

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»


На правах рукопису

Г Р И Щ У К
Богдан Дмитрович

УДК 547.638+547.556

РЕАКЦІЇ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЮ
З НЕНАСИЧЕНИМИ СПОЛУКАМИ
В ПРИСУТНОСТІ НУКЛЕОФІЛІВ

02.00.03 — органічна хімія



Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеню
доктора хімічних наук

Львів — 1995

047
Дисертацією є рукопис.

ДВ 33.687

Роботу виконано на кафедрі хімії Тернопільського державного педагогічного інституту.

Науковий консультант — доктор хімічних наук

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00424298 (Т)

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, професор
2. Доктор хімічних наук, професор
3. Доктор хімічних наук, професор

Станинець Василь Іванович

Бальон Ярослав Григорович

Піх Зорян Григорович


Провідна установа: Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут».

Захист відбудеться «5» листопада 1996 р. о 15 год. на засіданні спеціалізованої Ради Д 04.06.09 у Державному університеті «Львівська політехніка» (290646, Львів-13, пл. Професорська, 1).

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Державного університету «Львівська політехніка» (вул. Професорська, 1).

Автореферат розіслано «29» грудня 1995 року.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої Ради
доктор хімічних наук, професор

 ФЕДОРОВА В. О.

ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Одним із головних питань хімії ненасичених сполук є розробка простих ефективних методів регіо- і стереонаправленого введення різних функціональних груп у вуглецевий скелет Іх молекул.

Певний вклад в реалізацію цієї проблеми вносять дослідження реакції Г.Мейєрвейна. Незважаючи на те, що з часу відкриття цієї реакції пройшло більше 50 років, інтерес дослідників до неї зберігається. Реакція знайшла широке застосування в синтетичній органічній хімії для одержання важкодоступних арил- і хлорзаміщених похідних етиленових, дієнових, ацетиленових сполук і ароматичних систем, які представляють значний інтерес як в теоретичному, так і практичному плані. Виконані дослідження присвячені реакціям хлоридів і тільки в окремих випадках бромідів арилдiazонів з ненасиченими сполуками в присутності хлоридів (бромідів) міді. Аналіз роботи, виконаних в цьому напрямі, не дає відповіді про причину виключності галогенідів арилдiazонів і солей міді як каталізатора в цих реакціях. Разом з тим введення в реакцію з ненасиченими сполуками ароматичних солей diaзонів з іншими аніонами в присутності нуклеофілів з одночасним виявленням впливу аніону diaзосоли, ролі і функції каталізатора, будови ненасиченої сполуки та ступеня активності подвійного зв'язку в ній на Іх хеміо- та регіоприваженість дозволить встановити Іх механізм. Це закладе теоретичні основи для розробки ефективних одностадійних методів синтезу важкодоступних поліфункціональних сполук, які представляють інтерес як фізіологічно активні речовини, а також як синтони в тонкому органічному синтезі.

Проведені дослідження зможуть висвітлити місце реакції Г.Мейєрвейна і Т.Зандмейєра в ряду реакцій ароматичних солей diaзонів з ненасиченими сполуками.

Робота входить в державну науково-технічну програму 7.03.01 "Нові речовини та матеріали малотоннажного хімічного виробництва".

Мета роботи. Дослідження впливу електронної природи подвійних зв'язків олефінів, природи аніонів солей diaзонів, природи каталізу, впливу нуклеофільних добавок на склад і будову продуктів реакції аніонарилування.

Наукова новизна. Вперше показано, що ароматичні солі diaзонів взаємодіють з ненасиченими сполуками в присутності аніоніdnих реагентів таким чином, що до подвійного зв'язку приєднується арильна

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

група і аніон з одночасним елімінуванням азоту діазогрупи. Такий напрямок реакції названо аніонарилюванням. У результаті дослідження в реакції широкого спектру олефінів з π -надлишковим і π -дефіцитним електронною густиною на $>C=C<$ подвійному зв'язку в присутності нуклеофілів різної сили отримано теоретичні закономірності їх перебігу, що дозволило розробити загальний метод синтезу їх функціоналізованих похідних - 1-аніон-2-арилетанів, 4-аніон-1-арилбутенів-2 і 2-аніон-1-арилбутенів-3.

Як правило, необхідною умовою перебігу реакції ароматичних солей діазонієв з ненасиченими сполуками є наявність каталізатора - солей міді. Показано, що крім солей міді задовільним каталізатором реакції аніонарилювання є солі заліза.

Виявлено, що реакції аніонарилювання є прикладом коливальних реакцій з газовиділенням. Встановлено, що реакція тетрафторборатів арилдіазонієв з дієнами в ацетоні в присутності форміат-аніону відбувається з утворенням суміші продуктів 1,2- і 1,4-приєднання - 2-форміл-1-арилбутенів-3 і 4-форміл-1-арилбутенів-2. При проведенні реакції у водно-ацетоновому середовищі крім продуктів форміларилування виділені ще продукти оксиарилування - 2-окси-1-арилбутени-3 і 4-окси-1-арилбутени-2, тобто при наявності в реакційному середовищі двох різних нуклеофілів йдуть конкуруючі реакції.

Встановлено, що 2-ізоціанато-1-арилбутени-3 реагують з аміаком та амінами з утворенням моно-, 1,3-ди- і 1,1,3-тризаміщених тіосечовин - N-(1-арил-3-бутен-1л-2)тіосечовин.

Показано, що N,N-диетилдитіокарбаматоарилування і арилювання акрилонітрилу проходить паралельно.

Встановлено, що реакція аніонарилювання є спільною і для діамінів - бензидину та його похідних - 4,4'-діамінодифенілметану, 4,4'-діамінодифенілоксиду, 4,4'-діамінодифенілсульфіду. В реакції з тетрафторборатом біфеніл-4,4'-бисдіазонієм та його похідними вивчені як мононенасичені, так і дієнові вуглеводи. Показано, що в залежності від будови олефіну у випадку тетрафторборату біфеніл-4,4'-бисдіазонієв утворюються продукти хлорарилування (арилування) за участю однієї діазогрупи, друга ж заміщується хлором, тобто реагує по Зандмайєру. У випадку похідних бензидину проходять реакції хлорарилування або арилювання за участю двох діазогруп. На основі одержаних сполук розроблені методики синтезу насичених і ненасичених двоосновних кислот, диальдегідів, динітрилів, 4,4'-бисстирилсульфідів, 4,4'-бисстирилметанів.

