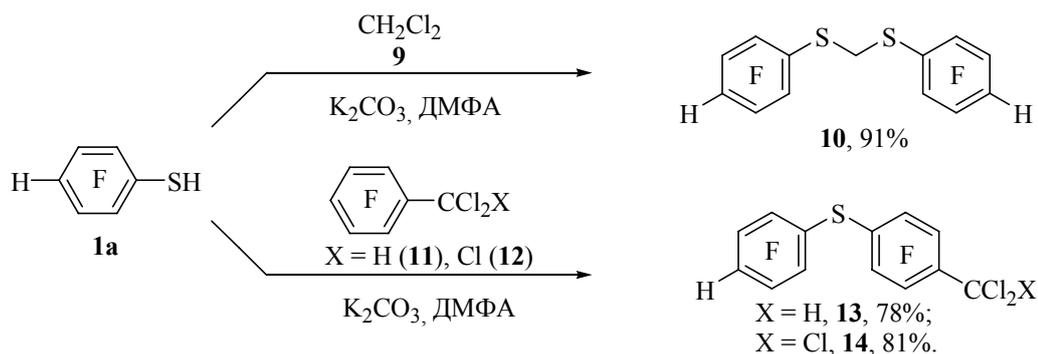
Показано, что полифторарентиолы **1а-д** реагируют с хлористым **2** или бромистым **3** аллилом при комнатной температуре с образованием аллил-полифторарилсульфидов **4а-д**, и с бензилхлоридом **5** с образованием бензилполифторарилсульфидов **6а,в-д** и **8** с высокими выходами (схема 1).

Схема 1



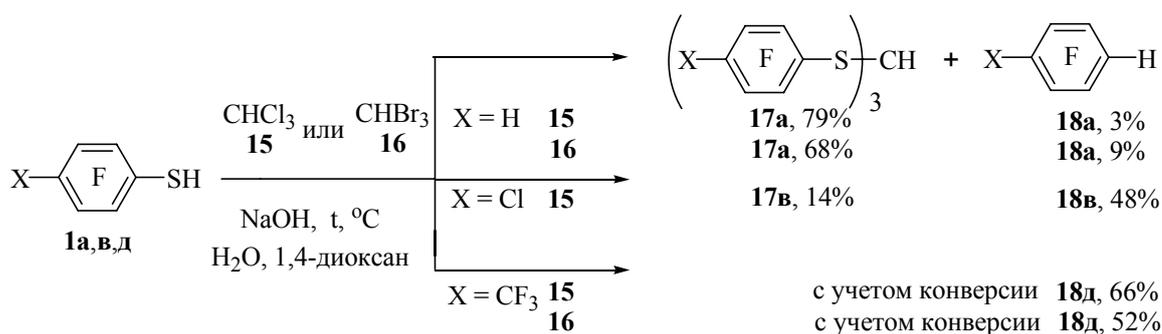
В реакции 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **1а** с дихлорметаном **9** в результате последовательного замещения атомов хлора на тетрафторбензолтиильные группы получен бис(2,3,5,6-тетрафторфенилтио)-метан **10**. При взаимодействии тиола **1а** с пентафторбензальхлоридом **11** и пентафторбензотрихлоридом **12** основным процессом является замещение атома фтора в положении 4 на тетрафторбензолтиильную группу с образованием сульфидов **13** и **14** соответственно (схема 2).

Схема 2



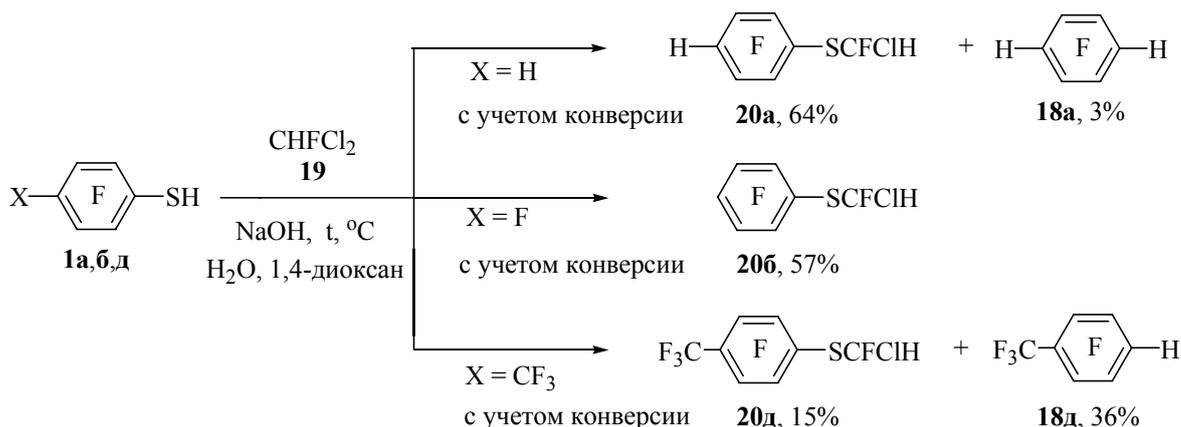
При взаимодействии тиола **1а** с трихлор-**15** или трибромметаном **16** получен преимущественно трис(2,3,5,6-тетрафторфенилтио)ортоформат **17а** наряду с небольшим количеством 1,2,4,5-тетрафторбензола **18а**, тогда как в реакции 4-хлор-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **1в** с соединением **15** основным продуктом является 1,2,4,5-тетрафтор-3-хлорбензол **18в**, а в реакции 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **1д** с соединениями **15** или **16** – $\alpha,\alpha,\alpha,2,3,5,6$ -гептафтортолуол **18д** (схема 3).

Схема 3



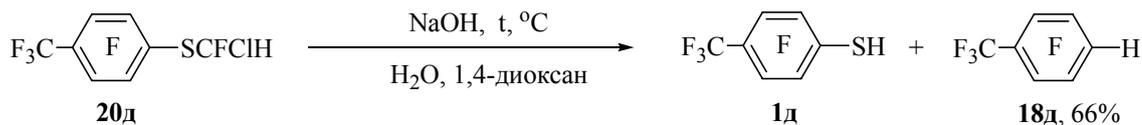
При взаимодействии полифторарентиолов **1а, б** с фтордихлорметаном **19** в качестве основных продуктов выделены фторхлорметилполифторарилсульфиды **20а, б**, тогда как в реакции тиола **1д** с соединением **19** преимущественно получен $\alpha,\alpha,\alpha,2,3,5,6$ -гептафтортолуол **18д** (схема 4).

