

УДК 547.54

РОЗВИТОК ХІМІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК СІРКИ В ІНСТИТУТІ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ

Ю.Г.Шермолевич, В.Ю.Пашинник

Інститут органічної хімії НАН України
02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-Mail: sherm@ioch.kiev.ua

Ключові слова: імідосірчисті кислоти; сульфінімідові кислоти; сульфонімідові кислоти; фторосульфурані; 1,1-дигідрополіфтороалкілсульфіди; поліфтороалкантіонкарбонові кислоти

Розглянуті основні напрямки досліджень органічних сполук сірки в Інституті органічної хімії НАН України за останні 50 років.

DEVELOPMENT OF THE SULPHURORGANIC CHEMISTRY AT THE INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY OF UKRAINIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES

Yu.G.Shermolovich, V.Yu.Pashinnik

The main directions of the investigations of organic sulphur compounds at the Institute of Organic Chemistry of Ukrainian National Academy of Sciences have been described.

РАЗВИТИЕ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ИНСТИТУТЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАН УКРАИНЫ

Ю.Г.Шермолевич, В.Ю.Пашинник

Рассмотрены основные направления исследований органических соединений серы в Институте органической химии НАН Украины.

У 1960 році під керівництвом академіка АН УРСР О.В.Кірсанова поряд з вивченням хімії фосфоразоторганічних сполук, молекули яких містять подвійні зв'язки фосфор — азот (фосфазосполуки), в Інституті розпочаті роботи по дослідженню сіркоорганічних сполук, які містять подвійні зв'язки сірка — азот. Деякі сполуки з подвійним зв'язком азот — сірка (тіоніламіни, іміноссульфоксиди та іміноссульфони, аміди імідосульфінкових кислот) на той час вже були відомі, однак внаслідок низької реакційної здатності не привертала увагу широкого загалу хіміків. Були одержані також перші представники фтористого імінотіонілу, але їх властивості ще не були досліджені.

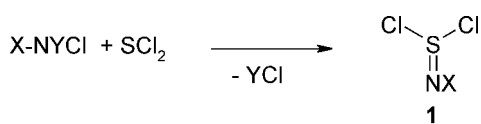
В Інституті було знайдено нові реакції окиснювального імінування сірки, її неорганічних та органічних сполук, розроблено прості та препаративні методи синтезу нових класів сіркоорганічних сполук з високореакційноздатними функціональними угрупованнями. Це відкрило шлях до систематичного дослідження хімії похідних імідосульфо-, імідосульфінкових і імідосірчистих кислот, похідних іміноаналогів двооксиду сірки. Таким чином, було сформовано новий напрямок в органічній хімії — хімію азотистих аналогів кисневмісних сполук сірки.

У 1973 році на базі наукової групи співробітників, яка займалася цими питаннями, було створено відділ хімії сіркоорганічних сполук, завідувачем відділу призначено д.х.н. К.С.Левченко. Цю посаду вона обіймала до кінця березня 1986 року. З 1986 року відділ очолює д. х. н., проф. Ю.Г.Шермолевич.

Хімія імідокислот сірки

Перші представники імідосполук сірки були одержані у 1960 році О.В.Кірсановим та К.С.Левченко при дії PCl_5 на дихлороангідриди арилсульфонамідофосфорних кислот. Автори показали, що дихлороангідриди арилсульфонамідофосфорних кислот (N-дихлорофосфоніламіди аренсульфофосфорних кислот) реагують з п'ятихлористим фосфором у двох напрямках — з утворенням хлороангідридів арен-N-дихлорофосфонілімідосульфофосфорних кислот або трихлорофосфазосульфониларилів. Було також показано, що реакція перебігає шляхом утворення імідопохідних лише в тих випадках, коли арильне ядро не містить електроноакцепторні замісники [1]. З цього моменту хімія імідокислот сірки починає швидко розвиватись, і вже наступного року виходить стаття К.С.Левченко і О.В.Кірсанова під назвою "О номенклатуре соединений, содержащих двойную связь азот-сера", в якій автори започаткували основні підходи до назви таких сполук. В основу їх номенклатури було закладено принцип, за яким у випадку приєднання до молекули іміногрупи до назви речовини добавлялось закінчення "імін" [2].

У подальшому періоді з метою розробки нових методів синтезу такого типу сполук досліджено реакції елементарної сірки та її органічних та неорганічних сполук низької валентності (сульфен- і сульфінхлоридів, дисульфідів, тіолів, одно- і дво-хлористої сірки, хлористого тіонілу) з N-галогенопохідними амідів, амінів, імідів. Як результат,



X = RCO, RSO₂, t-Alk

Y = Cl, Na

Схема 1

запропоновані прості препаративні методи синтезу основних класів імідокислот сірки та досліджені їх властивості [3-5].

Похідні N-заміщених імідосірчистих кислот

Дихлоро- і дифтороангідриди імідосірчистих кислот

О.В.Кірсановим, К.С.Левченко, Л.М.Марковським та їх учнями розроблені оригінальні методи одержання дихлороангідридів імідосірчистої кислоти **1** [4, 5] (схема 1).

Було показано, що N,N-дихлороаміди різноманітних кислот або N-натрій-N-хлороаренсульфонаміди при взаємодії з монохлористою та двохлористою сіркою утворюють N-ацилзаміщені хлористі імінотіоніли — дихлороангідриди імідосірчистої кислоти [4]. Винятком є лише взаємодія монохлористої сірки з N,N-дихлороаренсульфон-амідами, в результаті якої незалежно від умов утворюються тільки N,N'-біс(арилсульфоніл)дііміди сірки [4].

Було також показано, що в реакції окиснювального імінування може вступати і елементарна сірка, але в цьому випадку необхідно застосовувати каталізатори, такі як кислоти Льюїса або йод. Окиснювальне імінування двохлористої та монохлористої сірки N,N-дихлоросполуками утруднюється зі зростанням електронегативності замісника в імінного атома азоту. При окиснювальному імінуванні елементарної сірки, яке проходить у присутності каталізатора, замісники впливають у зворотній послідовності, що пояснюється пасивуючим впливом каталізатора на молекулу N,N-дихлоросполуки, що знижує основність азоту. Ймовірно, що така координація зменшується зі збільшенням електронегативності радикалу у імінного атома азоту. У подальшому було розширено межі застосування цих реакцій та показано, що замісником у імінного атома азоту може бути не тільки ацильна група, а також алкільна з третинним α-вуглецевим атомом.