Запропоновано схеми механізмів реакцій аніонарилювання ненасичених сполук як в каталітичних, так і не каталітичних умовах.

Практична цінність. На основі реакцій аніонарилювання розроблено загальний препаративний метод синтезу важкодоступних поліфункціональних сполук - жирно-ароматичних хлоридів, бромідів, нітросполук, тіоціанатів, ізотіоціанатів, сульфідів, ксантогенатів, N,N-диетилдитіокарбаматів, спиртів, простих і складних ефірів.

По розроблених методиках синтезовано 300 нових сполук, які відносяться до різних класів органічних речовин.

На основі 4-хлор-1-арилбутенів-2 розроблено спосіб одержання 1,6-дифенілгексатрієну-1,3,5 і його заміщених в бензолних ядрах і трієновому ланцюгу.

Серед синтезованих сполук виявлені речовини з яскраво вираженими протигрибковими і протибактеріальними властивостями. Встановлена залежність між будовою і фізіологічною активністю.

Показано, що N,N-диетилдитіокарбаматобензоли можуть використовуватись як присадки до мастил.

Знайдено умови хеміо- і регіонаправленого введення різних функціональних груп і арильних радикалів у вуглецевий скелет етиленових і дієнових вуглеводнів, що робить можливим цілеспрямований синтез сполук необхідної структури.

Матеріали дисертації включені в посібники "Основи хімії" та "Задачі та вправи з органічної хімії" для педінститутів, автором яких є дисертант.

Матеріали дисертаційної роботи можуть бути включені в програму кандидатського екзамену "Хімія ненасичених сполук і ароматичних солей дієнонів".

Апробація роботи. Основні результати доповідались на XI, XII, XV, XVI, XVII Українських конференціях з органічної хімії (м. Дніпропетровськ, 1971 р.; м. Ужгород, 1974, 1986 р.р.; м. Тернопіль, 1992 р.; м. Харків, 1996 р.), V-му Всесоюзному симпозиумі з органічного синтезу (м. Москва, 1988 р.), Всесоюзній конференції "Сучасні проблеми органічного синтезу" (м. Іркутськ, 1988 р.), XVII Всесоюзній конференції "Синтез і реакційна здатність органічних сполук сірки" (м. Тбілісі, 1989 р.), I-й Всесоюзній конференції з теоретичної органічної хімії (м. Волгоград, 1991 р.), Всесоюзному семінарі "Хімія фізіологічно активних сполук" (м. Чорноголовка, 1989 р.), семінарі-наradі-3 "Виробники-споживачі органічних реактивів." (м. Єрван, 1989 р.).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 67 робіт, у тому числі одна оглядова стаття в журналі "Успехи химии", одержано одне авторське свідчення на винахід, 54 з них склали основу дисертації.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду (I розд., діл.), в якому розкрито місце реакції галогенідів арилдіазонію в ряду реакцій ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками, обговорення результатів досліджень (2-5 розділи), експериментальної частини (6 розділ), висновків та бібліографії. Матеріал дисертації викладений на 383 сторінках і вміщує 59 таблиць, 24 малюнки та список цитованої літератури із 267 найменувань.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів. Вибір теми і постановки задач дослідження, обговорення та узагальнення отриманих результатів, формулювання наукових положень та висновків, а також основна частина експериментальної роботи здійснені безпосередньо дисертантом.

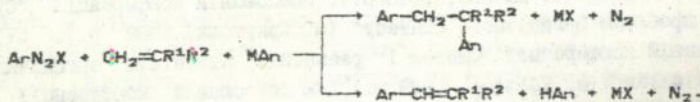
Методологія, методи дослідження. Дисертація виконана із застосуванням основних синтетичних та сучасних фізико-хімічних методів органічної хімії: УФ, ІЧ, ЯМР¹H, ¹³C, ¹⁹F спектроскопії, газофазної та рідинної хроматографії, квантово-хімічних розрахунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Аніонергетивання ненасичених сполук.

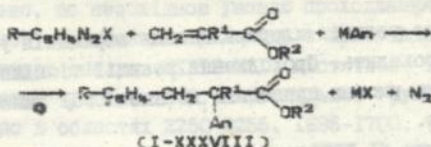
У даному розділі представлено результати систематичних досліджень реакцій ароматичних солей діазонію з мононенасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеofilів. Об'єктами досліджень були olefinи з π-надлишковою і π-дефіцитною густиною на >C=C< подвійному зв'язку.

Встановлено, що сульфати, нітрати і тетрафтороборати арилдіазонію вступають в реакцію з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеofilів з утворенням продуктів приєднання до подвійного зв'язку аніону і арильної групи:



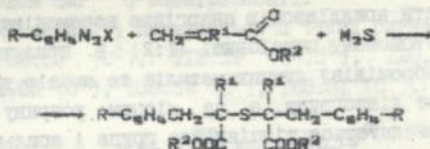
Досліджено реакції тетрафтороборатів, сульфатів і нітратів арилдіазонію з ефірами акрилової та метакрилової кислот в присутності хлор-, родан-, нітрит- або сульфід-аніонів.

Встановлено, що тетрафтороборати (сульфати, нітрати) арилдіазонів взаємодіють з ефірами акрилової та метакрилової кислоти в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищах у присутності хлоридів (тіоціанатів, нітритів) лужних металів або амонієв з виділення азоту діазогрупи і приєднанням епільної групи і хлору (тіоціанатної або нітрогрупи) по місцю розриву подвійного зв'язку з утворенням І-хлор(тіоціанатної, нітро)-І-алкоксикарбонілетил-2-арилетанів



X = NO₂, HSO₃, BF₄; R = H, Me- і Π-CH₃, Π-CH₂O; R¹ = H, CH₃;
 R² = CH₃, C₂H₅, H-C₆H₅, ISO-C₆H₅; Ar = Cl, SCN, NO₂.