Схема 4



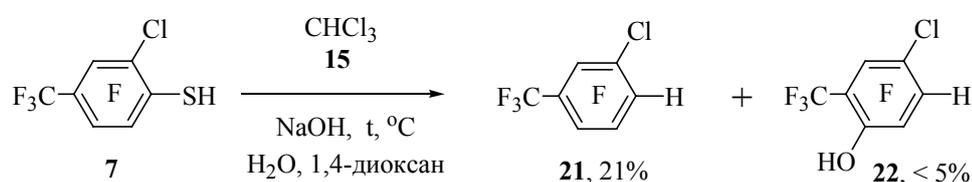
Показано, что при нагревании в щелочной среде фторхлорметил-(4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторфенил)сульфид **20д** полностью превращается в тиол **1д** и гидропроизводное **18д** (схема 5).

Схема 5



При взаимодействии 4-трифторметил-2,3,5-трифтор-6-хлорбензолтиола **7** с трихлорметаном **15** получается $\alpha,\alpha,\alpha,2,3,6$ -гексафтор-5-хлортолуол **21**, в котором тиольная группа заменена на атома водорода с сохранением *орто*-атома хлора. Побочным продуктом является 2-трифторметил-3,6-дифтор-4-хлорфенол **22** (схема 6).

Схема 6



2.1.2. Реакции полифторарентиолов с бромом.

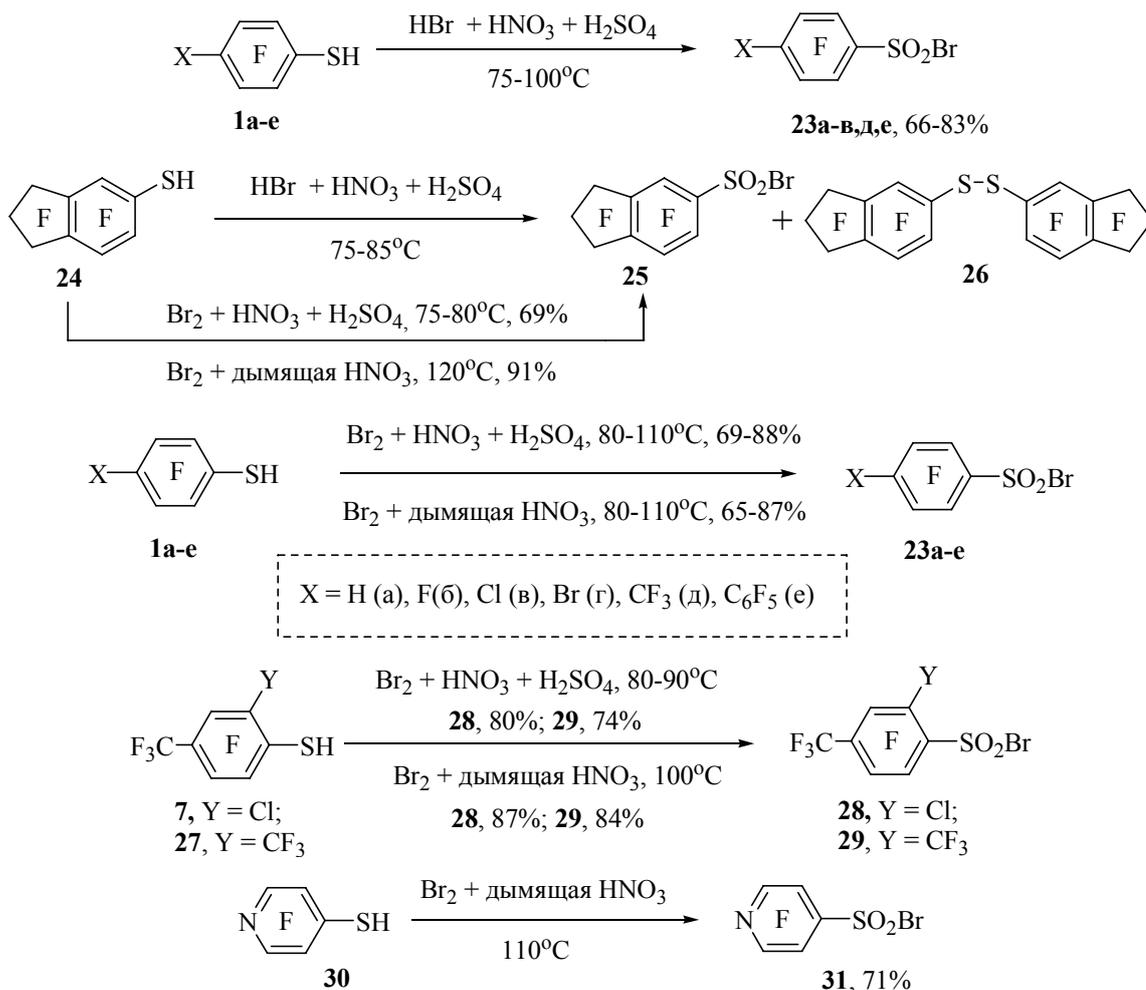
Получение полифтораренсульфонилбромидов

Пентафторбензолсульфонилбромид **23б** как единственный представитель полифтораренсульфонилбромидов был ранее получен последовательным действием диоксида серы и брома на пентафторфенилмагниихлорид. В то же время нефторированные аренсульфонилбромиды получают, в том числе, окислением арентиолов бромом в уксусной кислоте. Цель нашей работы состояла в изучении влияния полифторароматического кольца на свойства тиольной группы на примере действия на полифторарентиолы брома и его источников в кислой среде.

