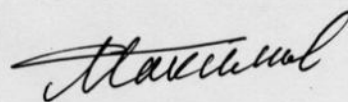


На правах рукописи



МАКСИМОВ АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ЦИКЛОПЕНТА[Ь]ТИОФЕНА И
2,3-ДИГИДРОБЕНЗО[Ь]ТИОФЕНОВ**

(02.00.03 – Органическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Новосибирском институте органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Платонов Вячеслав Евдокимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Адонин Николай Юрьевич
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт Катализа СО РАН

кандидат химических наук
Колчина Елена Федоровна
научный сотрудник
ФГБУН НИОХ СО РАН

Ведущая организация: Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН (ФГБУН ИНЭОС РАН),
г. Москва

Защита состоится « 1 » марта 2013 года 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 – 630090, г. Новосибирск, проспект
Академика Лаврентьева, 9

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Автореферат разослан «29» января 2013 года

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Т.Д. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Данная работа выполнена в области химии серосодержащих полифторорганических соединений. Интерес к такого рода соединениям обусловлен возможностью с их помощью решать различные теоретические вопросы органической химии, а также их потенциальным практическим использованием. К настоящему времени серосодержащие полифторорганические соединения нашли применение в науке, технике, медицине, сельском хозяйстве.

Среди полифторорганических соединений различных классов существенный интерес представляют полифторароматические соединения. Методы получения этих соединений активно разрабатываются, и, в связи с этим, их химические свойства являются предметом широких исследований.

В химии полифторароматических соединений привлекает внимание реакция полифтораренциклоалкенилирования, заключающаяся в образовании различных полифтораренциклоалкенов, в частности полифтораренциклопентенов, при сопиrolизе функциональных производных ароматических соединений с полифторолефинами в проточной системе. Эти процессы являются непрерывными и протекают в трубчатых реакторах. В то же время тиoаналоги полифтораренциклопентенов, содержащих в ароматическом и алициклическом кольцах атом серы, являются недоступными соединениями. Имеются отрывочные сведения о получении лишь некоторых представителей этого класса соединений в качестве побочных продуктов. Химические свойства такого типа соединений являются неисследованными. В этой связи разработка методов получения тиoаналогов полифтораренциклопентенов и изучение их химических свойств является актуальной задачей.

Целями работы является разработка методов синтеза неизвестного ранее 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[b]тиофена и практически неисследованных полифторированных 2,3-дигидробензо[b]тиофенов; изучение взаимодействия этих соединений с электрофильными, нуклеофильными реагентами, различными окислителями.

Научная новизна и практическая ценность. В работе осуществлено исследование сопирилиза различных серосодержащих ароматических функциональных производных с полифторолефинами в проточной системе с целью синтеза тиааналогов полифтораренциклопентенов, содержащих атом серы в ароматическом или алициклическом кольцах. В результате проведённого исследования разработаны методы синтеза тиааналогов полифторированных аренциклопентенов. Рассмотрены пути образования этих соединений с участием промежуточных радикалов и проведено их сравнение с известными механизмами образования полифторинданов и полифтортетралинов.

Показано, что при сопирилизе 2-замещенных тиафена с тетрафторэтиленом (ТФЭ) в проточной системе в качестве основного продукта получается 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[b]тиофен. Аналогично, при взаимодействии с ТФЭ представителя другого ряда производных тиафена - 3-тиофентиола, в качестве основного продукта получается также 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[b]тиофен. В реакциях сопирилиза бензолтиола либо дифенилдисульфида или его 4,4'-дизамещенных с ТФЭ в присутствии иода основными продуктами являются 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[b]тиофен или его 5-производные. При взаимодействии бензолтиола либо дифенилдисульфида с трифторхлорэтиленом и I_2 получена смесь изомерных трифторхлор-2,3-дигидробензо[b]тиофенов. Аналогично, в реакциях пентафторбензолтиола с ТФЭ либо *o*-Н-тетрафторбензолтиола с ТФЭ в присутствии иода образуется перфтор-2,3-дигидробензо[b]тиофен. Найдено, что это соединение получается в качестве основного продукта при сопирилизе 4-замещенных тетрафторбензолтиолов с ТФЭ в присутствии иода, при этом функциональная группа в положении 4 заменяется на атом фтора.

Показано, что при взаимодействии 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[b]-тиофена с HNO_3 образуется смесь моонитропроизводных примерно в равном соотношении, тогда как в реакции с H_2SO_4 происходит гидролиз диформетиленовых групп. При взаимодействии 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[b]тиофена с электрофильными реагентами (Br_2 , HNO_3) электрофил преимущественно

вступает в положение 5. Тетрафтор-2,3-дигидробензо[b]тиофены под действием окислителей (H_2O_2 , KMnO_4) дают соответствующие сульфоксиды и сульфоны.

Найдено, что при реакции 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[b]тиофена с нуклеофильными реагентами (LiAlH_4 , CH_3Li) происходит раскрытие фторированного алициклического кольца по связи C-S. Этот метод можно использовать для синтеза практически недоступных фторсодержащих орто-замещенных бензолтиолов и трифторстиролов.

Показано, что при взаимодействии перфтор-2,3-дигидробензо[b]тиофена с нуклеофильными реагентами (CH_3ONa , KSH) нуклеофил вступает в положение 6. В то же время реакции соответствующего сульфоксида с нуклеофильными реагентами протекают преимущественно по положению 5. Полученные производные сульфоксидов легко восстанавливаются в соответствующие сульфиды. Таким образом, при использовании реакций нуклеофильного замещения и последующего восстановления, могут быть синтезированы производные перфтор-2,3-дигидробензо[b]тиофена, содержащие заместитель как в 5-ом так и в 6-ом положениях.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на Республиканской конференции молодых ученых и специалистов «Синтез, строение и реакционная способность органических соединений» (1978 г.), на 3-й и 4-й Всесоюзных конференциях по химии фторорганических соединений (1978, 1982 гг.), на 11-ом и 12-ом Международных симпозиумах по химии фтора (1985, 1998 гг.), на 11-ом Международном симпозиуме по органической химии серы (1984 г.), на 6-й Международной конференции по органическому синтезу (1986 г.), на 2-ом Советско-Немецком симпозиуме по химии фтора (1988 г.), на 14-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (1989 г.), на 10-м Европейском симпозиуме по химии фтора (1992 г.), на 19-ой Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы (1995 г.).

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в 5 статьях и тезисах 11 докладов.

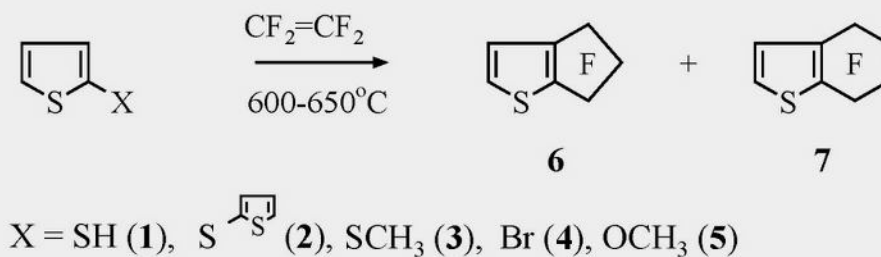
Объем и структура работы. Диссертация изложена на 192 страницах и состоит из введения, обзора литературы, трех глав, посвящённых обсуждению полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 163 наименования. Работа содержит 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Получение полифторированных цикlopента[b]тиофена и 2,3-дигидробензо[b]тиофенов

Показано, что при сопиrolизе 2-меркаптотиофена **1**, 2,2'-дитиенилсульфида **2**, 2-(метилтиo)-тиофена **3**, а также 2-бромтиофена **4** и 2-метокситиофена **5** с тетрафторэтиленом (ТФЭ) в проточной системе в качестве основного продукта образуется 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[b]тиофен **6**, наряду с 4,4,5,5,6,6,7,7-октафторциклогекса[b]тиофеном **7** (схема 1).