У присутності сульфідів лужних металів або амонієв реакція відбувається з утворенням біс(І-арил-2-метоксикарбонілетил-2)сульфідів



R = H, R¹ = R² = CH₃ (XXIX); R = Π-CH₂O, R¹ = R² = CH₃ (XXX).

Хлор-, нітро-, сульфід- і тіоціанатоварилювання відбувається в інтервалі температур: -30...0°C. В ролі каталізатора випробувані солі міді (II): хлорид, ацетат, гідроксикарбонат і тетрафтороборат. Виходи продуктів аніонарилювання співставимі.

В ІЧ-спектрах сполук (I-XXX) і (III-XXVI) спостерігаються смуги вібрання карбонільної, тіоціанатної груп відповідно в областях 1726-1740 і 2140-2150 см⁻¹. У ПМР-спектрах сполук (I-XXX) спостерігаються сигнали протонів складноефірної, метиленої груп та ароматичних ядер. ПМР-спектри сполук, одержаних на основі ефірів акрилової кислоти, містять сигнали протонів метиленої і метинової груп. Ці протони, внаслідок хіральності атома вуглецю, утворюють спінкову систему ABX і проявляються у вигляді мультиплетів в області 3.18-3.21 і 3.89-3.93 м.д. відповідно. У ПМР-спектрах сполук, одержаних з ефірів метакрилової кислоти, сигнали протонів метильної групи проявились в області 1.65-1.76 м.д.

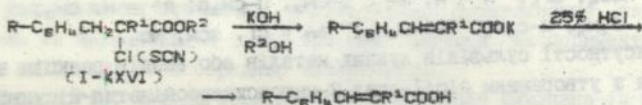
Знайдемо оптимальне співвідношення реагентів діазосіль- моно-

мер-аніонісний реагент - 1:1,2:2. Будова діазосоли і мононенасиченої сполуки практично не впливають на виходи продуктів реакції аніонарилювання. У випадку хлор-, нітро- і сульфідарилювання виходи продуктів реакції аніонарилювання складають 30%. Виходи ж в цих умовах і-тіоціанато-і-алкоксимарбоніл-2-арилетанів складають 50-70%.

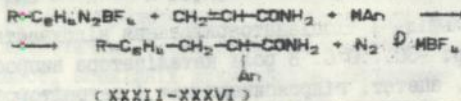
Поряд з аніонарилюванням акрилатів проходять побічні реакції, продуктами яких є хлорбензоли, ізотіоціанатобензоли, нітробензоли та диарилсульфіди.

Встановлено, що реакція хлорарилювання акрилатів у відсутності катализатора не проходить. Проходження реакції тіоціанатоарилювання в некаталітичних умовах приводить до значного зниження виходу цільових продуктів.

Омиленням сполук (I-XXVI) одержані транскоричні кислоти.



Тетрафтороборати арилдіазонію енергійно взаємодіють з акриламідом у водно-ацетоновому середовищі (1:2) в присутності солей міді і роданідів (бромідів) лужних металів та амонію таким чином, що виділяється азот діазогрупи, а за місцем розриву подвійного зв'язку олефіну приєднується тіоціанатна група і арильний радикал з утворенням амідів 2-тіоціанато(бром)-3-арилпропанових кислот



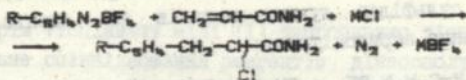
R = H, p-CH₃, m-CH₃; M = K, Na, NH₄; Ar = SCN, Br.

Тіоціанатоарилювання акриламідів відбувається при температурі -12...-10°C, в бромарилювання - при кімнатній.

Встановлено, що оптимальним співвідношенням реагентів - зроматична сіль діазонію:акриламід:роданід(бромід):катализатор є 1:1:1, 5:0,1. Тіоціанато- і бромарилювання акриламідів супроводжується побічним процесом - утворенням ізотіоціанато- і бромбензолів.

Катализаторами реакції є тетрафтороборати міді (II) або заліза (II). Виходи амідів 2-тіоціанато-3-арилпропанових кислот співставні при використанні як катализаторів солей міді та заліза і складають 65-81%.

В присутності хлориду натрію (калію, амонію) одержується амідів 2-хлор-3-арилпропанових кислот:



(XXXVII-XLI)

R = H, p-CH₃, p-CH₃O, p-Cl, p-NO₂; M = K, Na, NH₄.

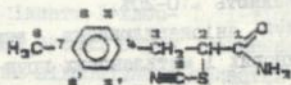
Виходи амідів 2-хлор-3-арилпропанових кислот складають 45-71%. Реакція також супроводжується утворенням хлорбензолів в кількості ~10-15% і смолоподібних речовин.

Встановлено, що необхідною умовою проходження реакції тиоціанато(ором, хлор)арилування акриламідів є присутність каталізатора.

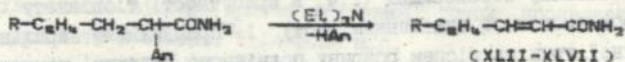
В ІЧ-спектрах сполук (XXXII-XLI) містяться інтенсивні вузькі смуги поглинання з'єднанної, карбонільної групи та зв'язків CCl, CBr відповідно в областях 2250-2255, 1695-1700, 710-820 см⁻¹. ПМР-спектри сполук (XXXII-XLI) містять сигнали протонів метиленових, метинових, амідних груп і ароматичних ядер відповідно в областях 3.31-3.33, 4.39-4.57, 6.08-6.62, 6.86-7.31 см⁻¹.

Будову амідів 2-тиоціанато(хлор,ором)-3-арилпропанових кислот доведено методом ЯМР ¹³C спектроскопії.

Спектр сполуки (XXXIII) складається з таких сигналів: 21.08 (C³), 34.19 (C³), 38.13 (C²), 118.39 (C⁵, C^{5'}), 120.26 (C³), 128.41 (C⁶, C^{6'}), 134.05 (C⁴), 138.34 (C⁷), 165.31 (C¹).



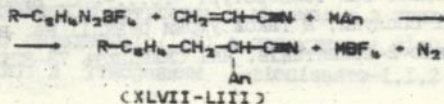
При дії триетиламіну на продукти аніонарилування акриламідів відбувається елімінація тиоціанатного, бромистого і хлористого воднів з утворенням амідів 3-арилпропанових кислот:



An = SCN, Cl, Br.