Найдено, что действие на полифторарентиолы **1a-d** и нафтафтордифенил-4-тиол **1e** смеси концентрированных азотной, серной и бромоводородной кислот приводит к полифтораренсульфонилбромидам **23a-e** с хорошими выходами. Наличие сульфонилбромидной группы подтверждается присутствием в ИК-спектрах соединений интенсивных полос поглощения в области 1150 см⁻¹ и 1350 см⁻¹. Однако при действии данной смеси реагентов на нафтафториндан-5-тиол **24** удалось получить лишь смесь нафтафториндан-

5-сульфонилбромида **25** и соответствующего октадекафтордиинданилдисульфида **26**. Показано, что полного превращения тиола **24** в сульфонилбромид **25** удастся добиться при использовании смеси концентрированных азотной и серной кислот с бромом или смеси дымящей азотной кислоты с бромом. Действие данных смесей реагентов на другие полифторарентиолы также приводит к сульфонилбромидам с хорошими выходами (схема 7).

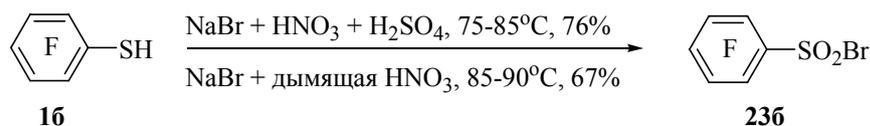
Схема 7



Напротив, снижение концентрации азотной кислоты приводит к уменьшению выхода целевого соединения.

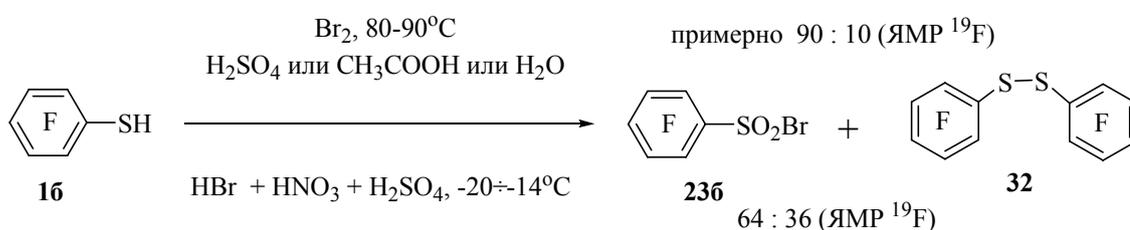
В качестве источника брома можно использовать бромид натрия. В реакции пентафторбензолтиола **16** со смесью бромида натрия и дымящей азотной кислоты или смеси бромида натрия и концентрированных азотной и серной кислот также получается пентафторбензолсульфонилбромид **23б** (схема 8).

Схема 8



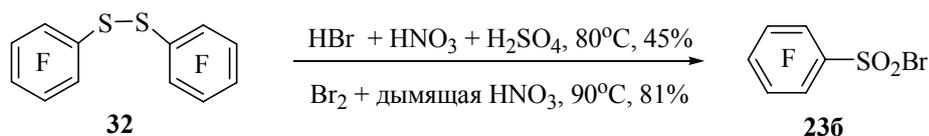
Взаимодействие тиола **16** с бромом в среде концентрированной серной кислоты, ледяной уксусной кислоты или воды приводит к образованию трудноразделимых смесей сульфенилбромида **236** и декафтордифенилдисульфида **32**. Образование дисульфида **32** также происходит при снижении температуры реакции тиола со смесью концентрированных азотной, серной и бромоводородной кислот (схема 9).

Схема 9



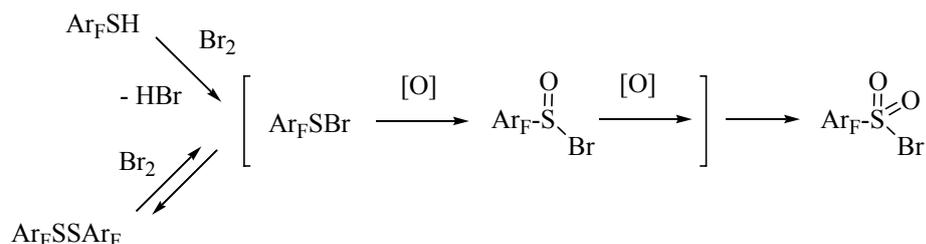
Найдено, что дисульфид **32** также превращается в сульфенилбромид **236**, однако в более жёстких условиях (схема 10). Следовательно, дисульфид **32**, скорее всего, не является интермедиатом на пути окисления тиола **16** в сульфенилбромид **236**.

Схема 10



По-видимому, в условиях реакции из полифторарентиола или полифтордиарилдисульфида образуется полифтораренсульфенилбромид, который затем окисляется в целевой полифтораренсульфенилбромид (схема 11). Окислителем, например, выступает концентрированная азотная кислота. Ранее подобная схема была предложена для превращения полифторарентиолов в полифтораренсульфонилхлориды действием хлора в уксусной кислоте (J.C. Tatlow с соавт., 1963).

Схема 11



Достоинством предлагаемого способа получения полифтораренсульфонилбромидов является использование недорогих доступных реактивов общего пользования (бром, бромоводородная кислота, бромид натрия, серная и азотная кислоты), сравнительно небольшое время реакции, хорошие выходы и чистота целевых продуктов. Исходные полифторарентиолы могут быть получены из доступных полифтораренов, некоторые являются коммерчески доступными соединениями.

2.2. Химические свойства полифтораренсульфонилгалогенидов

Наиболее распространёнными превращениями сульфонилгалогенидов являются реакции с нуклеофильными реагентами. В нашей работе приведены некоторые результаты, полученные при изучении взаимодействия полифтораренсульфонилгалогенидов с галогенидами щелочных металлов, полифторарентиолами, непредельными соединениями (гексен-1, хлористый аллил, бромистый аллил, бутадиен-1,3).

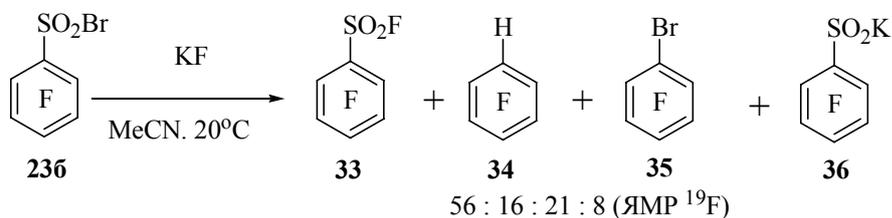
2.2.1. Реакции с галогенидами щелочных металлов

Можно было ожидать, что при взаимодействии полифтораренсульфонилгалогенидов с галогенидами щелочных металлов будет происходить замещение атомов галогена сульфонилгалогенидной группы.