К.С.Левченко та Л.М.Марковським зі співробітниками (Я.Г.Бальон, Г.С.Федюк, Т.Н.Дубініна) було встановлено, що для синтезу дихлороангідридів імідосірчистих кислот можуть бути використані також N-хлороаміди карбонових кислот, а також N-хлороіміни. Ці сполуки при взаємодії з елементарною, моно- та двохлористою сіркою утворюють відповідні N-заміщені дихлороангідриди імідосірчистих кислот [4, 5].

К.С.Левченко, О.В.Кірсановим та Л.М.Марковським зі співробітниками було знайдено, що первинні аміни і аміди кислот, радикали яких важко піддаються хлоруванню, легко реагують з двохлористою сіркою з утворенням N-алкіл- або

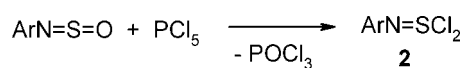


Схема 2

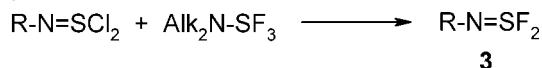


Схема 3

ацилзаміщених дихлороангідридів імідосірчистої кислоти [4].

Перші представники N-арилзаміщених дихлороангідридів імідосірчистих кислот **2** були одержані К.С.Левченко і Я.Г.Бальоном дією пентахлориду фосфору на N-сульфінілариламіни (схема 2).

Було показано, що в залежності від електрон-акцепторних властивостей замісників в арильному радикалі утворюються хлористі імінотіоніли або суміш хлористих імінотіонілів і димерів трихлорофосфазосполук, що обумовлено конкуруючими реакціями по атому азоту або кисню в сульфілімінному угрупованні. Для з'ясування закономірностей цієї взаємодії Л.М.Марковським зі співробітниками досліджено реакцію N-заміщених сульфініларамінів, які містять різноманітні замісники R (R = Alk, Ar, Ac) біля імінного атома азоту з пентахлоридом фосфору. Було встановлено, що напрямок атаки катіону PCl_4^+ по N=S=O угрупованню визначається відносною нуклеофільністю атомів азоту та кисню, а також просторовими факторами. При дії пентахлориду фосфору на N-сульфінілариламіни з електронегативними замісниками в арильному ядрі, які зменшують електронну густину на атомі азоту, катіон PCl_4^+ атакує більш нуклеофільний кисень і утворюються N-заміщені дихлороангідриди імідосірчистої кислоти. У випадках, коли арильні ядра містять електронодонорні замісники, утворюються димерні трихлорофосфазосполуки [5].

Успіхи в дослідженні дифтороангідридів імідосірчистої кислоти значно скромніші, але слід відзначити деякі роботи в цьому напрямку.

Л.М.Марковським та Є.А.Стукало було показано, що деякі сполуки зі зв'язком P=N , наприклад, трихлорофосфазо-1,1-дихлороалкани, вступають у взаємодію з чотирифтористою сіркою. Реакція супроводжується заміщенням атома хлору на фтор, в результаті чого утворюються дифтороангідриди N-1-хлоро-1-фтороалкілімідосірчистої кислоти і гексафторофосфат трихлоросульфонію [6].

Дифтороангідриди N-заміщених імідосірчистих кислот можуть бути отримані з відповідних дихлороангідридів. Л.М.Марковським та В.Ю.Пашинником було показано, що дихлороангідриди N-заміщених імідосірчистих кислот у м'яких умовах вступають у взаємодію з діалкіламінотрифторосульфуранами (ДАТС), при цьому атоми хлору замінюються на фтор і утворюються з N-заміщені дифтороангідриди імідосірчистих кислот **3** [7] (схема 3).

У подальшому В.Ю.Пашинником було показано, що N-фтороформіл- та N-додекафторогептил-

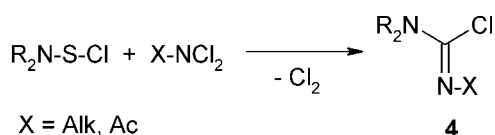


Схема 4

оксикарбоніламіни діфтороангідриди імідосірчистої кислоти утворюються при взаємодії додекафторогептилокситрифторосульфурани з N-триметилсилілізоціанатом [8].

Хлоро- та фтороангідриди N-заміщених імідосірчистих кислот

Подальшому розвитку цього напрямку досліджень сприяли роботи Л.М.Марковського, Г.С.Федюк і Я.Г.Бальона. Були запропоновані нові підходи до синтезу сполук цього типу та досліджені їх властивості.

Встановлено, що хлороангідриди N-заміщених N',N'-діалкіламідосірчистих кислот **4** можуть бути одержані при окиснювальному імінуванні хлороангідридів діалкіламідосульфоксилової кислоти або біс(діалкіламіно)дисульфідів N,N-дихлороамінами або N,N-дихлороамідами [9] (схема 4).

Л.Н.Марковським, В.І.Шевченком і Ю.Г.Шермоловичем показано, що взаємодія N-арилсульфоніламінів з діалкілціанамідами приводить до хлороангідридів діалкіламідосірчистих кислот [10]. Було показано, що реакція носить загальний характер. Діалкілціанаміди реагують з хлористим сульфуром, хлористим тіонілом і двохлористою сіркою з утворенням сіркоорганічних сполук нових типів.

Можливість одержувати фтороангідриди N-заміщених імідосірчистих кислот з'явилась після освоєння Л.М.Марковським і В.Ю.Пашинником доступних методів одержання діалкіламінотрифторосульфуранив (ДАТС) та α,α,ω -тригідрополіфтороалкокситрифторосульфуранив. Було показано, що ДАТС легко взаємодіють з аніліном або амідами діетилфосфорної і аренсульфофосфорної з утворенням фтороангідридів відповідно N-феніл-, N-діетоксифосфоніл- і N-арилсульфонілдіалкіламідоімідосірчистих кислот [7].

Фтороангідриди N-заміщених N',N'-діалкілімідосірчистих кислот утворюються також при взаємодії ДАТС з N-триметилсилілізоціанатом, однак у цьому випадку біля імінного атома азоту стоїть фтороформільне угруповання [7].

Як було показано Л.Н.Марковським і співробітниками (В.Ю.Пашинник, В.І.Товстенко, Л.С.Бобкова) взаємодія поліфтороалкокситрифторосульфуранив з первинними амінами або амідами кислот приводить до фтороангідридів N-заміщених поліфтороалкілімідосірчистих кислот [11].