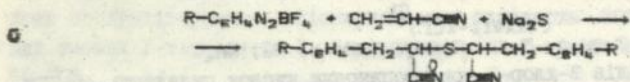
Виходи амідів 3-арилпропанових кислот складають 56-88%.

Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:2) середовищах взаємодіють з акрилонітрилом в присутності солей міді і добавок хлоридів, бромідів, тиоціанатів, нітритів лужних металів або амонію з утворенням нітрилів 2-хлор(бром, нітро, тиоціанато)-3-арилпропанових кислот.



R = H, П-СН₃, П-СН₂О; Ar = Cl, Br, SCN, NO₂; M = K, Na, NH₄.

В присутності сульфідів лужних металів або амонію відбувається сульфідарилування акрилонітрилу:



R = H (LIV), П-СН₂О (LV).

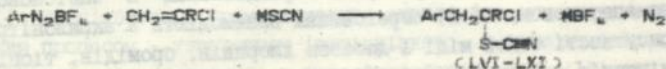
Як каталізатори при галогенарилуванні використовувалися хлориди або броміди міді (II).^D Роданарилування проводилось у присутності каталізатора - тіоціанату міді (I). Нітро- і сульфідарилування каталізували ацетати, тетрафтороборати або гідроксокарбонати міді (II). Виходи продуктів нітро-, сульфід- і бромарилування складають 20-32%. Виходи ж продуктів хлор- і тіоціанатоарилування відповідно складають 35-37 і 50-59%.

У відсутності каталізатора хлор-, бром-, нітро- і сульфідарилування акрилонітрилу не відбувається. Виняток складає реакція тіоціанатоарилування, яка проходить у відсутності каталізатора, але виходи в цьому випадку нітрилів 2-тіоціанато-3-арилпропенових кислот понижуються до 30-40%.

Побічними продуктами реакцій хлор-, бром-, нітро- та сульфідарилування є відповідно хлор-, бром-, нітробензоли та диварилсульфід. Виходи яких складають ~10-20%.

ІМР-спектри сполук аніонаарилування акрилонітрилу містять сигнали протонів метинових і метиленових груп та ароматичних ядер відповідно в областях 4.15-4.43, 3.20-3.34, 7.00-7.42 м.д.

Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонії енергійно взаємодіють з хлористим вінілом і хлористим вініліденом в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищах (1:4) в присутності тіоціанату калію (натрію або амонію) з виділенням вазу і приднанням арильної і тіоціанатної груп за місцем розриву подвійного зв'язку мононенасиченої сполуки з утворенням I-тіоціанато-I-хлор- і I-тіоціанато-I, I-дихлор-2-арилетанів відповідно:



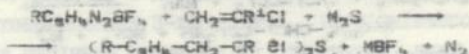
Ar = C₆H₅, П-СН₂C₆H₄, П-СН₂OC₆H₄; R = H, Cl; M = K, Na, NH₄.

Реакція проходить при температурі -15...-5°C. Будова діазосоли і мононенасиченої сполуки, а також умови реакції не впливають на виходи I-тіоціанато-2-арилетанів, які складають 73-82%. В ролі ка-

талізатора, крім тіоціанату міді (I) випробувано тіоціанат заліза (II). Оптимальне співвідношення реагентів діазосполука:ненасичена сполука:роданід складає 1:2:1.5. Побічною реакцією є утворення ізотіоціанатобензолів, виходи яких складають 10-15%. Надлишок сірфіду в реакційному середовищі сприяє протіканню основної реакції.

Встановлено, що на відміну від тіоціанатоарилування ефірів акрилової і метакрилової кислот, тіоціанатоарилування хлористого вінілу і хлористого вінілідену у відсутності каталізатора - солей міді або заліза - не відбувається, а спостерігається швидкий розклад діазосолі з утворенням фенолу, ізотіоціанатобензолу, дифенілу.

У присутності сульфідів натрію (калію, амонію) тетрафтороборати арилдіазонію вступають в реакцію з хлористим вінілом і хлористим вініліденом з утворенням біс(1-феніл-2-хлоретил-2)- і біс(1-феніл-2,2-дихлоретил-2)сульфідів.



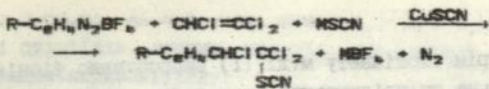
R = R¹ = H (LXVIII), R = H, R¹ = Cl (LXIX).

Будову продуктів тіоціанато- і сульфідарилування хлористого вінілу і хлористого вінілідену доведено зустрічним синтезом.

В ІЧ-спектрах І-тіоціанато-І-хлор- і І-тіоціанато-І,І-дихлор-2-арилетанів є інтенсивні вузькі смуги поглинання зв'язків CCl, CCl₂ і тіоціанатної групи відповідно в областях 800-860 і 2167-2172 см⁻¹. ПМР-спектри одержаних сполук містять сигнали протонів ароматичних ядер і метиленової групи відповідно в областях 7.25-7.31 і 3.37-3.97 м.д. Крім того, в спектрах сполук, одержаних на основі хлористого вінілу, протон метинових груп проявляється у вигляді триплету в області 5.24-5.37 м.д.

В реакціях аніонарилування добре вступають винільні мономери типу CH₂=CHX або CH₂=CX₂, у яких подвійний зв'язок активований одною або двома електроноакцепторними групами (X=Cl, CN, COOR і т. д.). Спроба ввести в реакцію аніонарилування етилен виявилась невдалою.

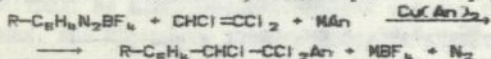
З метою в'яснення впливу третьої електроноакцепторної групи досліджено аніонарилування трихлоретилену. Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію вступають у взаємодію з трихлоретиленом у водно-ацетоновому середовищі (1:2) в присутності тіоціанату натрію (калію або амонію) з утворенням І-тіоціанато-І,І,2-трихлор-2-арилетанів



R = H (LXX), n-CH₃ (LXXI), n-CH₃O (LXXII); M = K, Na, NH₄.