Действительно, при взаимодействии сульфонилбромида **236** и фторида калия получается пентафторбензолсульфонилфторид **33**, однако при этом неожиданно образуется пентафторбензол **34**, бромпентафторбензол **35** и пентафторбензолсульфинат калия **36** в значительном количестве (схема 12).

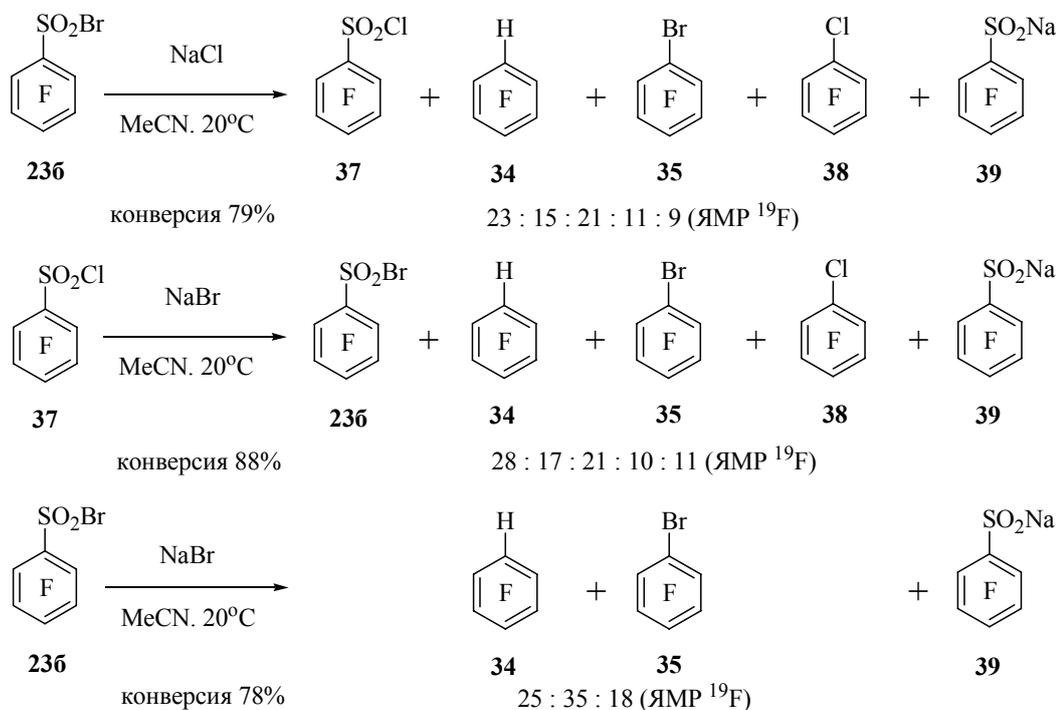
Таким образом, наряду с ожидаемым замещением атома галогена сульфонилогалогенидной группы, происходит образование гидропроизводного и галогенполифторарена.

Схема 12



При взаимодействии сульфонилбромида **236** с хлоридом натрия (1:1) наблюдали образование пентафторбензолсульфонилхлорида **37** наряду с соединениями **34** и **35**, хлорпентафторбензолом **38** и пентафторбензолсульфинатом натрия **39**. Подобный результат наблюдали также при взаимодействии сульфонилхлорида **37** с бромидом натрия. Реакция сульфонилбромидом **236** с бромидом натрия (1:2) приводила к образованию соединений **34**, **35** и **39** (схема 13). Образование соединений **34**, **35**, **38** подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{19}F и ГХ-МС.

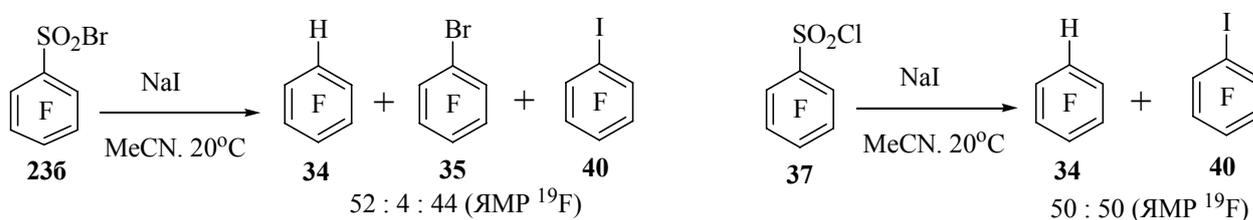
Схема 13



При взаимодействии сульфонилбромидом **236** или сульфонилхлоридом **37** с иодидом натрия (1:2) в MeCN уже через 1 мин наблюдали потемнение

реакционной смеси, вызванное образованием иода. Продуктами реакции оказались преимущественно пентафторбензол **34** и иодпентафторбензол **40** (ЯМР ^{19}F , ГХ-МС) (схема 14).

Схема 14

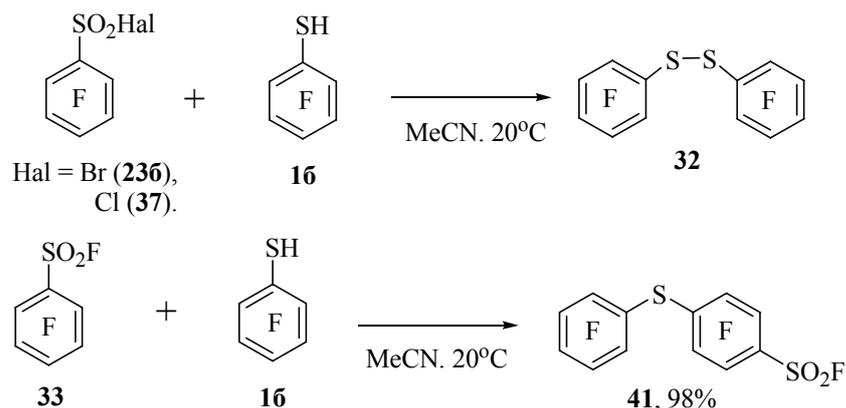


Таким образом, наряду с замещением атома галогена сульфонилогалогенидной группы, происходят иные превращения полифтораренсульфонилгалогенидов под действием бромид- или иодид-ионов (при взаимодействии сульфонила бромида **236** с фторидом калия или хлоридом натрия бромид-ион образуется в реакционной смеси в ходе процесса). Наблюдаемые превращения согласуются, с одной стороны, с известным качественным порядком реакционной способности галогенид-ионов в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода ($\text{S}_{\text{N}}2$) в апротонном растворителе (ДМФА, MeCN) фторид > хлорид > бромид > иодид; с другой стороны, с возрастанием восстановительных свойств галогенид-иона в порядке хлорид < бромид < иодид.