Реакції галогенангідридів імідосірчистих кислот

Дослідження властивостей N-заміщених дихлоро- та дифтороангідридів, а також хлоро- та фтороангідридів імідосірчистої кислоти показало, що це гідролітично нестійкі, але досить реак-

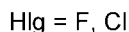
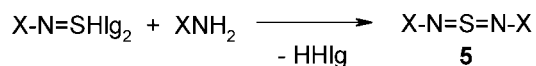


Схема 5

ційноздатні сполуки, які можуть бути використані для синтезу нових типів сіркоорганічних сполук.

Галогенангідриди імідосірчистих кислот схильні до термічних перетворень. Так, Л.М.Марковським, К.С.Левченко і Г.С.Федюк було показано, що при нагріванні дихлороангідриду N-(1-ціаноциклопентил)імідосірчистої кислоти проходить його ізомеризація в похідне 1,2,5-тіадіазолу [5].

Як було показано Л.Н.Марковським і співробітниками (В.І.Товстенко, В.Ю.Пашинник, Ю.Г.Шермолович), термічна стабільність фтороангідридів N-заміщених поліфтороалкілімідосірчистих кислот значною мірою залежить від природи замісника у імідного атома азоту і не залежить від довжини поліфтороалкільного радикалу. N-Арил(ацил)заміщені фтороангідриди цілком стабільні при 20°C, а N-алкілзаміщені сполуки стабільні лише до 0°C. Основними продуктами термічного розпаду N-заміщених поліфтороалкілімідосірчистих кислот є N-заміщені сульфініламіни і α,α,ω -поліфтороалкани [11].

Хлоро- і фтороангідриди імідосірчистих кислот легко гідролізуються водою, лугами і кислотами з утворенням продуктів заміщення атомів галогену біля атома сірки — N-сульфініламінів, які при подальшому гідролізі дають діоксид сірки, аміни або аміди і т.п. [5].

Як було показано К.С.Левченко та І.Е.Шейнманом, молекули дихлороангідридів імідосірчистих кислот розщеплюються по зв'язку N=S при реакції з фторо- та бромоводнем або при дії на них трихлористого або пентахлористого фосфору [5].

Дифторо- і дихлороангідриди імідосірчистих кислот реагують з первинними амінами та амідами або їх триметилсилільними похідними з утворенням похідних діміду сірки **5** [5]. Діміди сірки також утворюються при дії на дихлоро- або дифтороангідриди імідосірчистих кислот N,N-дихлоросульфонамідів, N,N-дихлороуретанів або N,N-дихлороамінів [5, 8] (схема 5).

Дигалогеноангідриди імідосірчистих кислот реагують з вторинними амінами або їх триметилсилільними похідними з утворенням в залежності від співвідношення реагентів моно- або діамідів N-заміщених імідосірчистих кислот [5]. Діаміди N-заміщених імідосірчистих кислот, як було встановлено Л.М.Марковським і В.Ю.Пашинником, також утворюються при взаємодії фтороангідридів N-заміщених амідоімідосірчистих кислот з N-триметилсилільними похідними вторинних амінів [7].

К.С.Левченко і Б.Н.Угаровим було показано, що хлороангідриди N-арилсульфонілімідосірчистих кислот реагують з ариламидами, які містять

нілфосфіном, пов'язаних з позитивуючим характером атома хлору в хлороангідрідах сульфінімідових кислот [15].

Реакції хлоро- та фтороангідридів сульфінімідових кислот

Галогеноангідриди N-R-сульфінімідових кислот легко гідролізуються. Як було показано К.С.Левченко і Л.В.Селезненко, хлороангідриди N-(арилсульфоніл)-сульфінімідових кислот при дії лужного розчину перетворюються на солі N-(арилсульфоніл)сульфінімідів [12].

Атом хлору у хлороангідрідах може бути замінений на атом фтору. Л.Н.Марковський, Ю.Г.Шермолович і В.С.Таланов знайшли, що при дії фториду цезію на хлороангідриди N-R-сульфінімідових кислот утворюються відповідні фтороангідриди імідосульфінімідових кислот [16].

К.С.Левченко показав, що при дії на хлороангідриди імідосульфінімідових кислот сухого хлороводню відбувається відновлення останніх до сульфенілхлоридів [7].

Напрямок реакції хлороангідридів сульфінімідових кислот з СН-кислотами визначається природою радикалу R біля імінного атома азоту та умовами реакції. Як показали Л.М.Марковський, Ю.Г.Шермолович і В.В.Васильєв, при взаємодії хлороангідридів N-R-сульфінімідових кислот з СН-кислотами в присутності лугів як результат нуклеофільного заміщення атома хлору утворюються сульфідіміни, які легко перетворюються на аміноссульфініліди [17].

К.С.Левченко і Н.П.Пелькіс встановлено, що N-R-сульфінімідоїлхлориди при дії тіофенолів відновлюються до відповідних N-R-сульфінімідів. У той же час N-R-сульфінімідоїлхлориди з електронегативними замісниками в арильному ядрі при кімнатній температурі з тіофенолами не реагують [5].

При взаємодії N-(арилсульфоніл)сульфінімідоїлхлоридів з тіофенолами в присутності основ, як показали К.С.Левченко, Н.П.Пелькіс, Л.В.Буднік і В.М.Калінін, утворюються N-арилтіо-N,N'-біс(арилсульфоніл)сульфінамідини та діарилдисульфіді [5].

Загальним методом одержання алкілових естерів N-заміщених сульфінімідових кислот є реакція N-R-сульфінімідоїлхлоридів зі спиртами або алкоголями. Ці методи були започатковані К.С.Левченко та Л.В.Селезненко, а в подальшому одержали новий розвиток у роботах Л.М.Марковського, Ю.Г.Шермоловича і В.С.Таланова [5]. Як показали автори, естери N-заміщених сульфінімідових кислот утворюються також при окиснювальному імінуванні алкілових естерів сульфінімідових кислот N-натрій- N-хлораренсульфамідами [5].

Співробітниками відділу хімії органічних сполук сірки протягом багатьох років розроблені доступні методи одержання амідів сульфінімідових кислот — сульфінамідів. Було показано, що загальним методом одержання сульфінамідів з різноманітними радикалами у імінного атома азо-

ту є реакція N-(арилсульфоніл)сульфінімідоїлхлоридів з амоніаком, первинними та вторинними амінами [5].