Реакція відбувається при температурі -25...-20°C. Обов'язковою умовою перебігу реакції є наявність катализатора - солей міді або заліза. На відміну від хлористого вінілу і хлористого вініліду надлишок трихлоретилену в реакційному середовищі не веде до збільшення виходів 1-тіоціанато-1,1,2-трихлор-2-арилетанів, які складають 28-31%.

Із реакції супроводжуються утворенням ізотіоціанатобензолів (25-30%) і смолоподібних речовин. Співвідношення реагентів сіль діазонію:ненасичена сполука:роданид - 1:1.25:1.25 є оптимальним. При використанні бромідів або хлоридів лужних металів або амонію при 18...25°C протікають відповідно реакції бром- і хлорарилування

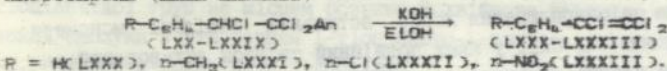


R = H (LXXIII), n-CH₃ (LXXIV), An = Br; R = H (LXXV), n-CH₃O (LXXVI), n-CI (LXXVII), n-Br (LXXVIII), n-NO₂ (LXXIX), An = Cl, Br.

Виходи 1-бром-1,1,2-трихлор- і 1,1,1,2-тетрахлор-2-арилетанів складають 17-27%. Реакція супроводжується утворенням значних кількостей бром-, хлор- і оксипохідних ароматичних вуглеводнів (30-40%).

В ІЧ-спектрах сполук (LXX-LXXII) тіоціанатна група проявляється вузькою смугою воірання в області 2160-2165 см⁻¹. Спектри ПМР-сполук (LXX-LXXIX) містять сигнали протонів метинових груп і ароматичних ядер відповідно в областях 5.47-5.94 і 7.21-7.42 м.д.

При обробці 1-тіоціанато(бром)-1,1,2-трихлор-2-арилетанів (LXX-LXXIX) спиртовим розчином їдкого калію одержані α,β,β-трихлорстироли (LXXX-LXXXIII)

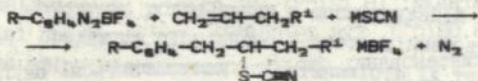


R = H (LXXX), n-CH₃ (LXXXI), n-CI (LXXXII), n-NO₂ (LXXXIII).

З метою встановлення закономірностей взаємодії солей діазонію з мононенасиченими сполуками, в яких подвійний зв'язок ізольований впливу електроноакцепторних груп, вивчено анісарилування 3-хлор(бром, ізотіоціанато)пропенів.

Встановлено, що тетрафторобрати арилдіазонію енергійно взаємодіють з 3-хлор(бром, ізотіоціанато)пропенами в ацетоні або водно-ацетоновому (1:3) середовищі в присутності роданидів калію (натрію, амонію) з виділенням азоту діазогрупи і приєднанням тіоціан-

натної і арильної груп за місцем розриву подвійного зв'язку відповідно з утворенням 2-тіоціанато-1-арил-3-хлор(ізотіоціанато)пропанів:



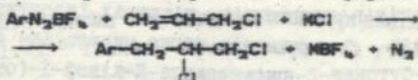
$R^1 = Cl, R = H(LXXXIV), n-CH_2(LXXXV), n-CH_2O(LXXXVI), n-CH_2(LXXXVII); R = H, R^1 = Br(LXXXVIII); R = H, R^1 = NCS(LXXXIX); M = K, Na, NH_4.$

Реакція відбувається при температурі $-40...-20^\circ C$. Необхідною умовою перебігу реакції є наявність каталізатора - солей міді або заліза. Виходи 2-тіоціанато-1-арил-3-хлор(бром, ізотіоціанато)пропанів складають 25-64% і є нижчими на 20-30% в порівнянні з продуктами тіоціанатоарилування ефірів акрилової і метакрилової кислот, хлористого вінілу і хлористого вінілідену та акриламиду.

• Тіоціанатоарилування 3-хлор(бром, ізотіоціанато)пропанів супроводжується побічним процесом азосполучення, який найбільш сильно проявляється у випадку м-толідіазонію. У випадку 3-бромпропану побічна реакція утворення ізотіоціанатобензолів спів'язаних з процесом утворення 2-тіоціанато-1-арил-3-бромпропану, про що свідчать відповідно їх виходи 30 і 25%.

Встановлено, що співвідношення реагентів сіл діазонію:ненасичена сполука:роданід - 1:1.25:1 є оптимальним.

У присутності хлориду натрію (калій, амоній) і каталізатора хлориду міді (II), одержані 1-арил-2,3-дихлорпропани



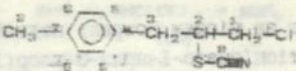
$Ar = n-CH_2C_6H_4(XC), n-O_2NC_6H_4(XCI), 2,5-Cl_2C_6H_3(XCII); M = K, Na, NH_4.$

Реакція протікає при температурі $0...15^\circ C$. Виходи цільових продуктів складають 51-60%. Крім того, утворюється значна кількість продукту реакції Зандмейера - хлорбензолу (15-22%).

ПМР-спектри речовин (LXXXIV-XCII) містять сигнали протонів ароматичних ядер в межах 7.02-7.42 м.д. Сигнали протонів метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами і галогенами спостерігаються у вигляді дублет-дублетів - 3.16 і 2.75 м.д. з константами спин-спінової взаємодії 6 і 8 Гц. Сигнали протонів метинових груп, внаслідок хіральності атома вуглець, проявляються мультиплетом в межах 3.60-3.98 м.д.

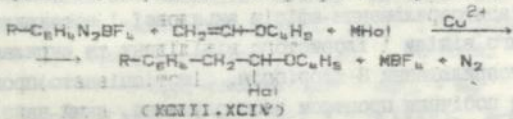
Структуру продуктів аніонарилування алілів (LXXXIV-XCII) дове-

дено методом ЯМР ^{13}C спектроскопії. Спектр сполуки (LXXXV)



містить такі сигнали: 19.12 (C^{B}), 36.32 (C^{C}), 48.80 (C^{A}), 51.16 (C^{D}), 116.23 (C^{E}), 128.08 (C^{F}), 128.29 (C^{G}), 132.42 (C^{H} , C^{I}), 136.01 (C^{J}). В ІЧ-спектрах синтезованих сполук спостерігаються смуги воєрнання С-СІ зв'язків 720-780 cm^{-1} , ароматичних ядер 1580-1610 cm^{-1} , 3010-3040 cm^{-1} і вузькі смуги воєрнання, характерні для валентних коливань тіоціанатної групи 2140-2150 cm^{-1} .