2.2.2. Взаимодействие полифтораренсульфонилгалогенидов и полифторарентиолов

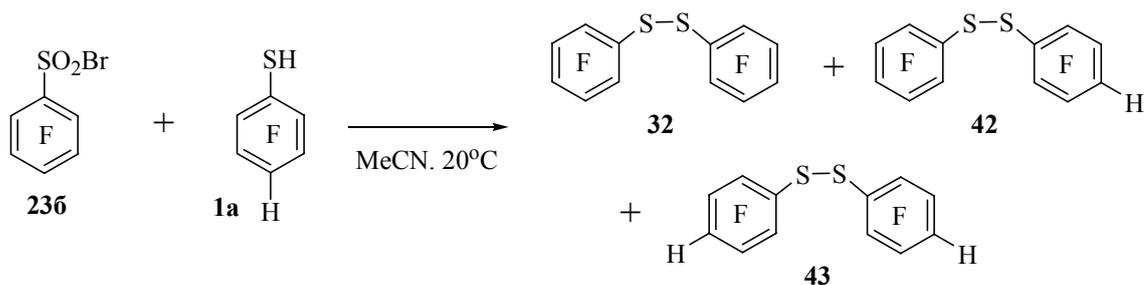
Найдено, что при взаимодействии пентафторбензолсульфонилбромида **236** или -сульфонилхлорида **37** с тиолом **16** получается, в основном, декафтордифенилдисульфид **32**. Полное превращение 1 моля сульфонилогалогенида достигается при расходовании 5 молей тиола. В отличие от этого, реакция пентафторбензолсульфонилфторида **33** с тиолом **16** происходит с замещением атома фтора в *para*-положении сульфонила фторида **33** с образованием 4-пентафторфенилтио-2,3,5,6-тетрафторбензолсульфонилфторида **41** (схема 15).

Схема 15



При взаимодействии сульфонила бромида **236** и 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **1a** получена смесь дисульфида **32**, 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-нонафтордифенилдисульфида **42** и 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенилдисульфида **43** (схема 16).

Схема 16



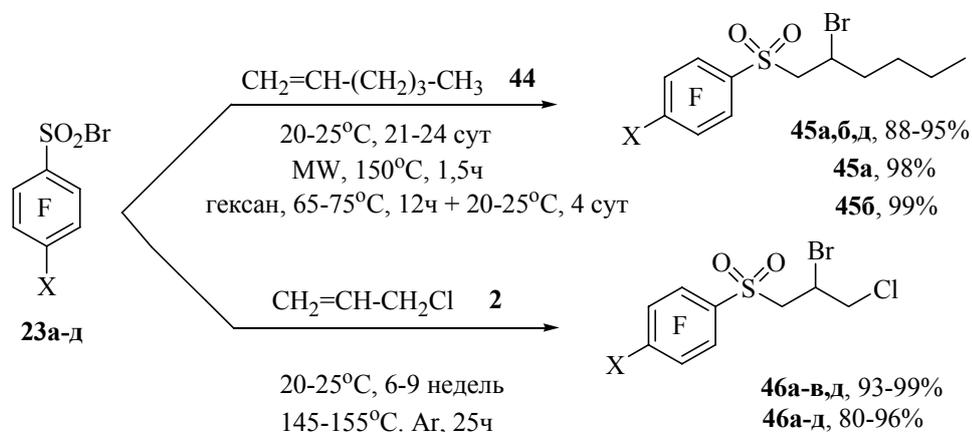
2.2.3. Взаимодействие полифтораренсульфонилбромидов с ненасыщенными соединениями

Ранее было показано, что при нагревании в жёстких условиях в присутствии рутениевого катализатора сульфонила хлорид **37** вступает в реакцию присоединения к олефинам или силиловым эфирам енолов. Учитывая меньшую энергию связи S-Br по сравнению с таковой связью S-Cl, можно было предполагать, что полифтораренсульфонилбромиды будут легче вступать в реакции с олефинами.

Показано, что при взаимодействии полифтораренсульфонилбромидов с гексеном-1 **44** или хлористым аллилом **2** получают соответственно 1-полифтораренсульфонил-2-бромгексаны **45a,б,д** и 1-полифтораренсульфонил-2-бром-3-хлорпропаны **46a-д** с высокими выходами (схема 17).

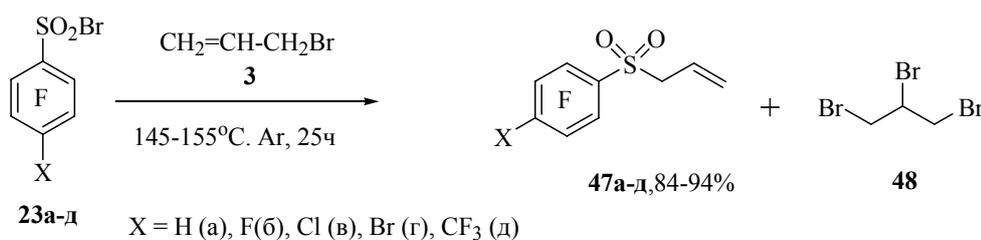
Присоединение происходит как при нагревании в растворителе (гексан) или без него, так и при комнатной температуре.