Заслужують на увагу циклічні сульфінамідини, одержані та досліджені К.С.Левченко зі співробітниками [5]. Крім властивостей сульфінамідів, цим сполукам притаманні специфічні властивості, обумовлені присутністю подвійних зв'язків у циклі. Ці сульфінамідини — дуже реакційноздатні сполуки і можуть бути вихідними речовинами в синтезі деяких ациклічних та гетероциклічних сполук.

Ю.Г.Шермоловичем, Н.П.Колесник та Н.В.Брюховецькою розроблено методи синтезу хіральных похідних 1,2,4-бензотіадазину. Вперше синтезовано оптично активні похідні 1,2,4-бензотіадазину — (S)-(+)-7-хлоро-1-морфоліно-3-трифторометил-1,2,4-бензотіадазин та (S)-(+)-1-трет-бутил-7-хлоро-3-трифторометил-1,2,4-бензотіадазин [18].

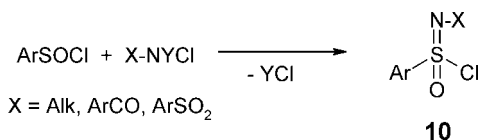
Як було зазначено вище, хлороангідриди N-заміщених сульфінімідових кислот відновлюються при взаємодії із йодоводнем, тіофенолами, третинними спиртами до сполук двовалентної сірки. Автори пояснюють такий перебіг реакцій позитивованим характером атома хлору в сульфінімідоїлхлоридідах.

Останнім часом Ю.Г.Шермоловичем, О.В.Боровиковим і В.Ю.Пашинником розроблені методи синтезу та одержані фтороангідриди N-заміщених сульфінімідових кислот. У цих сполуках атом фтору не є позитивованим, тому авторами було досліджено деякі реакції фтороангідридів у порівнянні з аналогічними реакціями фтороангідридів N-заміщених сульфінімідових кислот. Так, досліджуючи і порівнюючи реакції хлороангідридів з аналогічними фтороангідрідами сульфінімідових кислот, було встановлено, що напрямок реакції фтороангідридів арил-(N-арилсульфоніл)-сульфінімідових кислот з трифенілфосфіном істотним чином залежить від порядку змішування реагентів. Результат реакції аналогічних хлороангідридів з трифенілфосфіном не залежить від порядку змішування реагентів. Автори пояснюють таку різницю в перебігах реакцій позитивованим характером атома хлору в хлороангідрідах сульфінімідових кислот [15].

Похідні сульфінімідових кислот

Хлороангідриди сульфінімідових кислот

Перші представники похідних іміноссульфокислот були одержані в 1959 році К.С.Левченко та О.В.Кірсановим при взаємодії N-дихлорофосфоніламідів аренсульфокислот з п'ятихлористим фосфором [5]. Було також показано, що аналогічно проходить реакція п'ятихлористого фосфору з дихлороангідрідами алкілсульфоніламідофосфорних кислот. У подальшому при дослідженні реакції різноманітних N-монозаміщених сульфонамідів з PCl_5 було показано, що у зв'язку з тим, що в молекулах N-монозаміщених сульфонамідів є декілька реакційних центрів, ця реакція має обме-

X = Alk, ArCO, ArSO₂

Y = Na, Cl

Схема 9

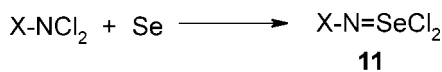
X = Alk, ArSO₂

Схема 10

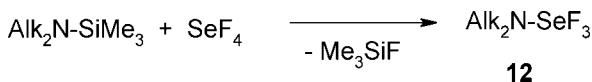


Схема 11

жене застосування в синтезі хлороангідридів N-R-сульфонімідових кислот.

К.С.Левченко і О.В.Кірсановим був розроблений більш універсальний метод отримання хлороангідридів N-R-сульфонімідових кислот реакцією окиснювального імінування сполук чотиривалентної сірки.

Хлороангідриди сульфінних кислот реагують з N-галогеноамідами, N-галогеноамідами або їх натровими солями за загальною схемою окиснювального імінування з утворенням хлороангідридів N-алкіл- та N-ациліміноссульфокислот **10** [5] (схема 9).

Ю.Г.Шермоловичем та В.С.Талановим було знайдено, що хлороангідриди сульфінних кислот утворюються при хлоруванні N-арилсульфінілкетимінів [5].

Реакції хлороангідридів сульфінних кислот

К.С.Левченко, Л.М.Марковським та О.В.Кірсановим було встановлено, що взаємодія N-алкілсульфонімідоїлхлоридів з алкоголями або спиртами в присутності основ приводить до алкілових етерів N-алкілсульфонімідових кислот. Показано також, що ці етери — кристалічні речовини або рідини, стійкі до водного та лужного середовища, які легко гідролізуються в присутності кислот. Подібно до алкілових етерів сульфінних кислот вони є алкілюючими агентами [5].

Арилові етери N-R-сульфонімідових кислот, як було показано К.С.Левченко, Л.М.Марковським та співробітниками, одержуються при взаємодії сульфіннідоїлхлоридів з фенолятами натрію, фенолами в присутності основ або імінуванням етерів сульфінних кислот [5].

Загальним методом одержання амідів сульфінних кислот, як було показано К.С.Левченко, Л.М.Марковським зі співробітниками, є взаємодія сульфіннідоїлгалогенідів з амоніаком, первинними або вторинними амінами [5].

Л.М.Марковським, Н.Я.Деркач та співробітниками встановлено, що хлороангідриди сульфінних кислот приєднуються по подвійному та потрійному зв'язках у ненасичених сполуках. Встановлено, що при взаємодії N-(фенілсульфоніл)-

аренсульфонімідоїлхлоридів з фенілацетиленом та стирилом у присутності іонів одновалентної міді утворюються відповідні сульфоксіміни [5].

Сполуки селену з подвійним та простим зв'язками селен — азот

Перші представники імінопохідних селену N-заміщених хлористі іміноселеніли **11** були одержані К.С.Левченко і Я.Г.Бальюном реакцією елементарного селену з N,N-дихлороамідами або N,N-дихлороамінами [19] (схема 10).

Подальші успіхи в галузі сполук селену з простим та подвійним зв'язком селен — азот пов'язані з ім'ям к.х.н. Н.Я.Деркач — учениці О.В.Кірсанова та К.С.Левченко.