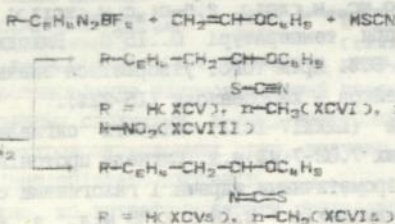
Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію вєвємодіють з вінілсульфоловим ефіром у водно-аєтєновому (1:2) середовищі в присутності хлоридів (бромідів) лужних металів і амоніє з виділенням азоту діазогрупи і утворєнням 1-хлор(бром)-1-бутоксі-2-арилетанів:



R = H, Hal = Cl (XCVI); R = n-C₂H₅, Hal = Br (XCVII); M = K, Na, NH₄.

Реакції хлор- і бромарилєвання відбуваютьєя відповідно при температурі 13...20 і 7...20°C в присутності каталізатора - хлоридів (бромідів) міді (II). Виходи 1-хлор(бром)-1-бутоксі-2-арилетанів складають 35 і 51%. Побічними продуктами цих реакцій є хлор(бром)бензолі і замінєні фенолі відповідно в кількості 13-20 і 15-20%.

Реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з вінілсульфоловим ефіром в присутності роданидів лужних металів єсє амоніє відбуваютьєя в аналогічних умовах з утворєнням суміші 1-тіоціанато- і 1-ізотіоціанато-1-бутоксі-2-арилетанів

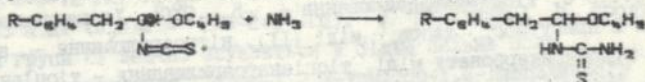


Реакції відбуваютьєя при температурі -15...-10°C в присутності каталізатора - тіоціанату міді (I). Реакції єсупроводжуютьєя утворєнням ієстіоціанатобєнзолів в кількості 8-13%. Найбільє опти-

мальне співвідношення реагентів для хлор-, бром-, тіоціанато-, ізотіоціанатоарилування вінілбутилового ефіру такий: сіль діазонію:ненасичена сполука:катализатор:аніонічний реагент - I:1.2:0.1:1.2-1.5.

Прояв амбідентності родан-групи в досліджуваній реакції і утворення суміші продуктів тіоціанато-і ізотіоціанатоарилування вінілбутилового ефіру пояснюється співставимістю їх теплот утворення і узгоджується з даними квантово-хімічних розрахунків.

При дії надлишку аміаку на суміш продуктів реакції одержано N-(1-арил-2-бутокситил-2-)тіосечовини (IC-CI).

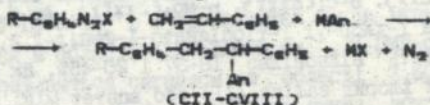


R = KClO, n-CH₂(C), n-CH₂OCSi).

По тіосечовинах було визначено вміст ізотіоціанатів в суміші. Встановлено, що в досліджуваній реакції тіоціанати і ізотіоціанати утворюються у співвідношенні 3- 4:1.

В ІЧ-спектрах сполук (XCIII, XCIV) зв'язки C-Cl, C-Br проявляються відповідно в областях 600-800 і 500-600 см⁻¹. Тіоціанатна група в сполуках (XCV-XCVIII) проявляється вузькою інтенсивною смугою вбирання в області 2170-2175 см⁻¹. Спектр ІМР сполук (XCIII, XCIV) містить сигнали протонів метинових груп і ароматичних ядер відповідно в областях 3.88-3.99, 3.17-3.27 і 7.05-7.08 м.д.

Показано, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонію взаємодіють в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:2) середовищах з стиролом у присутності хлоридів, нітритів, роданідів лужних металів та амонію з виділенням азоту діазогрупи і утворенням і-хлор-(нітро, тіоціанато)-і-феніл-2-арилетанів

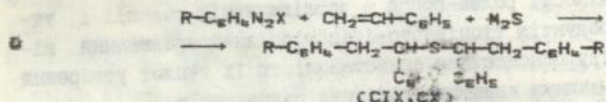


R = KClII), n-Cl(CIII), An = Cl; R = KClIV), n-CH₂(CV), An = NO₂; R = KClVI), n-Cl(CVII), n-NO₂(CVIII), An = SCN; X = BF₄, HSO₄, NO₂; M = K, Na, NH₄.

Побічними продуктами у випадку реакцій хлор-, нітро- і тіоціанатоарилування стиролу є відповідно хлор- (18-20%), нітро- (18-20%) і ізотіоціанатобензоли (10-15%).

У знайдених умовах тетрафтороборати, сульфати і нітрати арил-

діазонів реагують з стиролом у присутності сульфиду натрію або амонію з утворенням продуктів сульфідарилування - 0іс(1-арил-2-фенілетил-2)сульфідів



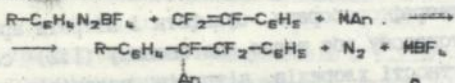
R = H(CIX), n-CH₂(CX).

Хлорарилування відбувається при температурі 5...10°C, нітровоарилування - 0...5°C, тіоціанатоарилування - -5...0°C. Хлорарилування проводили в присутності хлориду міді (II), нітровоарилування - ацетату або гідроксикарбонату міді, тіоціанатоарилування - тіоціанату міді (I). Виходи продуктів хлор-, нітро- і тіоціанатоарилування стиролу відповідно складають 25-30, 20-25 і 45-66%.

Будову продуктів аніонарилування стиролу підтверджують дані ІЧ- та ПМР-спектроскопії.

При дії спиртових розчинів лугів на продукти аніонарилування стиролу відбувається елімінування хлористого (тіоціанатного) водню і азотистої кислоти і одержуються стільбени.

Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з α,β,γ-трифторстиролом у присутності хлоридів та роданідів лужних металів відповідно в утворенням І-хлор(тіоціанато)-1,2,2-трифтор-1-феніл-1-арил-1-ів.



R = H(CXI), n-CH₂(CXII), n-CH₂(CXIII), n-NO₂(CXIV), Ar = Cl;
 R = H(CXV), o-CH₂(CXVI), m-CH₂(CXVII), n-CH₂(CXVIII),
 n-CH₂(CXIX), n-Br(CXX), n-Cl(CXXI), n-NO₂(CXXII), Ar = SeN, Si.

Виходи продуктів І-хлор- і І-тіоціанато-І-феніл-1,2,2-трифтор-2-арилетанів складають відповідно 18-37 і 20-45%. Як катализатор використовували хлорид заліза (II) або ацетат міді (II). Побічними продуктами реакції хлор- і тіоціанатоарилування α,β,γ-трифторстиролу є хлор- та ізотіоціанатобензолі, які утворюються відповідно в кількостях 12-20 і 10-15%. Реакції хлор- і тіоціанатоарилування відбуваються відповідно при температурах -25...-10 і -5...5°C.

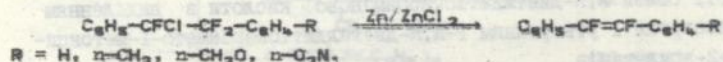
Показано, що реакція тіоціанатоарилування α,β,γ-трифторстиролу може відбуватись і у відсутності катализатора - солей міді або заліза.

У спектрах ЯМР ^{19}F сполук (СХІ-СХХІІ) спостерігаються дві смуги сигналів при 101-105 м.д. (CF_2) і 120-125 м.д. (CF). Спектр відповідає АВХ-системі, що пов'язано з наявністю оптично активного центру $-\text{CF}-\text{CF}_2-$.

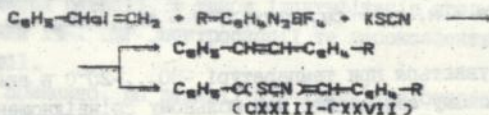
В ІЧ-спектрах сполук (СХV-СХХІІ) є інтенсивні вузькі смуги вбирання в області 2163-2165 cm^{-1} , що характерно для тиоціанатної групи ($\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$).

У спектрах ЯМР ^{19}F сполук (СХV-СХХІІ) для фрагменту $\text{CF}-\text{CF}_2$ реалізується спінова система АВХ-дублет-дублетів при 135-137 м.д. ($J_{\text{F}1,2} = 9-12$ Гц, $J_{\text{F}1,3} = 14-16$ Гц) і два квартети в області 100-105 м.д. ($J_{\text{F}2,3} = 244-248$ Гц). У порівнянні з продуктами сигнал групи CF значно зсувається в більш сильне поле.

Дефторхлоруванням І-хлор-1,2,2-трифтор-1,2-диарилетанів (СХІ-СХІV) одержані α, β -дефторстильбени.



Встановлено, що β -хлор- і β -бромстироли реагують з тетрафтороборатами арилідіазонів в присутності тиоціанату калію і ацетату міді (II) в ацетоні з утворенням транс-стильбенів і α -тиоціанато-стильбенів

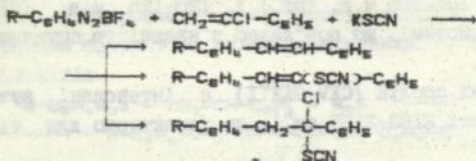


$\text{R} = \text{HCXIII}$), $n-\text{CH}_3$ (СХХІV), $n-\text{C}_2\text{H}_5$ (СХХV), $n-\text{NO}_2$ (СХХVІ), $n-\text{Br}$ (СХХVІІ).

При проведенні реакції в ацетоні продукти тиоціанатоарилування β -галогенстиролів не були виділені.

В ІЧ-спектрах сполук (СХХІІ-СХХVІІ) зв'язок $>\text{C}=\text{C}<$ проявляється в області 1665-1670 cm^{-1} , а тиоціанатна група інтенсивною вузькою смугою вбирання в області 2160-2165 cm^{-1} . У ПМР-спектрах винільний протон проявляється сигналом в області 7.60-7.70 м.д. УФ-спектри α -тиоціанато-стильбенів містять смугу вбирання в області 270-280 нм, яка властива для транс-форм одержаних сполук. При УФ випромінюванні транс-ізомер частково перетворюється в цис-ізомер з λ_{max} 250-255 нм.

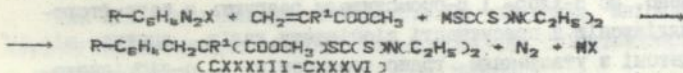
Взаємодія тетрафтороборатів арилідіазонів з α -хлорстиролом в аналогічних умовах, але в середовищі ацетон-вода (1:1) відбувається з утворенням, крім вище вказаних продуктів, ще і І-тиоціанато-1-хлор-1-феніл-2-арилетанів



R = H (CXVIII), n-CH₃ (CXIX), n-CH₃ (CXXX), n-NO₂ (CXXXI), n-Br (CXXXII).

Тетрафтороборати арилдіазонію реагують з α-хлор- і α-бромстиролами в ацетоні в присутності солей міді і тиоціанат-аніону аналогічно β-хлор- і β-бромстиролам з утворенням тих самих продуктів.

Встановлено, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонію взаємодіють з ефірами акрилової та метакрилової кислот у присутності солей N,N-диетилдітіокарбамінової кислоти з виділенням азоту діазогрупи і утворенням I-N,N-диетилдітіокарбамато-I-метоксикарбоніл-2-арилетанів.



R = R¹ = H (CXIII), R = n-CH₃, R¹ = H (CXIV), R = n-CH₃O,

R¹ = H (CXV), R = H, R¹ = CH₃ (CXVI); X = BF₄, HSO₄, NO₃;

M = K, Na, NH₄.