Схема 17



В то же время, реакция сульфониловидов **1a-д** с бромистым аллилом **3** приводит к образованию смеси соответствующего аллилполифторарилсульфона **47a-д** и 1,2,3-трибромпропана **48** (схема 18). Данное направление реакции не зависит от температуры реакции или присутствия катализатора (CuI). Очистку аллилполифторарилсульфона от трибромпропана осуществляют, промывая продукт реакции гексаном, при этом выход выделенного сульфона **47a-д** составляет 60-70%.

Схема 18

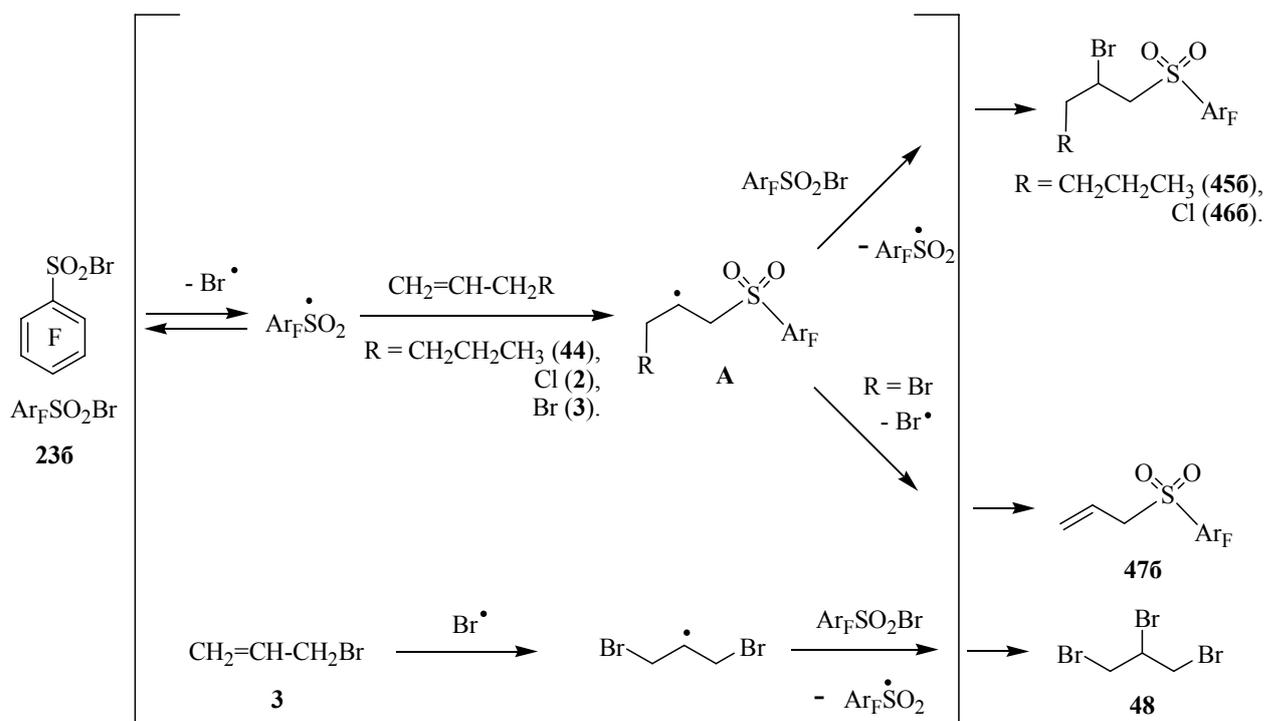


Освещение смеси сульфониловида **23б** и соединения **3** УФ-лампой в течение 3 ч приводит к полной конверсии сульфониловида **23б**, тогда как в параллельном опыте при освещении только рассеянным дневным светом конверсия сульфониловида **23б** составила около 7% (^{19}F ЯМР). К полной конверсии приводит также нагревание смеси сульфониловида **23б** и соединения **3** в присутствии 20 мол. % иодида меди(I) при 150°C в течение 3 ч. При освещении реакционной смеси сульфониловида **23б** и соединения **3** рассеянным дневным светом при $17-21^\circ\text{C}$ за 15 сут на свету

конверсия составила 94%, тогда как за 17 сут при той же температуре в отсутствие освещения – 44%. Добавление в реакционную массу гидрохинона (25 мол. %) снижало конверсию соединения **236** до 17%.

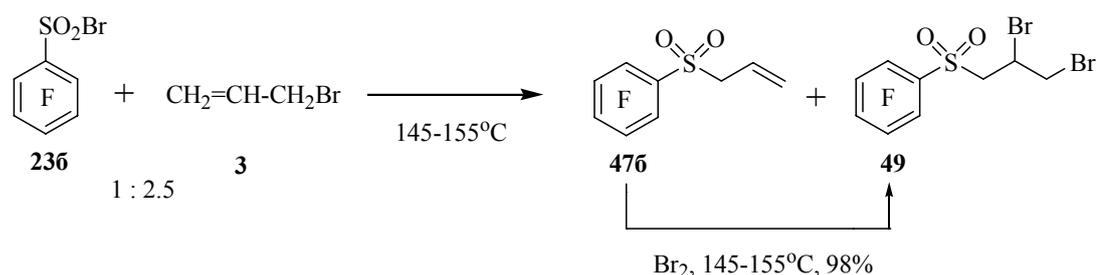
Возможна, например, следующая схема образования продуктов реакции (на примере превращения пентафторбензолсульфонилбромида **236**). Вначале происходит гомолитический разрыв связи сера-бром в молекуле сульфонилбромида **236** с образованием пентафторбензолсульфонильного радикала, который затем присоединяется к двойной связи алкена. Образующийся при этом вторичный радикал (**A**) реагирует с сульфонилбромидом **236** (цепной процесс) или бром-радикалом с образованием конечного продукта реакции – соединений **456** или **466**. Однако, если вторичный радикал (**A**) содержит в β -положении легко уходящую группу – атом брома, то, по-видимому, происходит его элиминирование с образованием аллилпентафторфенилсульфона **476**. Атом брома, в свою очередь, перехватывается молекулой соединения **3**, находящегося в избытке, с образованием трибромпропана **48** (схема 19).