Н.Я.Деркач і К.С.Левченко разом зі співробітниками (Н.А. Пасмурцева, Т.В.Ляпіна Г.Г. Барашенков) було детально досліджено реакції окиснювального імінування елементарного селену та його сполук і вперше одержано нові типи селенорганічних сполук. При окиснювальному імінуванні N-дихлороамідами кислот диселенідів, селеносиланів, арилселенохлоридів синтезовано хлороангідриди N-заміщених імідоселенінових кислот (ArSe(Cl)(=NAc) [20]. Знайдено умови одержання N-заміщених діариліміноселеноксидів та діарилмоноіміноселенінових кислот [3]. При взаємодії елементарного селену або арилселенохлоридів з N-моноклорокарбамідами були одержані ариламідоселенодихлориди (AcNH)₂SeCl₂ та Ar(AcNH)SeCl₂ [22].

Знайдено, що сполуки селену, які містять угруповання Se=N-C=O, є новим типом гетеродієнів. Вони реагують зі стирилом за схемою 1,4-циклоприєднання з утворенням селеновмісних гетероциклічних сполук 5,6-дигідро-4-селено-1,3-оксазінів.

Розроблені препаративні методи одержання діамідів селену реакцією окиснювального імінування та взаємодією чотирифтористого селену з N,N-біс(діаліламидами) різноманітних кислот [23].

Разом з Г.Г.Барашенковим, Н.Я.Деркач було встановлено, що тетрафторид селену по аналогії до SF₄, в м'яких умовах взаємодіє з N-триметилсилілдіалкіламінами з утворенням діалкіламінозаміщених похідних тетраковалентного селену — діалкіламінотрифтороселену **12** (схема 11).

Показано, що атоми фтору в цій сполуці рухливі і можуть заміщуватись далі на діалкіламіногрупу. Так, при взаємодії чотирифтористого селену з двома еквівалентами або при взаємодії діалкіламінотрифтороселену з одним еквівалентом N-триметилсилілдіалкіламіну утворюються біс(діалкіламіно)дифтороселенани [24].

У подальшому Ю.Г.Шермоловичем, В.Ю.Пашинником і Є.Г.Мартинюком було запропоновано метод одержання морфолінотрифтороселену, виходячи із морфолінотрифторосульфурану. Було встановлено, що реакція діоксиду селену або фтористого селенілу з морфолінотрифторосульфураном приводить саме до цього продукту. Було

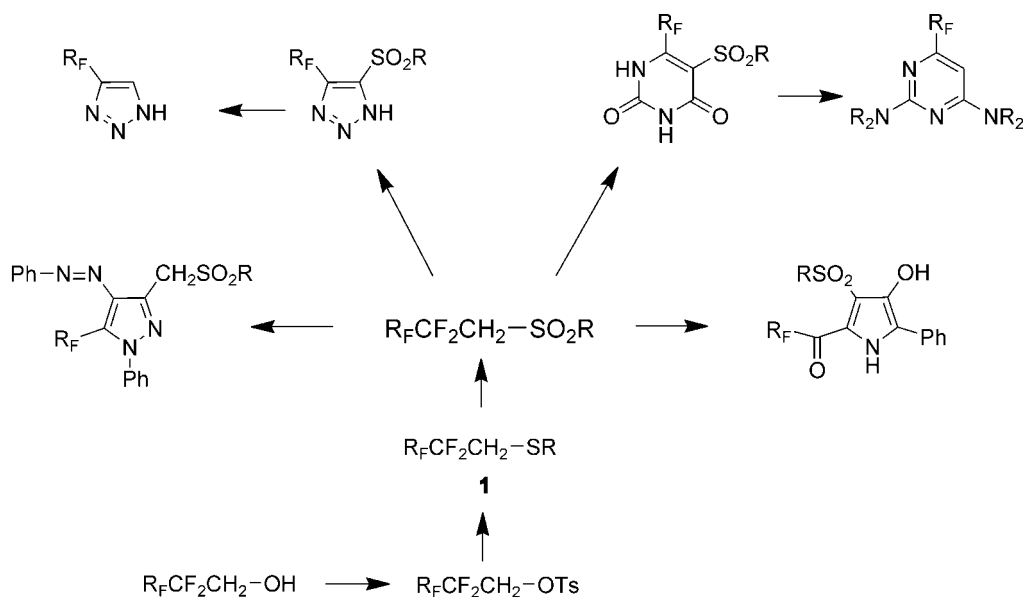


Схема 12

припущено, що на першій стадії цієї реакції проходить заміщення атома кисню в молекулі хлористого селеніду або двооксиду селену на атоми фтору з утворенням чотирифтористого селену та фторангідриду морфолідосірчистої кислоти. Останній взаємодіє з чотирифтористим селеном з розщепленням зв'язку S-N і утворенням морфолінотрифтороселенану та фтористого тіонілу, що було підтверджено експериментально [25].

Фторовмісні органічні сполуки на основі 1,1-дигідрополіфтороалкілсульфідів

Наприкінці минулого сторіччя Ю.Г.Шермоловичем зі співробітниками були розпочаті дослідження з вивчення синтетичних можливостей 1,1-дигідрополіфтороалкілсульфідів **1**; розробці методології їх використання в синтезі нових фторовмісних сполук. Вперше проведено систематичне вивчення хімічної поведінки 1,1-дигідрополіфтороалкілсульфідів, особливості якої пов'язані із взаємним впливом поліфтороалкільного та сірковмісного угруповань.

Розроблено стратегію синтетичного використання 1,1-дигідрополіфтороалкілсульфідів та їх похідних — послідовні процеси дегідрофторування — нуклеофільного заміщення; заміна атомів водню α -метиленової групи на хлор. Це дозволило створити зручні методи синтезу реакційноздатних фторосірковмісних ациклічних сполук — олефінів, ацетиленів, амінів, імінів, енамінів, вінілазидів, вінілізотіоціанатів, похідних тіокарбонічних кислот та гетероциклів — піролів, піразолів, триазолів, урацилів, піримідинів (В.М.Тимошенко, Я.М.Ніколін, Ю.П.Бандера, Р.Я.Мусянович) [26, 27] (схема 12).

Було показано принципову можливість отримання оптичноактивних 1,1-дигідрополіфтороалкілсульфоксидів шляхом окиснення фтороалкіларилсульфідів хіральним окиснюючим реагентом (В.М.Тимошенко, В.М.Листван).

Досліджено хімічні властивості поліфтороалкідитіокарбоксилатів. Встановлено визначальний вплив фторовмісного алкільного замісника на перебіг реакцій [3+2]- і [2+4]-циклопрієднання цих сполук.

Вперше показано, що тіоестери поліфтороалкантиокарбонічних кислот реагують з алілмагнійгалогенідами за тіофільним механізмом з утворенням проміжних кетендітіоацеталів, що зазнають перегруповання тіо-Кляйзена (В.М.Тимошенко).