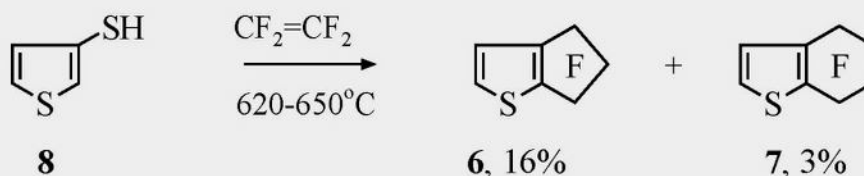
Схема 1



Наиболее высокий выход соединения **6** (10-28%) наблюдается при использовании производных тиофена с серосодержащими заместителями.

Взаимодействие 3-тиофентиола **8** с ТФЭ в условиях реакции 2-замещенных тиофена также приводит к образованию в качестве основного продукта соединения **6**, наряду с соединением **7** (схема 2).

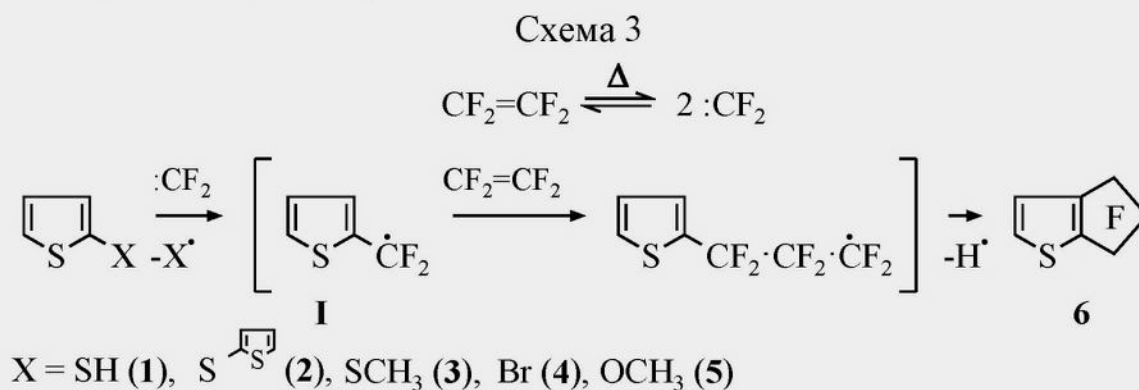
Схема 2



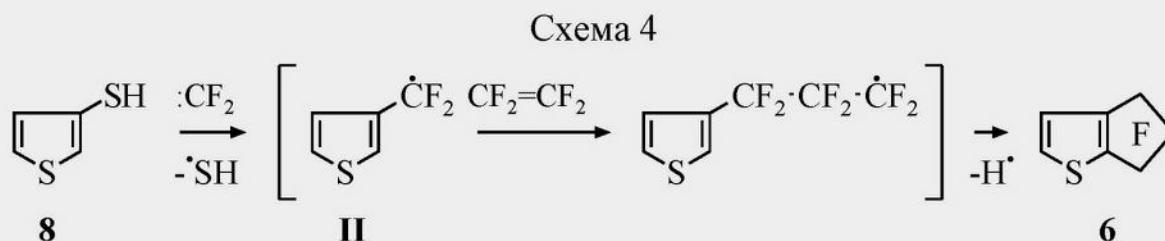
Невысокие выходы соединения **6**, а также соединения **7** обусловлены низкой термической стабильностью в первую очередь исходных соединений.

Наиболее вероятный путь образования соединения **6** может включать

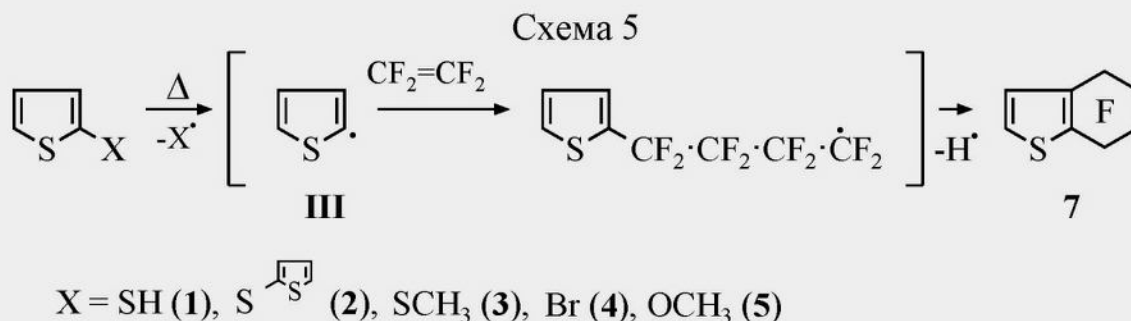
участие промежуточного 2-тиенилдифторметильного радикала **I**. Генерация этого радикала, видимо, происходит при взаимодействии производного тиафена с дифторкарбеном. Последний образуется при пиролизе ТФЭ. Последующее взаимодействие радикала **I** с ТФЭ, видимо, приводит к генерации 3-(2-тиенил)-гексафторпропильного радикала, внутримолекулярное замыкание которого и дает соединение **6** (схема 3).



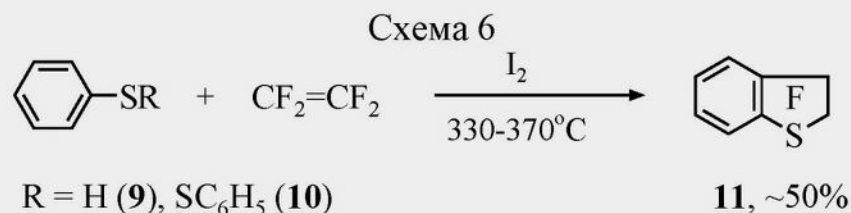
Образование соединения **6** при сопирилизе 3-тиофентиола **8** с ТФЭ может быть представлено схемой, аналогичной приведенной выше, с участием промежуточного 3-тиенилдифторметильного радикала **II** (схема 4).



Появление соединения **7** в реакционных смесях в реакциях сопирилиза 2-замещенных тиафена или тиола **8** с ТФЭ можно представить через промежуточно термически генерируемые 2- или 3-тиенильные радикалы, взаимодействующие далее с ТФЭ. На схеме 5 приведено образование соединения **7** из 2-замещенных тиафена с участием промежуточного 2-тиенильного радикала.

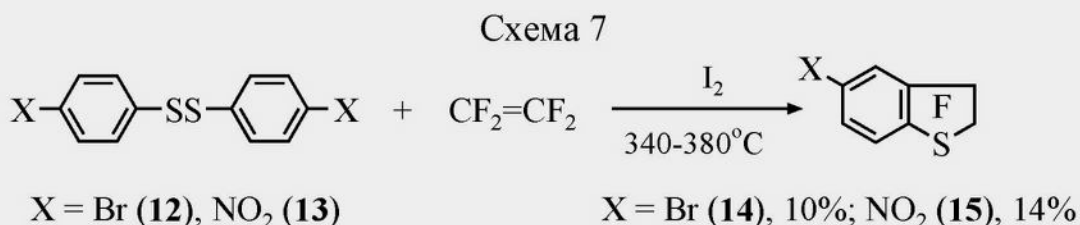


Показано, что при сополиролизе бензолтиола **9**, а также дифенилдисульфида **10** с ТФЭ в присутствии иода в проточной системе в качестве основного продукта получается 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен **11** (схема 6).