Схема 19



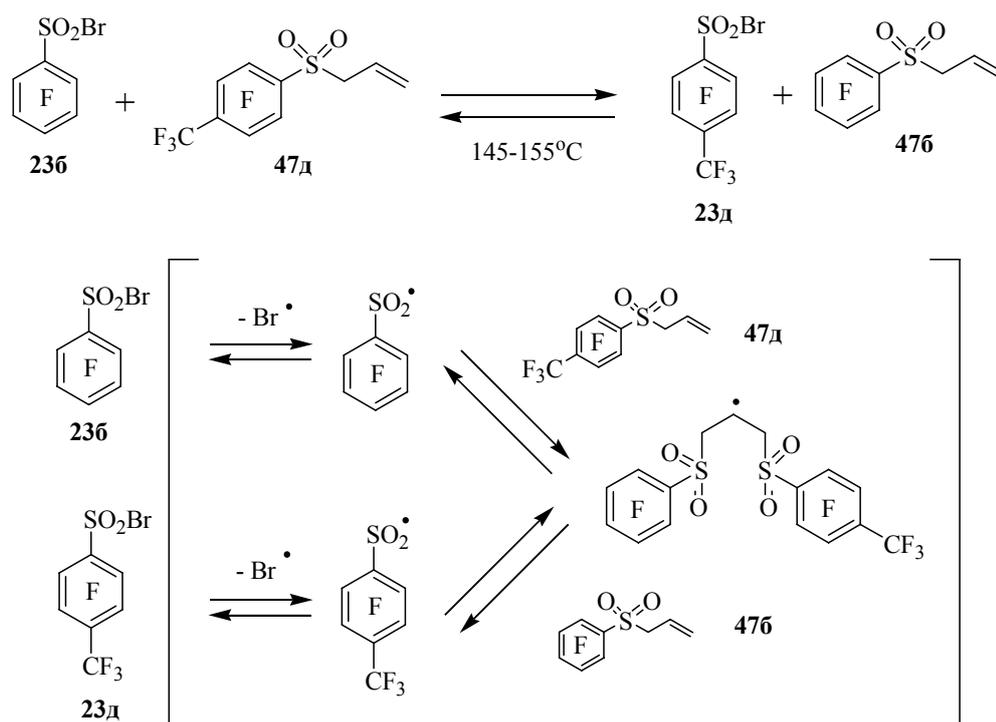
В роли акцептора бром-радикала может выступать и образующийся аллилполифторарилсульфон **47б**. Так, уменьшение мольного соотношения бромистого аллила **3** и сульфонилабромида **23б** с 4 : 1 до 2.5 : 1 приводит к образованию наряду с трибромпропаном **48** незначительного количества 1-пентафторфенилсульфонил-2,3-дибромпропана **49** (^1H ЯМР, ^{19}F ЯМР). Дибромпроизводное **49** также получается с высоким выходом при нагревании аллилпентафторфенилсульфона **47в** с бромом (схема 20).

Схема 20



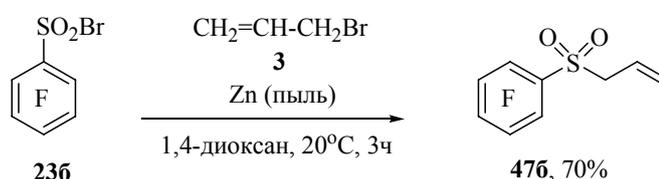
Найдено, что нагревание сульфонилабромидов **23б,д** с полученными аллилполифторарилсульфонами **47б,д** приводит не к продуктам присоединения, а к «переносу» аллильного фрагмента между реагирующими веществами, что также можно объяснить легкостью фрагментации промежуточно образующегося радикала типа А (схема 21).

Схема 21



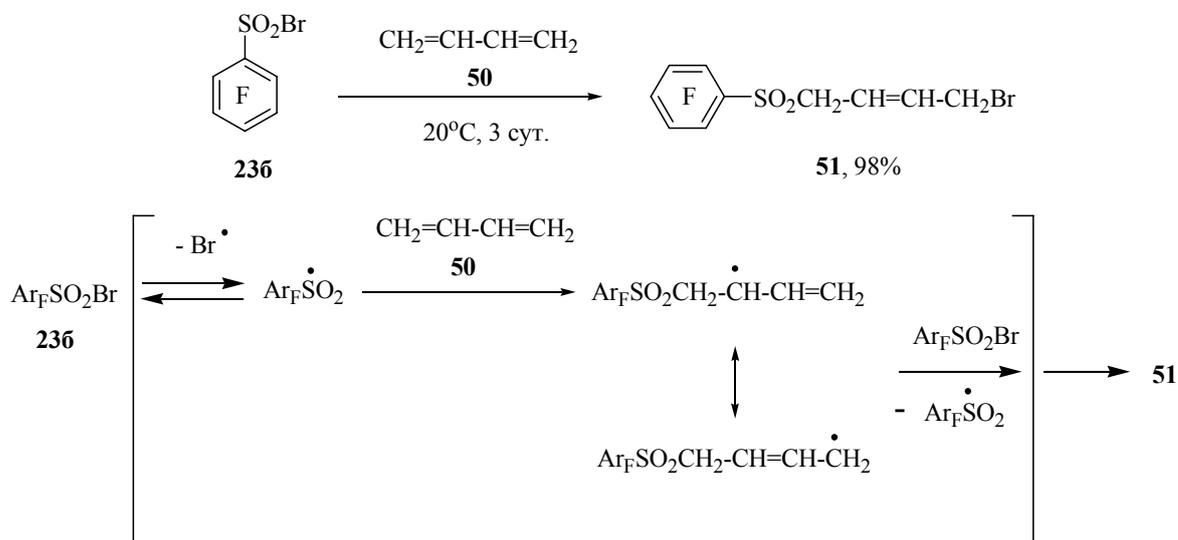
Образование трибромпропана **48** в реакции сульфонилбромида **236** с бромистым аллилом **3** удается подавить, если проводить процесс в 1,4-диоксане в присутствии цинковой пыли (схема 22). Цинк, по-видимому, способствует образованию аренсульфонильных радикалов, и, кроме того, подавляет образование трибромпропана **48** за счет восстановления бром-радикала в бромид-ион, который не взаимодействует с бромистым аллилом **3**. Побочным процессом является образование небольшого количества пентафторбензола **34**. Другие растворители менее пригодны: в гексане реакция не идет, а в ацетонитриле доля арена **34** увеличивается.