Знайдено тристадійний “доміно”-процес “тіофільне приєднання магнійорганічного реагенту — β -елімінування фторид-іону — перегруповання тіо-Кляйзена”, який є доступним та зручним методом синтезу моноалілзаміснених, а також бісалілзаміснених фторовмісних дитіоестерів [28].

Отримані нові типи фторовмісних тіокарбонільних сполук, що містять в α -положенні до тіокарбонільної функції карбонільну групу — дитіоестери дифторопіроиноградної кислоти та поліфтороалкіл-1-тіоксо-2-оксосульфони, використання яких в реакціях циклопрієднання дозволило отримати фторовмісні кетони з гетероциклічними замісниками і похідні оксатінів (В.М.Листван, Ю.П.Бандера).

Показано, що реакція β -бромоперфтородитіокротонату з диметилацетилен-дикарбоксилатом перебігає як послідовний процес циклопрієднання — міжмолекулярного нуклеофільного заміщення з утворенням фторовмісного вінілогу тетрагіафульвалену, що є новим і оригінальним методом синтезу похідних цього типу сполук (В.М.Тимошенко) [4].

Вперше були досліджені реакції амідів поліфтороалкантиокарбонічних кислот з ацетилендітіокарбоксилатом (О.В.Рудніченко) [30].

Розроблено методи синтезу фторополіфтороалкіл-1,2-дитіол-3-тіонів, які виявились зручними вихідними речовинами для синтезу нових фто-

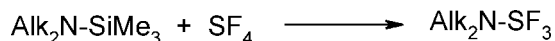
ровмісних гетероциклів з атомом сірки. Було показано, що реакція 4-фторо-5-поліфтороалкіл-1,2-дитіол-3-тіону з сульфідом натрію приводить до невідомих раніше фторовмісних похідних триптапенталенів або тіопірантіонів (І.М.Фесун) [31].

Органіфторосульфурани

Одним із важливих напрямків хімії сіркаорганічних сполук, які інтенсивно розвиваються в останні десятиріччя, є дослідження сполук чотиривалентної чотирикоординованої сірки, які містять один або декілька атомів фтору біля атома сірки — фторосульфуранив. З одного боку, ці сполуки знайшли широке застосування в органічному синтезі як фторуєчі реагенти; з іншого боку, це вихідні речовини для синтезу різноманітних типів сіркаорганічних сполук. Роботи по дослідженню ДАТС, а пізніше органіфторосульфуранив взагалі були розпочаті Л.М.Марковським і В.Ю.Пашинником у 1972 році.

Амінофторосульфурани

На початок 1972 року були відомі лише три представники ДАТС. Метод одержання цих сполук базувався на взаємодії N-триметилсилілдіалкіламінів з чотирифтористою сіркою в автоклаві. На початку досліджень ця реакція була використана для синтезу ДАТС, однак метод було суттєво спрощено і запропоновано одержувати ДАТС в ефірному розчині при низьких температурах. Саме з цим методом був одержаний один із найбільш термічно стабільних ДАТС — морфолінофторосульфурани [32]. Було показано також, що ДАТС у цих же умовах можуть бути одержані взаємодією звичайних вторинних амінів з чотирифтористою сіркою у присутності третинних амінів як акцепторів фтороводню [33].



У подальшому було знайдено ще декілька методів одержання ДАТС, усі вони базувались на використанні чотирифтористої сірки. Було показано, що тетраалкілдіаміди або етери діалкіламідосірчистої кислоти, діалкіламіди сульфінних кислот в автоклаві при кімнатній температурі утворюють з високими виходами ДАТС.

На прикладі взаємодії тетраалкілдіамідів сірчистої кислоти з SF_4 було доведено, що утворення ДАТС у цих реакціях є наслідком розщеплення зв'язку S-N, а не фторування S=O групи [33].

Подібним чином з розщепленням зв'язку C-N і утворенням ДАТС реагують з чотирифтористою сіркою і сполуки, які містять біля одного атома вуглецю дві аміногрупи — аміналі [33].

Останнім часом було знайдено синтетично простий, універсальний метод одержання як ДАТС, так і органіфторосульфуранив взагалі, який базується на реакції діорганілдисульфідів з хлором у присутності надлишку дрібнодисперсного фториду калію (В.Ю.Пашинник, Ю.Г.Шермолович, Л.М.Ягупольський, Є.Г.Мартинюк). Відкриття цього

методу дало змогу одержувати з високими виходами органілтрифторосульфурани різних типів — ДАТС, арилтрифторосульфурани і перші представники гетерилтрифторосульфуранив, в яких трифторосульфуранове угруповання знаходиться біля вуглецевого атома гетероциклу [34].

В.Ю.Пашинником, Ю.Г.Шермоловичем і Л.М.Ягупольським зі співробітниками були одержані термічно стабільні ДАТС, в яких один або два замісники біля атома азоту діалкіламіногрупи є поліфтороалкільними. Показано, що введення до атома азоту алкільних радикалів з електроноакцепторними властивостями більшими, ніж у звичайних алкільних радикалів приводить до підвищення термічної стабільності таких фторосульфуранив [35].

Л.М.Марковським і В.Ю.Пашинником було показано, що атоми фтору в органілтрифторосульфураних рухливі і можуть заміщуватися на діалкіламіногрупу з утворенням біс(діалкіламіно)дифторосульфуранив. Ці сполуки, симетричної та несиметричної будови, були одержані з високими виходами при взаємодії ДАТС з діалкіламінотриметилсіланами або вторинними амінами в присутності третинних амінів [33].

Як було показано Л.М.Марковським, В.Ю.Пашинником і Н.О.Кірсановою, біс(діалкіламіно)дифторосульфурани також утворюються при реакції ДАТС з тетраалкілдіамідами сірчистої кислоти або діалкіламідами арилсульфінних кислот [33].

О.О.Радченком, А.Я.Ільченком і Л.М.Ягупольським встановлено, що ДАТС вступають у взаємодію з перфтороолефінами, при цьому утворюються S-перфтороалкіл-S-(діалкіламіно)дифторосульфурани [33].