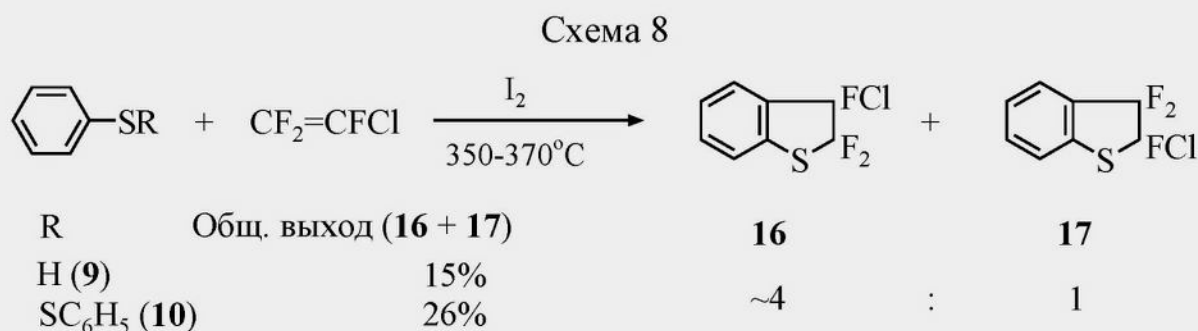
При сополиролизе бензолтиола **9** с ТФЭ в присутствии ДМСО также получается соединение **11** (выход 30%).

На примерах 4,4'-дибром- **12** и 4,4'-динитродифенилдисульфида **13** показано, что взаимодействие с ТФЭ протекает аналогично, и при этом образуются соответствующие 5-бром- и 5-нитро-2,2,3,3-тетрафтордигидробензо[*b*]тиофены (**14** и **15** соответственно) (схема 7).



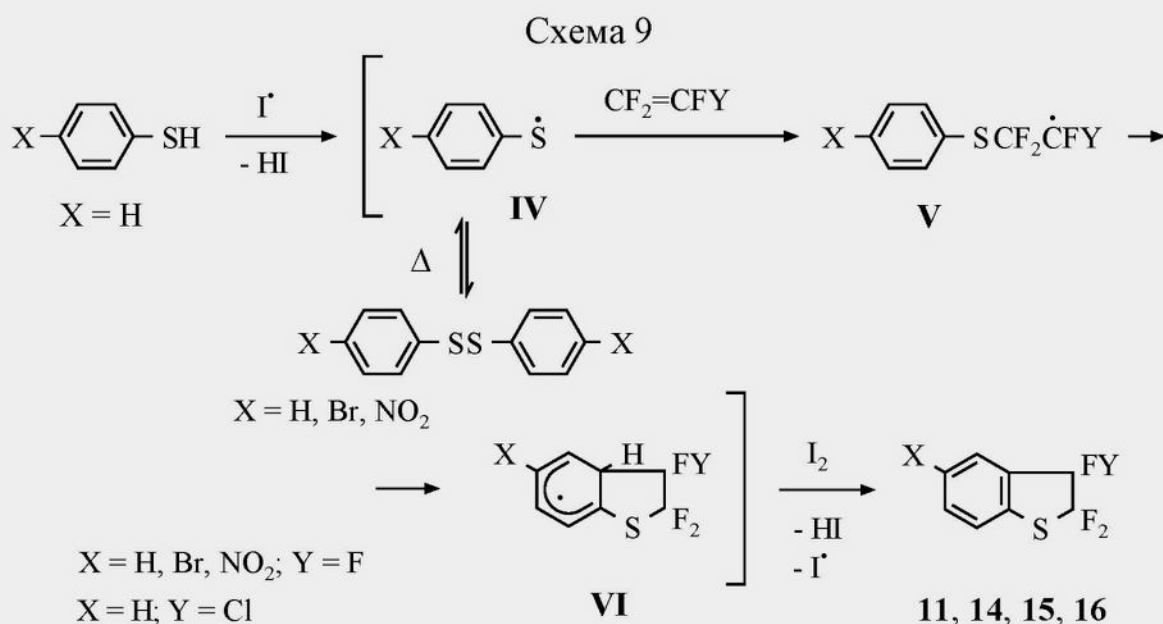
Невысокий выход целевых продуктов в этом случае, вероятно, может быть объяснен меньшей термической стабильностью данных 4,4'-дизамещенных дисульфидов **12** и **13**, приводящей к сильному осмолению реакционной смеси.

Показано, что взаимодействие бензолтиола **9** и дифенилдисульфида **10** с трифторхлорэтиленом в аналогичных условиях приводит к образованию в качестве основных продуктов изомерных 3-хлор-2,2,3-трифтор- и 2-хлор-2,3,3-трифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов (**16** и **17** соответственно) (схема 8).



Подобным образом протекает реакция и в присутствии ДМСО (общий выход соединений **16** и **17** составляет ~10%).

Образование полифтордигидробензотиофенов **11**, **14**, **15** и **16** при сопирилизе бензолтиола **9** и диарилдисульфидов **10**, **12** и **13** с полифторолефинами можно представить схемой при участии радикалов бензотиильного типа. Аренстильный радикал **IV** взаимодействует с полифторолефином, давая 2-аренсульфанилполифторэтильный радикал **V**, при внутримолекулярной циклизации которого образуется соответствующий полифтордигидробензотиофен (схема 9).

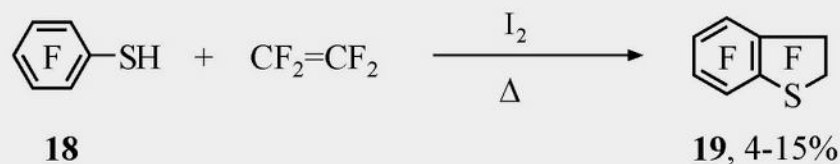


Участие в процессе образования полифтордигидробензотиофенов радикалов типа **V** согласуется с результатами сопирилиза соединений **9** и **10** с трифторхлорэтиленом, при котором наблюдалось преимущественное образование соединения **16**. Известно, что тиильные радикалы атакуют трифторхлорэтилен по CF_2 -группе с образованием промежуточных радикалов аналогичного строения (Harris J.F. et al., 1961).

Показано, что при сопирилизе пентафторбензолтиола **18** с ТФЭ в присутствии иода в проточной системе при 310-370°C, образуется перфтор-2,3-дигидробензо[b]тиофен **19** (схема 10).

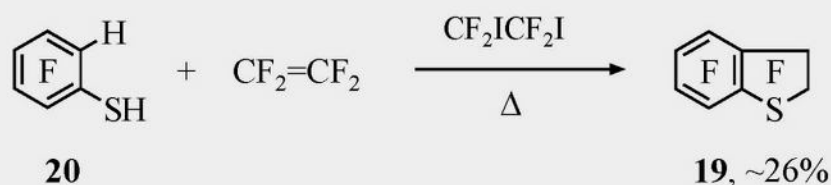
Однако содержание целевого продукта в смеси невелико. Образование соединения **19**, вероятно, можно представить схемой, аналогичной таковой для

Схема 10



образования дигидробензотиофена **11**. Невысокий выход соединения **19** можно объяснить большей затрудненностью внутримолекулярной циклизации промежуточного радикала $\text{Ar}_\text{F}\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{F}_2$, обусловленной атакой электрофильным радикалом связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-F}$ и трудностью отрыва атома фтора из соответствующего промежуточного радикального σ -комплекса по сравнению с аналогичными процессами при образовании соединения **11** из тиола **9** и ТФЭ (схема 9). Действительно, при сопирилизе *o*-Н-тетрафторбензолтиола **20** с ТФЭ в присутствии иода или 1,2-дииодтетрафторэтана как источника иода при 390-450°C дигидробензотиофен **19** получается с более высоким выходом (схема 11).

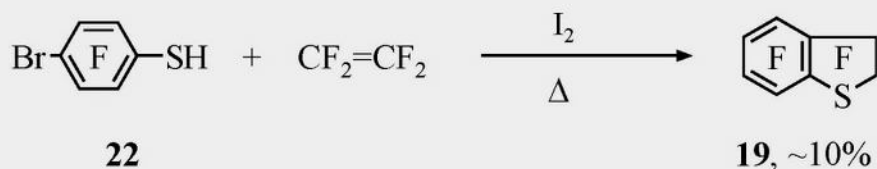
Схема 11



Синтез соединения **19** был также осуществлен на основе 4-замещенных тетрафторбензолтиолов с учетом известных данных об образовании перфториндана в качестве основного продукта при сопирилизе перфтор-*n*-крезола с ТФЭ при 600-700°C (Malyuta N.G. et al., 1975).