Схема 22



Показано, что при взаимодействии пентафторбензолсульфонилбромида **236** с бутадиеном-1,3 **50** при комнатной температуре получается продукт 1,4-присоединения – 1-пентафторбензолсульфонил-4-бромбутен-2 **51** с высоким выходом. По-видимому, сначала происходит образование пентафторбензолсульфонильного радикала, который присоединяется к соединению **50**. Присоединение атома брома в положение 4 приводит к аддукту **51** (схема 23).

Схема 23



ВЫВОДЫ

1. Взаимодействие полифторарентиолов с алкигалогенидами приводит к алкилполифторарилсульфидам. В реакциях полифторарентиолов с тригалогенметанами направление процесса зависит от природы атома галогена тригалогенметана, природы заместителей в структуре полифторарентиола и приводит к дигалогенметил(полифторарил)сульфидам, трис(полифторарилтио)ортоформиатам, гидрополифтораренам. Образование гидрополифтораренов обнаружено впервые.
2. Разработан метод получения полифтораренсульфонилбромидов действием на полифторарентиолы смеси брома и дымящей азотной кислоты, брома и концентрированных азотной и серной кислот или смеси концентрированных бромоводородной, азотной и серной кислот. С помощью предложенного метода синтезированы полифторбензолсульфонилбромиды, содержащие в полифторароматическом кольце атомы водорода, галогенов, трифторметильные группы, а также сульфонилбромиды ряда перфтордифенила, перфториндана, перфторпиридина.
3. Обнаружено, что реакции полифтораренсульфонилхлоридов и -бромидов с галогенидами щелочных металлов в ацетонитриле приводят к элиминированию серосодержащей группы и образованию галогенполифтораренов и гидрополифтораренов.
4. Найдено, что в реакциях полифтораренсульфонилхлоридов и -бромидов с полифторарентиолами получают полифтордиарилдисульфиды. При взаимодействии сульфонилгалогенидов и тиолов, содержащих разные полифторарильные группы, образуется смесь полифтордиарилдисульфидов.
5. Показано, что полифтораренсульфонилбромиды вступают в реакции радикального присоединения к двойной связи алкенов с образованием полифтораренсульфонилбромалканов. Конверсия полифтораренсульфонилхлоридов в аналогичных условиях незначительна. Радикальное присоединение полифтораренсульфонилбромидов к бромистому аллилу

приводит к аллилполифторарилсульфонам. Найдена обратимость реакции аллилполифторарилсульфонов с полифтораренсульфонилбромидами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Vyacheslav E. Platonov, Roman A. Bredikhin, Alexander M. Maksimov, Victor V. Kireenkov. A novel and efficient method for the synthesis of polyfluoroarenesulfonyl bromides from polyfluoroarenethiols // Journal of Fluorine Chemistry – 2010 – V. 131. – P. 13-16. doi:10.1016/j.fluchem.2009.09.011
2. R.A. Bredikhin, A.M. Maksimov, V.E. Platonov. Reactions of polyfluoroarenethiols with electrophiles. Synthesis and some transformations of allyl polyfluoroaryl sulfides and sulfones // Электронный журнал Fluorine notes. – 2010. – Vol. 6 (73).
http://notes.fluorine1.ru/contents/history/2010/6_2010/letters/letter3.html
3. Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов. Реакции полифтораренсульфонилбромидов с бромистым аллилом. Получение аллилполифторарилсульфонов // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 47. – Вып. 3. – с. 380-384.
4. Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов Полифтораренсульфонилбромиды: получение и реакции с алкенами // в сб.: «Итоги диссертационных исследований». Том 1. – Материалы IV Всероссийского конкурса молодых ученых. – М.: РАН, 2012. – 163 с. – с. 69-80.

Результаты диссертационной работы представлены на конференциях

1. Р.А. Бредихин, В.Е. Платонов, В.В. Киреевков, А.М. Максимов. Полифтораренсульфонилбромиды. Синтез и некоторые реакции. VII Всероссийская конференция «Химия фтора», Москва, 2006, P-55.
2. Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов. Метод синтеза полифтораренсульфонилбромидов. Всероссийская научная конференция

«Современные проблемы органической химии», Новосибирск, 2007. – Тезисы докладов, С-20, с. 70.

3. Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов. Синтез полифтораренсульфонилбромидов из полифторарентиолов // X Молодёжная конференция по органической химии, Уфа, 2007. – Тезисы докладов, с. 34.

4. Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов. Полифтораренсульфонилгалогениды. Превращения сульфонилогалогенидной функции. VIII Всероссийская конференция «Химия Фтора», Черноголовка, 2009. – Тезисы докладов, с. 46.

5. Р.А. Бредихин, А.М. Максимов, В.Е. Платонов. Взаимодействие полифтораренсульфонилбромидов с бромистым аллилом. XII Молодёжная конференция по органической химии, Суздаль, 2009. – Сборник, с. 38-39.

6. R.A. Bredikhin, A.M. Maksimov, V.E. Platonov Reactions of polyfluoroarenethiols with electrophiles. Synthesis and some transformations of allyl polyfluoroaryl sulfides and sulfones // 8th Regular German-Russian-Ukrainian Symposium on Fluorine Chemistry: Abstracts – Zvenigorod, Russia, 2010 – L-11.

7. Р.А. Бредихин. Полифтораренсульфонилбромиды в органическом синтезе. «Химия в современном мире». Пятая всероссийская конференция студентов и аспирантов. Санкт-Петербург, 2011. – Тезисы докладов, с. 324-325.

8. Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Platonov V.E. Some new aspects of the chemistry of polyfluoroarenesulfonyl halides // International conference “Current Topics in Organic Chemistry”: Book of abstracts – Novosibirsk, Russia, 2011. – P. 84.

Формат бумаги 60x84 1/16. Объём 1 печ.л.

Тираж 110 экз.

Отпечатано на ротапринтере Новосибирского института
органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН
630090, Новосибирск, 90, пр. акад. Лаврентьева, 9