Дуже важливою властивістю ДАТС є їх фторуєча спроможність. Л.М.Марковським, В.Ю.Пашинником і О.В.Кірсановим вперше було показано, що ДАТС є ефективними фторуєчими реагентами і можуть з успіхом застосовуватись для синтезу різноманітних фтороорганічних сполук [32]. Встановлено, що ДАТС мають суттєві переваги в порівнянні з реагентом аналогічної дії — чотирифтористою сіркою. Реакційна спроможність ДАТС в порівнянні з SF_4 в багатьох випадках була вищою, з'явилася можливість для проведення реакцій при низькій температурі, точного дозування фторуєчого реагента та проведення реакції вибірково, що було особливо важливим при фторуванні складних фізіологічно активних сполук з декількома функціональними угрупованнями.

Були досліджені реакції ДАТС з аліфатичними і ароматичними альдегідами і кетонами, карбоновими кислотами, деякими органічними сполуками сірки та фосфору і показані їх переваги над препаратами аналогічної дії. Встановлено, що карбонільна група в альдегідах і кетонах при дії ДАТС перетворюється на дифторометиленову, а карбоксильна, як правило, — на фтороформільну, а в деяких випадках — на трифторометиленову.

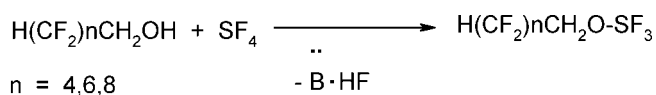


Схема 13

При взаємодії тетраалкілтіурамдисульфідів з ДАТС утворюються N-трифторометилдіалкіламіни, а тіосечовини з хорошими виходами перетворюються на біс(діалкіламіно)дифторометани. Реакція ДАТС з тіооксидом трифенілфосфіну та трифенілфосфіном приводить до трифенілдифторфосфоранів [36, 37].

Л.М.Марковським і В.Ю.Пашинником показано також, що ДАТС можна застосовувати для заміни рухливих атомів хлору в різноманітних сполуках на атоми фтору [33].

У співдружності з науковими організаціями НАН України, Росії та Білорусі (Інститут біохімії НАН України, Інститут біоорганічної хімії РАН, Інститут біоорганічної хімії АН Республіки Білорусь) ДАТС були з успіхом застосовані для синтезу фторовмісних фізіологічно активних речовин — 3β-фторопохідних вітамінів D₂ і D₅, фторопроптагландинів і фторонуклеозидів [38].

Окрім реакцій фторування, ДАТС застосовуються як зручні вихідні сполуки для синтезу різноманітних типів сіркоорганічних сполук — аміносульфонієвих солей, фтороангідридів амідосірчистої кислоти тощо, але ці їх властивості наведено у відповідних розділах.

Поліфтороалкоксифторосульфурани

У 1980 році Л.М.Марковським, В.Ю.Пашинником та Л.С.Бобковою розпочато роботи по синтезу стабільних алкоксифторосульфуранив та дослідженню їх хімічних властивостей, зокрема термічних перетворень. Ці дослідження відкрили шлях до більш детального вивчення процесів фторування за допомогою ДАТС і SF₄. Хіміками-фтороорганіками, які вивчали процеси фторування кисневмісних функціональних груп в органічних сполуках чотирифтористою сіркою та ДАТС, передбачалось, що в цих процесах як проміжні сполуки утворюються алкокситрифторо- та алкокси(діалкіламіно)-дифторосульфурани, які внаслідок низької термічної стабільності розпадаються з утворенням відповідних фторопохідних. У процесі досліджень виявлено, що α,α,ω-тригідрополіфтороалкільний радикал відносно добре стабілізує алкоксисульфуранову систему, а зміна довжини поліфтороалкільного ланцюга дає можливість досить тонко впливати на стабільність та хімічні перетворення сульфуранив, які містять цей радикал.

Зручними вихідними речовинами для синтезу поліфтороалкоксифторосульфуранив виявились α,α,ω-тригідрополіфтороалканолі. Було встанов-

лено, що вони в м'яких умовах реагують з чотирифтористою сіркою в присутності акцепторів фтороводню з утворенням α,α,ω-тригідрополіфтороалкокситрифторосульфуранив [39] (схема 13).

Наявність поліфтороалкоксильного радикалу біля атома сірки не приводить до суттєвого зниження реакційної здатності сульфуранив цього типу. В залежності від співвідношення реагентів [сульфуран : α,α,ω-тригідрополіфтороалканол] атоми фтору можуть далі заміщуватись на поліфтороалкоксильний радикал з утворенням нових представників поліфтороалкоксифторосульфуранив — біс(α,α,ω-тригідрополіфтороалкокси)дифторосульфуранив, трис(α,α,ω-тригідрополіфтороалкокси)монофторосульфуранив і тетракіс-(α,α,ω-тригідрополіфтороалкокси)сульфуранив [39].

Було встановлено, що ДАТС реагують з поліфторованими спиртами в більш м'яких умовах порівняно з чотирифтористою сіркою. У результаті цієї взаємодії були одержані відносно стабільні S-діалкіламіно-S-(α,α,ω-тригідрополіфтороалкокси)-дифторосульфурани, які, в свою чергу, можуть бути перетворені на S-діалкіламіно-S,S-біс(α,α,ω-тригідрополіфтороалкокси)фторо- і S-діалкіламіно-S-трис(α,α,ω-тригідрополіфтороалкокси)сульфурани [39].

Дослідження термічної стабільності поліфтороалкокситри- і діалкіламіно-(поліфтороалкокси)дифторосульфуранив показало, що основним напрямком перетворень є відщеплення фтористого тіонілу та утворення α,α,ω-тригідрополіфтороалканів, тобто реалізується схема розпаду фторосульфуранив через чотирицентровий перехідний стан з утворенням фтороалканів. Суттєвий вплив на термічну стабільність сульфуранив має довжина поліфтороалкільного ланцюга — зі збільшенням довжини ланцюга вона підвищується. Встановлено, що для поліфтороалкокси(діалкіламіно)дифторосульфуранив реалізується два напрямки термічного розпаду — утворення поліфтороалканів та фтористого тіонілу і диспропорціювання на ДАТС та біс(поліфтороалкокси)-діалкіламіномонофторосульфуранив. Зі збільшенням довжини поліфторованого ланцюга вихід поліфтороалкану зменшується.

При дослідженні хімічних властивостей поліфтороалкокситрифторосульфуранив було показано, що вони є досить реакційноздатними сполуками. Подібно до ДАТС вони обмінюють на фтор рухливі атоми хлору, але на відміну від ДАТС в реакціях зі спиртами вони виявляють себе як дегідратуючі реагенти, перетворюючи спирти на відповідні олефіни [39]. Вони в м'яких умовах вступають у взаємодію з кислотами Льюїса з утворенням поліфтороалкоксидифторосульфонієвих солей, з первинними амінами і амідами кислот вони дають відповідні фтороангідриди.