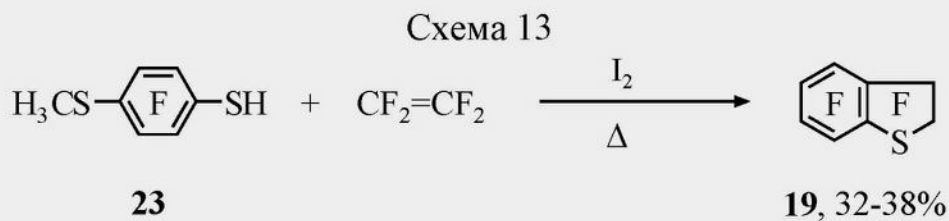
Показано, что при сопирилизе 4-трифторметил-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **21** с ТФЭ в присутствии иода при 400-415°C образуется соединение **19** (выход ~9%). Этот же продукт получается при сопирилизе 4-бромтетрафторбензолтиола **22** с ТФЭ в близких условиях (схема 12).

Схема 12



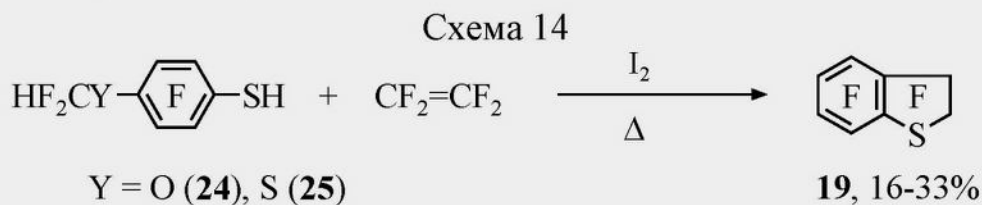
Нами был исследован также сопирилиз и других 4-замещенных

тетрафторбензолтиолов. Показано, что при сопирилизе 4-метилтиотетрафторбензолтиола **23** с ТФЭ в присутствии иода при 400-440°C происходит образование соединения **19** и при этом выход достигает 38% (схема 13).



При сопирилизе 4,4'-бис(метилтио)октафтордифенилдисульфида с ТФЭ в отсутствие иода также было получено соединение **19** (выход 32%).

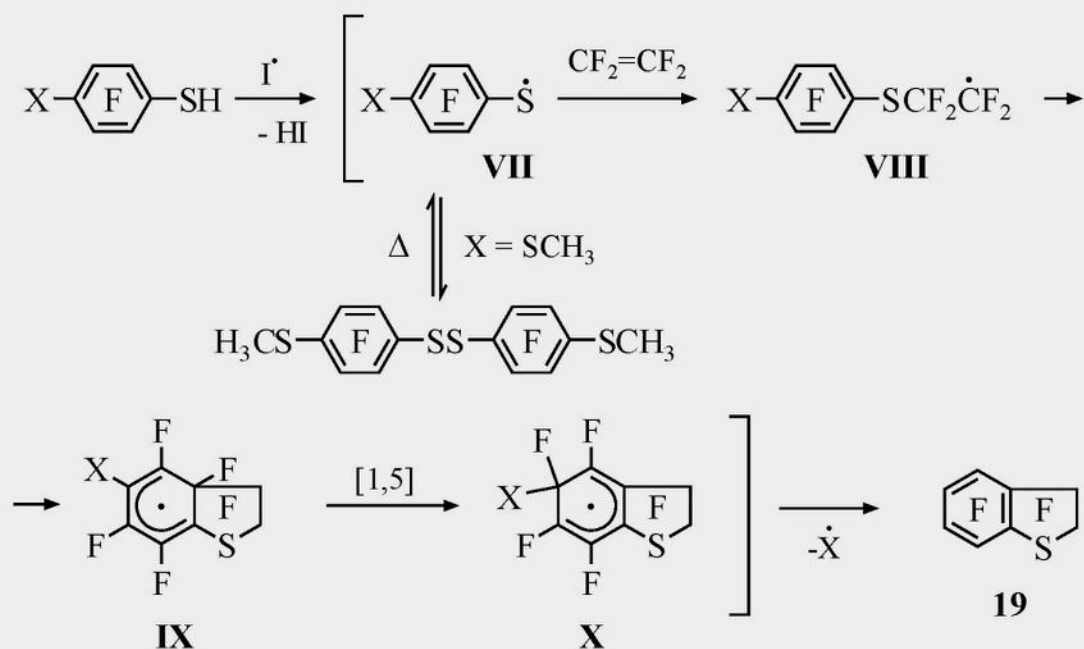
Нами исследовано также термическое поведение 4-(дифторметокси)-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **24** и 4-(дифторметилтио)-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **25** с ТФЭ в присутствии иода. Показано, что при сопирилизе аргентиолов **24** и **25** с ТФЭ при 405-460°C также происходит образование соединения **19** (схема 14).



Образование соединения **19** при сопирилизе 4-замещенных тетрафторбензолтиолов с ТФЭ можно представить следующей схемой (схема 15).

Образующийся при окислении 4-замещенных тетрафторбензолтиолов иодом полифторированный 4-замещенный бензолтиильный радикал **VII** далее присоединяется к ТФЭ, давая полифтор-2-аренсульфанилэтильный радикал **VIII**, при внутримолекулярной циклизации которого образуется радикальный σ -комплекс **IX**. Последний, в свою очередь, может превращаться в радикальный σ -комплекс **X**, с последующим отщеплением заместителя и образованием конечного продукта **19**.

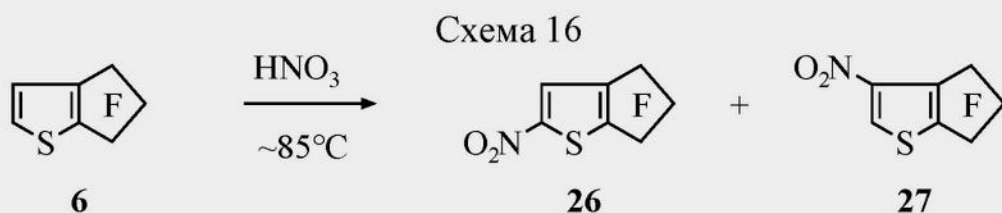
Схема 15



2. Некоторые химические превращения полученных полифторированных цикlopента[*b*]тиофена и 2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов

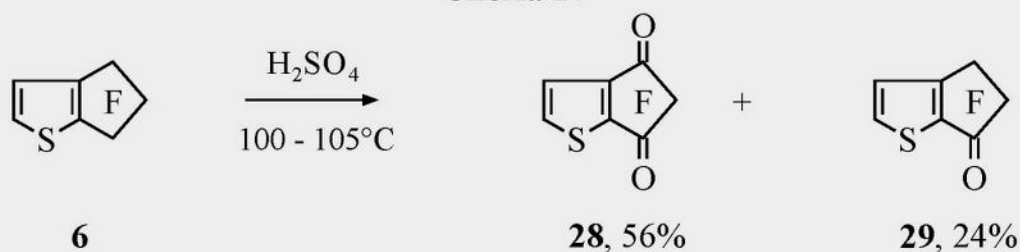
Синтез серосодержащих полифторированных цикlopента[*b*]тиофена и 2,3-дигидробензо[*b*]тиофенов позволил начать изучение химических свойств этого класса соединений.

Нами показано, что взаимодействие соединения **6** с HNO_3 приводит к образованию двух нитропроизводных (общий выход – 76%) примерно в равном отношении (схема 16).



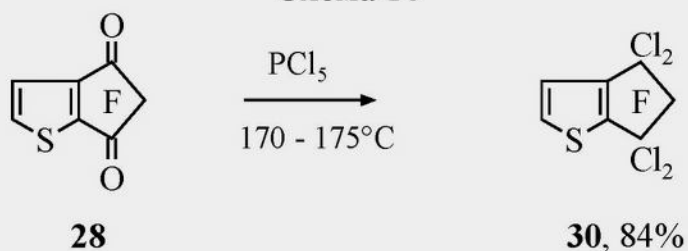
При взаимодействии соединения **6** с серной кислотой происходит гидролиз дифторметиленовых групп полифторированного кольца, находящихся в положениях, соседних с тиофеновым кольцом. При этом образуются 4,6-диоксо-5,5-дифторциклопента[*b*]тиофен **28** наряду с предполагаемым 6-оксо-4,4,5,5-тетрафторциклопента[*b*]тиофеном **29** (схема 17).

Схема 17



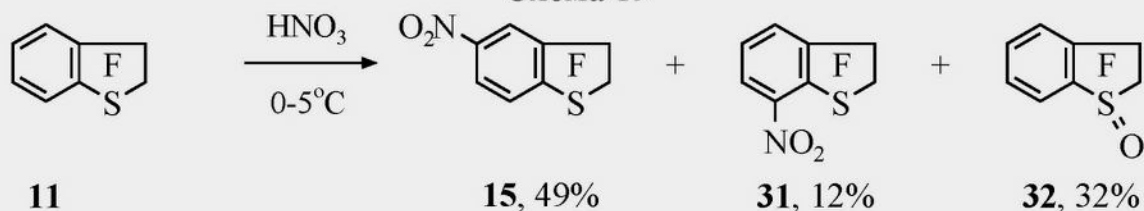
При взаимодействии соединения **28** с PCl_5 получается 5,5-дифтор-4,4,6,6-тетрахлорциклопента[b]тиофен **30** (схема 18).

Схема 18



В реакции соединения **11** с HNO_3 получено 5-нитропроизводное **15**, наряду с 7-нитроизомером **31** и 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[b]тиофен-1-оксидом **32** (схема 19).

Схема 19



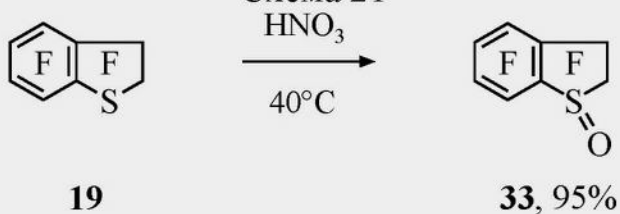
При бромировании соединения **11** с высоким выходом получается 5-бромпроизводное **14** (схема 20).

Схема 20

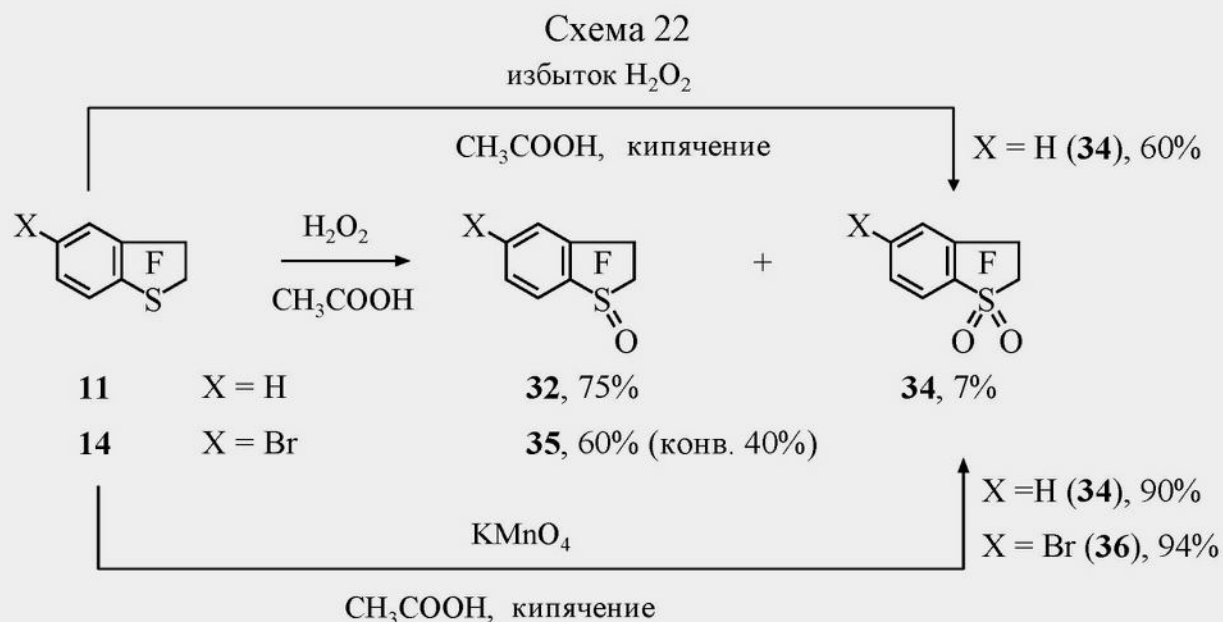


При обработке сульфида **19** HNO_3 получается перфтор-2,3-дигидробензо[b]тиофен-1-оксид **33** (схема 21).

Схема 21



Окислением соединения **11** H_2O_2 получен с хорошим выходом сульфоксид **32**. При окислении избытком H_2O_2 получается 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1,1-диоксид **34**. Последний также получен с выходом до 90% при окислении дигидробензотиофена **11** перманганатом калия в уксусной кислоте. Аналогичные превращения были осуществлены и для бромпроизводного **14** (схема 22).



Реакция образования сульфонов под действием KMnO_4 была распространена и на трифторхлордигидробензотиофены **16** и **17**. Окислению подвергалась смесь этих соединений. При окислении были получены 3-хлор-2,2,3-трифтор- и 2-хлор-2,3,3-трифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1,1-диоксид (**37** и **38** соответственно). Из реакционной смеси выделено индивидуальное соединение **37**, которое при взаимодействии с олеумом дает 3-оксо-2,2-дифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1,1-диоксид **39**. Последний был также получен в реакции сульфона **34** с олеумом (схема 23).

При взаимодействии соединения **11** с гидридом алюминия в диэтиловом эфире получена смесь бензо[*b*]тиофена и 2,3-дигидробензо[*b*]тиофена. Это превращение подтверждает структуру углеродного скелета соединения **11** (схема 24).