Література

1. Левченко Е.С., Кирсанов А.В. // ЖОХ. — 1960. — Т. 30. — С. 1553-1561.
2. Левченко Е.С., Кирсанов А.В. // ЖОХ. — 1961. — Т. 31. — С. 1040-1042.

3. Левченко Е.С., Кирсанов А.В. // *Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений* / Под ред. А.В.Кирсанова. — 1970. — Вып. 1. — С. 175-262.
4. Левченко Е.С., Марковский Л.Н. // *Успехи химии фосфорорганических и сераорганических соединений* / Под ред. А.В.Кирсанова. — 1970. — Вып. 2. — С. 181-228.
5. Левченко Е.С., Марковский Л.Н., Шермолович Ю.Г. *Химия производных сульфенимидовых, сульфенимидовых и имидосернистой кислот. В кн.: Получение и свойства органических соединений серы* / Ред. Л.И.Беленький. — М.: Химия, 1988. — С. 398-445.
6. Марковский Л.Н., Стукало Е.А., Кирсанов А.В. // *ЖОХ*. — 1972. — Т. 42. — С. 2581-2582.
7. Markovsky L., Pashinnik V. // *Rev. on Heteroatom Chemistry*. — 1989. — Vol. 2. — P. 112-151.
8. Пащинник В.Е. // *Укр. хим. журн.* — 1999. — Т. 65. — С. 17-21.
9. Марковский Л.Н., Федюк Г.С., Бальон Я.Г. // *ЖОрХ*. — 1974. — Т. 10, вып. 7. — С. 1434-1438.
10. Марковский Л.Н., Шермолович Ю.Г., Нужида Ю.А., Шевченко В.И. // *ЖОрХ*. — 1974. — Т. 10. — С. 1000-1006.
11. Пащинник В.Е. // *ЖОрХ*. — 2000. — Т. 36. — С. 370-379.
12. Левченко Е.С., Селезненко Л.В. // *ЖОрХ*. — 1966. — Т. 2. — С. 92-95.
13. Колесник Н.П., Пащинник В.Е., Брюховецкая Н.В. и др. // *Укр. хим. журн.* — 2002. — Т. 68. — С. 44-47.
14. Pashinnik V.E., Guzyr A.I., Vorovikov A.V., Shermolovich Yu.G. // *Heteroatom Chemistry*. — 2005. — Vol. 16, №5. — P. 352-356.
15. Pashinnik V.E., Vorovikov A.V., Shermolovich Yu.G. // *Heteroatom Chemistry*. — 2008. — Vol. 19, №1. — P. 66-71.
16. Марковский Л.Н., Таланов В.С., Шермолович Ю.Г. // *ЖОрХ*. — 1984. — Т. 20. — С.353-362.
17. Марковский Л.Н., Шермолович Ю.Г., Васильев В.В. // *ЖОрХ*. — 1978. — Т. 14. — С. 1658-1664.
18. Vryukhovetska N., Kolesnik N., Chernega A. et al. // *Tetrahedron Asymmetry*. — 2007. — Vol. 18, №2. — P. 271-275.
19. Бальон Я.Г., Левченко Е.С. // *ЖОрХ*. — 1967. — Т. 3. — С. 177.
20. Деркач Н.Я., Пасмурцева Н.А., Левченко Е.С. // *ЖОрХ*. — 1971. — Т. 7. — С. 1543.
21. Деркач Н.Я., Пасмурцева Н.А., Ляпина Т.В. // *ЖОрХ*. — 1974. — Т. 10. — С. 807-811.
22. Деркач Н.Я., Ляпина Т.В., Левченко Е.С. // *ЖОрХ*. — 1974. — Т. 10. — С. 139-140.
23. Деркач Н.Я., Барашенков Г.Г. // *ЖОрХ*. — 1976. — Т. 12. — С. 2484-2486.
24. Деркач Н.Я., Барашенков Г.Г. // *ЖОрХ*. — 1974. — Т. 10. — С. 2619.
25. Пащинник В.Е., Мартынюк Е.Г., Шермолович Ю.Г. // *Укр. хим. журн.* — 2002. — Т. 68. — С. 83-87.
26. Shermolovich Yu.G., Timoshenko V.M. // *J. Fluorine Chem.* — 2002. — Vol. 114. — P. 157-161.
27. Шермолович Ю.Г., Тимошенко В.М., Портелла Ч. // *Росс. хим. журн.* — 2005. — Т. 49. — С. 109-117.
28. Grellepois F., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G., Portella C. // *Org. Lett.* — 2006. — Vol. 8. — P. 4323-4326.
29. Timoshenko V.M., Bouillon J.P., Chernega A.N. et al. // *Chemistry: A Eur. J.* — 2003. — Vol. 9. — P. 4324-4329.
30. Rudnichenko A.V., Timoshenko V.M., Shermolovich Yu.G. // *J. Fluorine. Chem.* — 2004. — Vol. 125. — P. 439-444.
31. Фесун И.Н., Тимошенко В.М., Шермолович Ю.Г. // *ЖОрХ*. — 2006. — Т. 42. — С. 130-136.
32. Markovskij L.N., Pashinnik V.E., Kirsanov A.V. // *Synthesis*. — 1973. — №12. — P. 787-789.
33. Markovsky L., Pashinnik V. // *Rev. on Heteroatom Chemistry*. — 1989. — Vol. 2. — P. 112-151.
34. Pashinnik V.E., Martynuk E.G., Tabachuk M.R. et al. // *Synthetic Commun.* — 2003. — Vol. 33. — P. 2505-2509.
35. Пащинник В.Е., Ягупольский Л.М., Шермолович Ю.Г. и др. // *Укр. хим. журн.* — 2007. — Т. 73. — С. 45-50.
36. Марковский Л.Н., Пащинник В.Е. В кн.: *Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе* / Под ред. Л.С.Германа, С.В.Земскова. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 121-139.
37. Markovsky L.N., Pashinnik V.E. *Fluorination of Organic Compounds with Fluorosulfuranes. In book: New Fluorination Agents in Organic Synthesis* / Eds L.S.German, S.V.Zemskov. — Berlin: Springer Verlag, 1989. — P. 254-271.
38. Pashinnik V.E. // *J. Fluorine Chem.* — 2002. — Vol. 117. — P. 85-98.
39. Пащинник В.Е. // *ЖОрХ*. — 2000. — Т. 36. — С. 370-379.