Схема 23

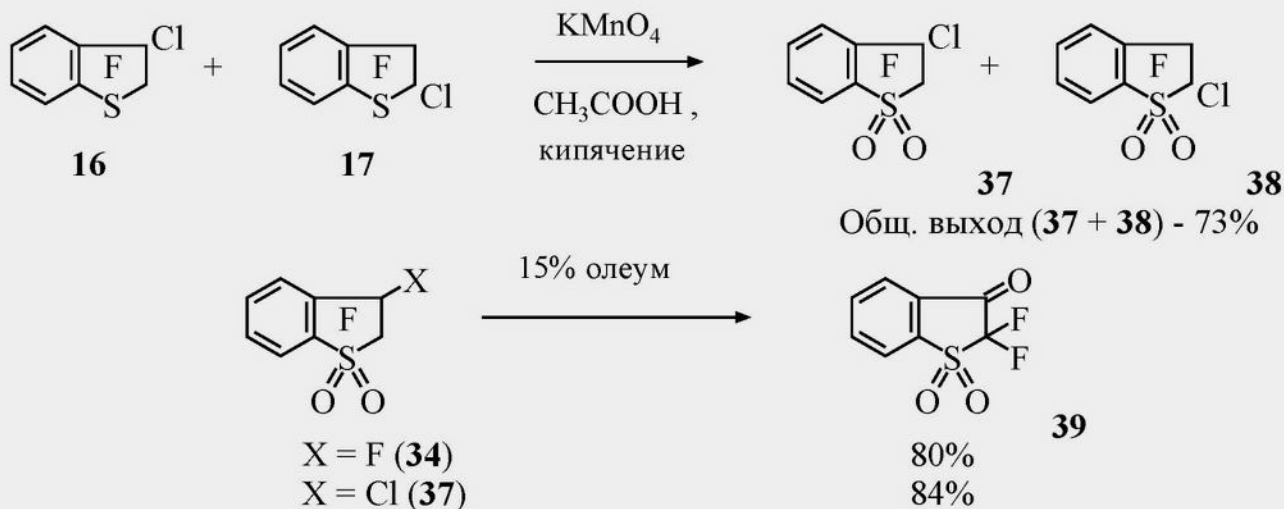
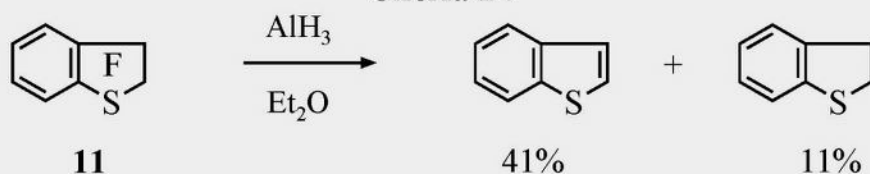
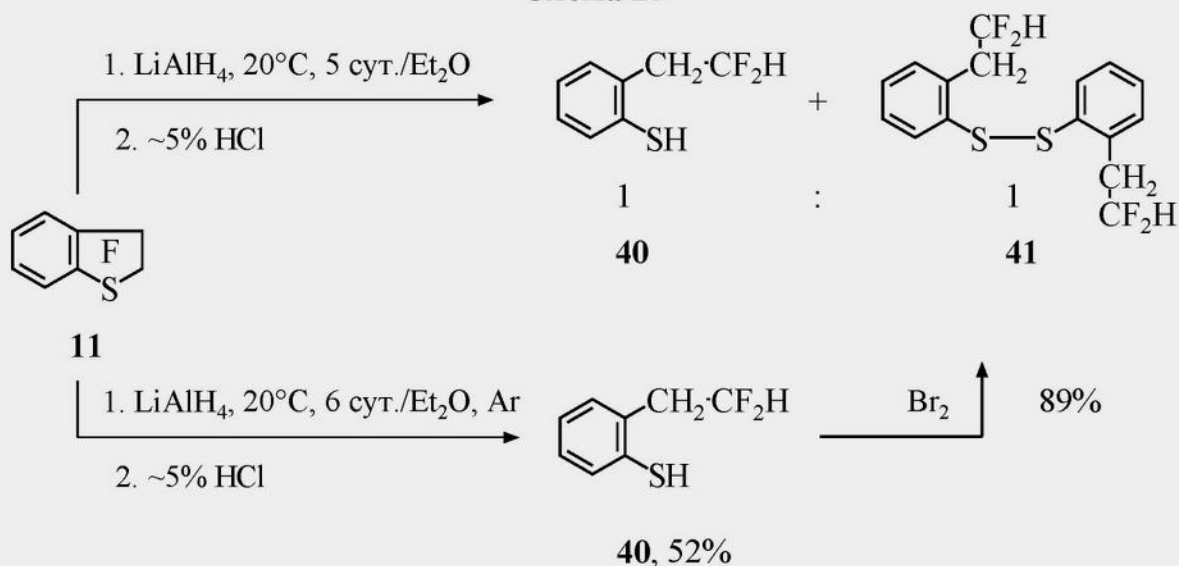


Схема 24



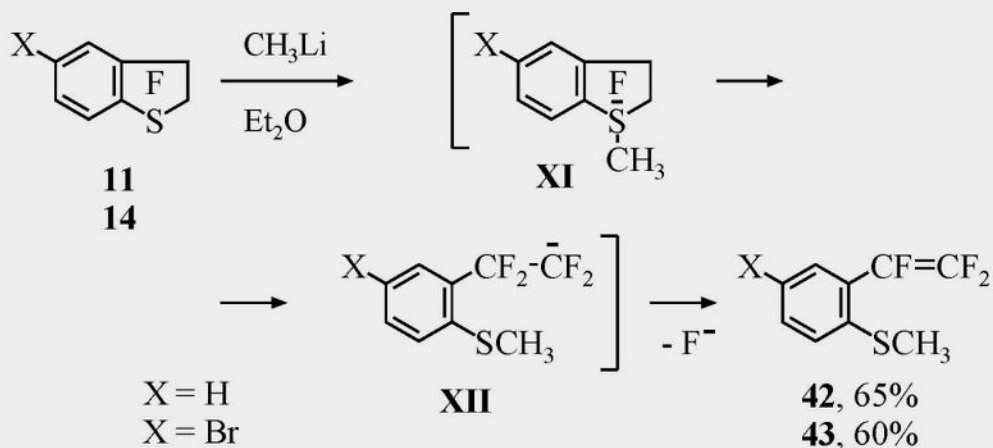
В то время как при реакции соединения **11** с гидридом алюминия сохраняется углеродный скелет, при взаимодействии соединения **11** с LiAlH_4 происходит раскрытие полифторированного гетероциклического кольца. При этом образуется 2-(2,2-дифторэтил)бензолтиол **40**, наряду с бис-[2-(2,2-дифторэтил)фенил]дисульфидом **41**. Последний образуется видимо из тиола **40** или тиолятного аниона под действием кислорода воздуха, поскольку в атмосфере аргона был получен только тиол **40**. Под действием брома тиол **40** окисляется до дисульфида **41** с выходом 89% (схема 25).

Схема 25



Взаимодействие соединения **11** с метиллитием приводит также к раскрытию пятичленного кольца. При этом образуется 2-метилтио- α,β,β -трифторстирол **42**. Аналогичное превращение наблюдается и для бромпроизводного **14**, при этом образуется 2-метилтио-5-бром- α,β,β -трифторстирол **43** (схема 26).

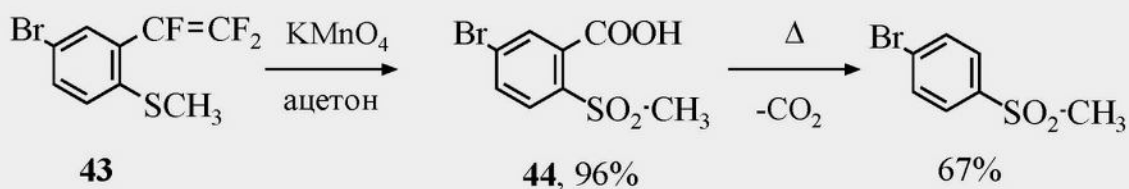
Схема 26



Раскрытие пятичленного кольца, видимо, включает процесс взаимодействия метиллития с атомом серы с образованием аниона **XI** и его последующим превращением в промежуточный 2-(2-метилтиофенил)тетрафторэтильный анион и его 5-бромпроизводное (**XII**). Элиминирование аниона фтора из интермедиата **XII** приводит к образованию соединений **42** и **43**.

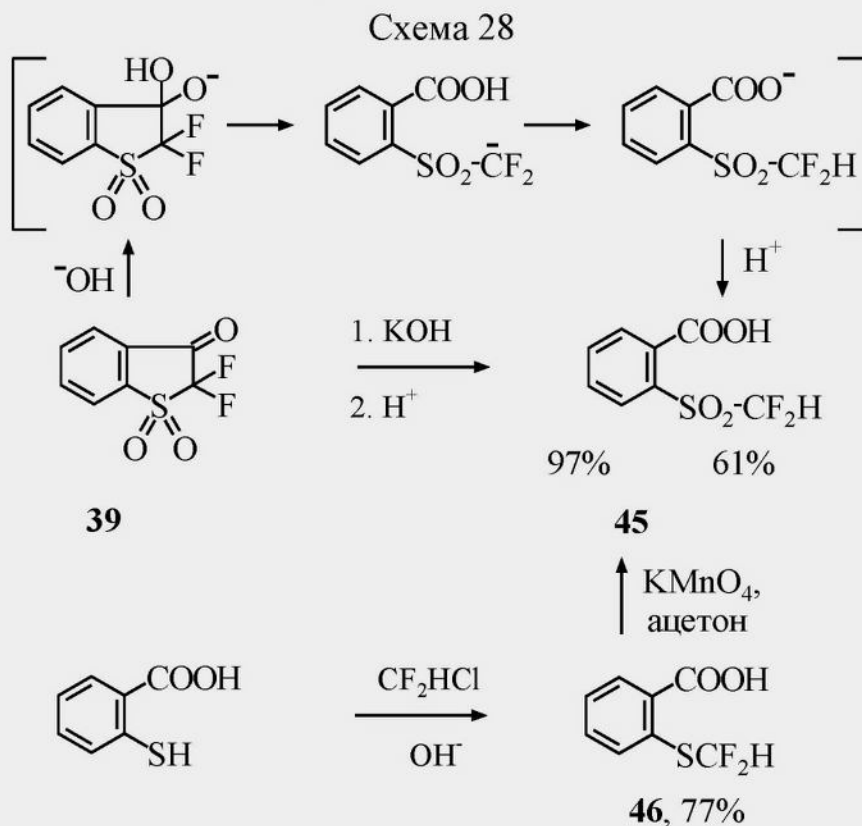
Строение полученного трифторстирола **43** было подтверждено его окислением в 2-метилсульфонил-5-бромбензойную кислоту **44**, которая была далее декарбоксилирована до 4-бромфенилметилсульфона. Эти данные устанавливают относительное расположение атомов брома и серы в соединении **14** и, таким образом, подтверждают ориентацию при бромировании соединения **11** (схема 27).

Схема 27

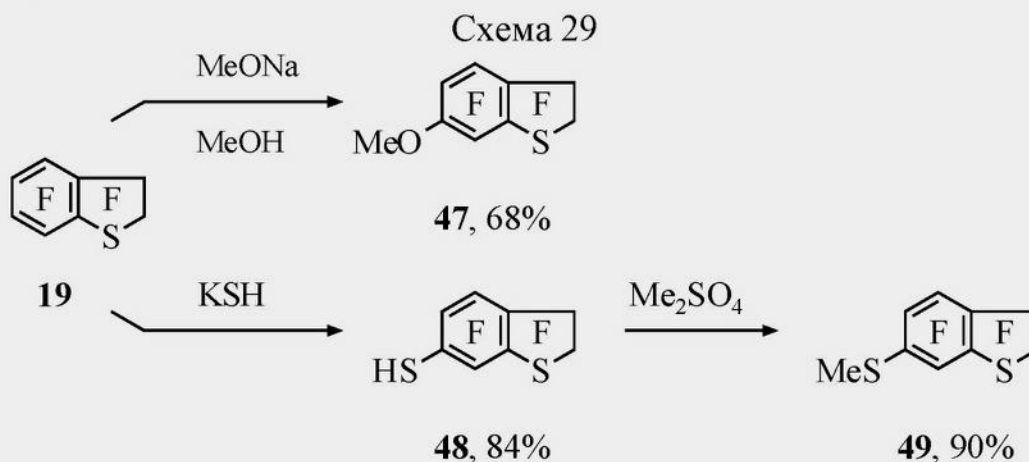


Кетосульфон **39** под действием едкого кали образует 2-(дифторметилсульфонил)бензойную кислоту **45**. Последняя была получена встречно окислением 2-(дифторметилтио)бензойной кислоты **46**, образованной взаимодействием

вием 2-меркаптобензойной кислоты с дифторхлорметаном в щелочной среде. Раскрытие пятичленного кольца кетосульфона **39** под действием щелочи, вероятно, происходит как галоформное расщепление при атаке гидроксидным анионом карбонильной группы (схема 28).

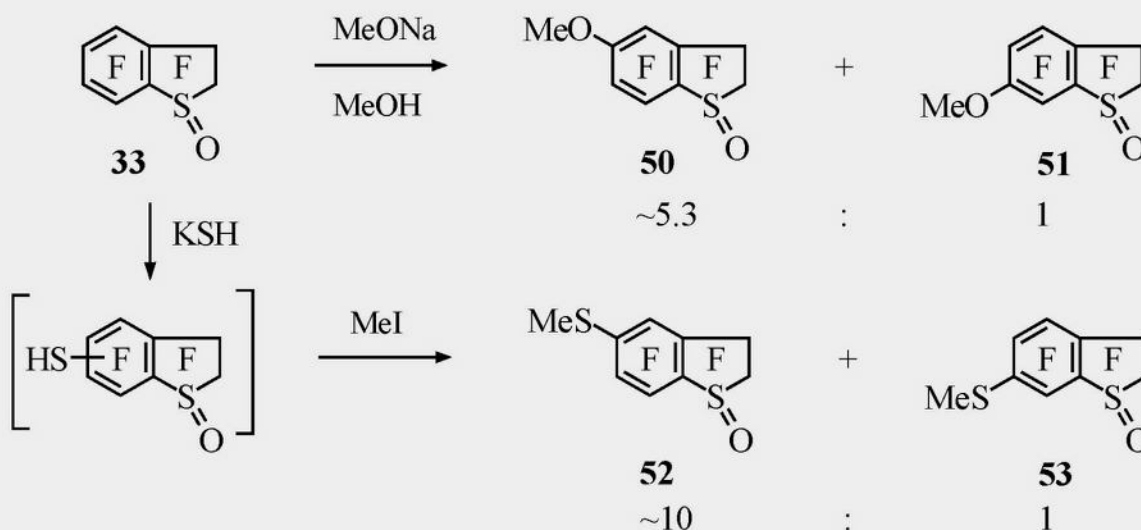


Нами также было изучено взаимодействие сульфида **19** с некоторыми нуклеофильными агентами, в частности, с CH_3ONa и KSH , и при этом было показано, что в результате реакций образуются 6-метокси- и 6-меркаптогептафтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофены (**47** и **48** соответственно). Из меркаптопроизводного **48** далее получено соответствующее метилтиопроизводное **49** (схема 29).



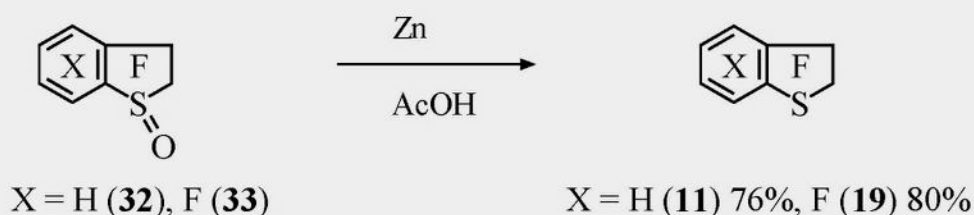
В то же время при взаимодействии сульфоксида **33** с метилатом натрия получается в основном 5-метоксигептафтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1-оксид **50**, наряду с 6-метоксипроизводным **51**. В реакции соединения **33** с гидросульфидом калия реакционная смесь для облегчения установления строения продуктов была подвергнута действию метилиодида. В результате был получен в основном 5-метилтиогептафтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен-1-оксид **52**, наряду с изомерным 6-метилтиопроизводным **53** (схема 30).

Схема 30



Сульфоксид **32** легко восстанавливается в сульфид **11** цинком в уксусной кислоте. Аналогичная реакция протекает и при восстановлении сульфоксида **33**. При этом получается, соответственно, сульфид **19** (схема 31).

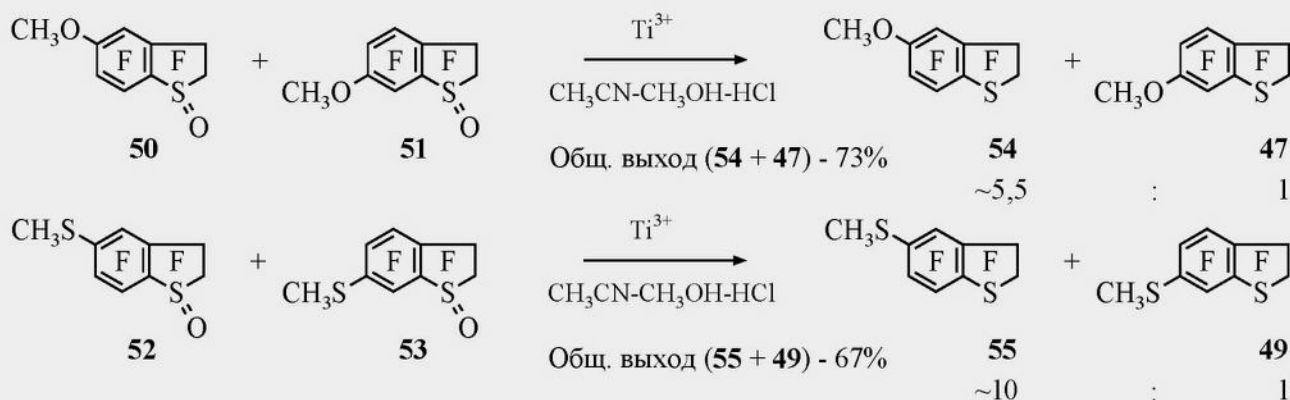
Схема 31



Сульфид **19** был также получен восстановлением сульфоксида **33** хлоридом титана (3+) в системе ацетонитрил - метанол - конц. соляная кислота.

Этим же методом были восстановлены смеси метоксипроизводных **50** и **51**, а также метилтиопроизводных **52** и **53**. При этом были получены смеси, содержащие преимущественно 5-замещенные сульфиды **19** (схема 32).

Схема 32



Таким образом, используя реакции нуклеофильного замещения и восстановления, могут быть синтезированы ряды производных соединения **19**, содержащих заместитель как преимущественно в 5-ом так и в 6-ом положениях.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в реакциях производных тиофена, содержащих во втором или третьем положениях электронодонорные заместители, с тетрафторэтиленом при 600-650°C (проточная система) происходит полифтораренциклоалкенилирование тиофена с образованием неизвестного ранее 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[*b*]тиофена. Наиболее высокий выход этого соединения получен при использовании производных тиофена с серосодержащими заместителями. В реакциях 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[*b*]тиофена с азотной кислотой происходит нитрование тиофенового кольца, а с серной кислотой – гидролиз дифторметиленовых групп.

2. Найдено, что в реакциях бензолтиола, дифенилдисульфида и его производных, а также полифторированных бензолтиолов с тетрафторэтиленом и хлортрифторэтиленом в присутствии иода при 340-460°C в проточной системе получают полифторированные 2,3-дигидробензо[*b*]тиофены. В случае 4-замещенных тетрафторбензолтиолов в реакции с тетрафторэтиленом в процессе циклизации происходит замена функциональной группы в положении 4 на атом фтора и получается перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофен.

3. Показано, что при взаимодействии 2,2,3,3-тетрафтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена с электрофильными агентами (Br_2 , HNO_3) электрофил вступает преимущественно в положение 5, а при взаимодействии полифтор-2,3-дигидробензотиофенов с различными окислителями (H_2O_2 , HNO_3 , KMnO_4) образуются соответствующие сульфоксиды или сульфоны.

4. Обнаружено раскрытие фторированного алициклического кольца в полифтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофенах под действием CH_3Li и LiAlH_4 . В реакции с CH_3Li получают труднодоступные орто-метилтиозамещенные трифторстиролы.

5. Показано, что при взаимодействии перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена с нуклеофильными агентами (CH_3ONa , KSH) нуклеофил вступает в положение 6, тогда как соответствующий сульфоксид реагирует с нуклеофильными агентами преимущественно по положению 5. Восстановлением сульфоксидов в соответствующие сульфиды получены 5-замещенные перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Платонов В.Е., Максимов А.М., Якобсон Г.Г. Образование 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[*b*]тиофена при сопирилизе 2-замещенных тиофена с тетрафторэтиленом // Изв. АН СССР, сер.хим. 1977, №10, с.2387-2388.
2. Максимов А.М., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г., Дерягина Э.Н., Воронков М.Г. Термолитические превращения полифторорганических соединений. XXV. Высокотемпературные реакции сульфидов и тиолов ароматического и тиофенового рядов с тетрафторэтиленом // ЖОрХ, 1979, т.15, вып.9, с.1839-1843.
3. Максимов А.М., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Образование и некоторые химические превращения 4,4,5,5,6,6-гексафторциклопента[*b*]тиофена // Изв. АН СССР, сер.хим. 1986, №1, 138-142.

4. Maksimov A.M., Platonov V.E. Preparation of Polyfluorodihydrobenzothiophenes and Investigation of Some of Their Chemical Properties // Heteroatom Chemistry, v.3, No.4, 1992, p.373-384.
5. Platonov V.E., Maksimov A.M., Maslovsky P.I. Fluoroorganic sulfur-containing compounds. II. The synthesis of perfluoro-2,3-dihydrobenzo[b]thiophene and an investigation of some of its chemical properties // J. Fluor. Chem., 1995, v.75, issue 1, p.41-49.

Результаты диссертационной работы доложены на международных и отечественных конференциях:

1. Максимов А.М., Моторина Е.Е. Реакция полифтораренциклоалкенирования – новый тип превращения в ряду тиафена и нафталина // Синтез, строение и реакционная способность органических соединений. Труды республиканской конференции молодых ученых и специалистов, Казань, 1978, с. 89-92.
2. Максимов А.М., Моторина Е.Е., Платонов В.Е., Якобсон Г.Г. Реакция полифтораренциклоалкенирования в ряду тиафена и нафталина // III Всесоюзная конференция по химии фторорганических соединений. Тезисы докладов, Одесса, 1978, с.73.
3. Платонов В.Е., Максимов А.М. Синтез и некоторые свойства полифтордигидробензтиофенов // IV Всесоюзная конференция по химии фторорганических соединений. Тезисы докладов, Ташкент, 1982, с.61.
4. Maksimov A.M., Platonov V.E. Synthesis and Properties of Polyfluorodihydrobenzo[b]thiophenes // Eleventh International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Abstracts, Lindau, FRG, 1984, p.B3.25,P.
5. Maksimov A.M., Platonov V.E., Rodionov P.P. Synthesis of Polyfluorinated Dihydrobenzo[b]thiophenes from Aromatic Derivatives of Bivalent Sulfur. Properties of Polyfluorodihydrobenzo[b]thiophenes // 11th International Symposium on Fluorine Chemistry, Abstracts, Berlin, GDR, 1985, p.166.

6. Максимов А.М., Платонов В.Е., Родионов П.П. Синтез о-S-замещенных трифторстиролов // VI Международная конференция по органическому синтезу. Программа и тезисы докладов, Москва, 1986, с.56.
7. Platonov V.E., Maksimov A.M. Synthesis and Some Transformations of Sulfur Analogues of Polyfluorobenzocycloalkenes // The Second Soviet - West German Symposium on Fluorine Chemistry, Novosibirsk, 1988, part 1, p.80-92.
8. Платонов В.Е., Максимов А.М. Новые гетероаналоги полифтораренциклоалкенов с атомами серы. Получение и свойства // XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов, Ташкент, 1989, ч.1, с.204.
9. Platonov V.E., Maksimov A.M. Synthesis and Some Chemical Properties of Perfluoro-2,3-dihydrobenzo[b]thiophene // 10th European Symposium on Fluorine Chemistry, Padua, Italy, J. Fluor. Chem., 1992, v.58, issue 2-3, p.139.
10. Максимов А.М., Платонов В.Е. Синтез и некоторые свойства перфтордигидробензотиофена // 19-ая Всероссийская конференция по химии и технологии органических соединений серы. Тезисы докладов, Казань, 1995, с.62.
11. Kolechkina V.G., Maksimov A.M., Platonov V.E. Interaction of 2,2,3,3-Tetrafluoro-2,3-dihydrobenzo[b]thiophene and Some of its Derivatives with Nitrating Agents // 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, Germany, 1998, PII-86.

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

Тираж 110 экз.

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