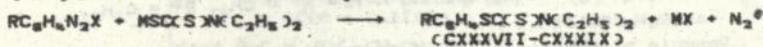
Реакція відбувається при температурі -50...-20°C в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищі при мольному співвідношенні соли діазонію і солей N,N-диетилдітіокарбамінової кислоти 1:1.5. N,N-диетилдітіокарбаматорилування акрилатів проходить практично однаково як у присутності, так і відсутності ініціатора - солей міді або заліза. Виходи I-N,N-диетилдітіокарбамато-I-метокси-2-арилетанів складають 51- 62%. Порядок введення реагентів у реакційне середовище не впливає на виходи цільових продуктів.

ІЧ-спектри сполук (CXIII-CXXXVI) містять смуги вібрання карбонільної групи в межах 1737-1717 см⁻¹. Поширена смуга вібрання з максимумом 1160 см⁻¹ (C=S) ревом із смугою вібрання середньої інтенсивності при 1470 см⁻¹ і інтенсивною смугою при 980 см⁻¹ (ν_{ас} SSS) відповідає дітіокарбаматному фрагменту.

ІМР-спектри речовин (CXIII-CXXXVI) містять сигнали протонів складноэфірної, метиленової і метинової груп, які проявляються у вигляді триплетів відповідно в межах 2.63-2.65 і 3.18-3.41 м.д. Метильна група сполуки (CXVI), яка знаходиться в ланцюзі, проявляється у вигляді синглету з максимумом 1.78 м.д.

Встановлено, що соли діазонію взаємодіють в ацетоновому або

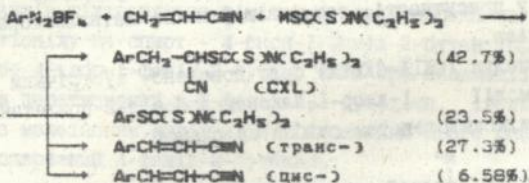
водно-ацетоновому середовищах як у присутності, так і відсутності солей міді або заліза з солями N,N-диетилдитіокарбамінової кислоти з утворенням N,N-диетилдитіокарбаматобензолів



R = жCXXXVII), n-CH₂(CXXXVIII), n-CH₂OCXXXIX).

Виходи N,N-диетилдитіокарбаматобензолів становлять 60-70%. ПМР-спектри речовин (CXXXVII-CXXXIX) містять сигнали протонів ароматичних ядер і етильних груп.

Встановлено, що тетрафтороборат n-толілідіазонію взаємодіє з акрилонітрилом у присутності солей N,N-диетилдитіокарбамінової кислоти за схемою: *

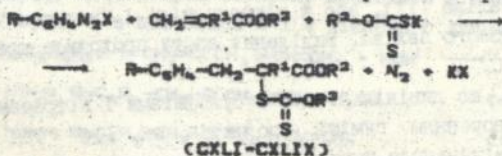


M = Na, K, NH₄.

Дослідження реакції, а також ідентифікацію продуктів здійснювали методами ІЧ-, ПМР-спектроскопії та високоефективної рідинної хроматографії.

Вперше показано, що реакції N,N-диетилдитіокарбаматоарилування і арилування акрилонітрилу відбуваються паралельно.

Встановлено, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонію енергійно взаємодіють з ефірами акрилової і метакрилової кислот в ацетоновому або водно-ацетоновому (1:2) середовищах у присутності калієвих солей етилксантогенової і ізобутилксантогенової кислот з виділенням азоту д'язогрупи і приєднанням арильної і етил(ізобутил)ксантогенатних груп за місцем розриву подвійного зв'язку мононенасиченої сполуки відповідно з утворенням I-алкілксантогенато-I-алкоксикарбоніл-2-арилетанів



R = R¹ = H, R² = CH₃, R² = C₂H₅(CXXI); R = R¹ = H, R² = C₂H₅, R² = C₆H₅(CXXII); R = R¹ = H, R² = n-C₆H₁₃, R² = C₂H₅(CXXIII);

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

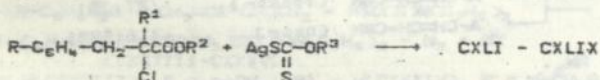
$R = n\text{-CH}_3$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^3 = 130\text{-C}_6\text{H}_5$ (CXIV); $R = \text{H}$,
 $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ (CXV); $R = \text{H}$, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$
 (CXVI); $R = R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ (CXVII); $R = \text{H}$, $R^1 = \text{CH}_3$,
 $R^2 = 130\text{-C}_6\text{H}_5$, $R^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ (CXVIII); $R = R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$,
 $R^3 = 130\text{-C}_6\text{H}_5$ (CXIX).

Реакція відбувається при температурі $-55 \dots -25^\circ\text{C}$. Знайдено опти-
 малне співвідношення солі діазонію і калієвих солей ксантогенових
 кислот, яке складає 1:1,5. Виходи сполук (CXII-CXIX) становлять
 39-53%.

У випадку використання сульфатів і нітратів арилдіазонію
 виходи сполук (CXII-CXIX) нижчі на 20-25%.

Алкілксантогенатоарильвання акрилатів проходить практично
 однаково як у присутності, так і відсутності катализатора - солей
 міді або заліза.

Будову сполук (CXII-CXIX) було доведено зустрічним синтезом
 при взаємодії 1-хлор-1-алкоксикарбоніл-2-арилетанів з
 етил(ізобутил)ксантогенатом срібла за схемою:



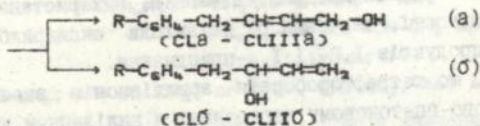
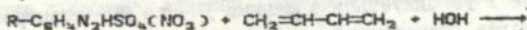
2. Аніонами аніонів пієнових вуглеводнів.

Реакції солей діазонію з іншими аніонами, крім хлоридів, з ді-
 анами були невідомі. В даному розділі представлено результати сис-
 тематичних досліджень сульфатів, нітратів, тетрафтороборатів, аце-
 татів і галогенацетатів арилдіазонію з дивінілом, ізопреном, хло-
 родреном в присутності таких аніоноідних реагентів як хлориди,
 броміди, нітрити, роданіди, сульфід, солі карбонових кислот, води
 і спиртів в каталітичних і некаталітичних умовах.

Встановлено, що сульфати і нітрати арилдіазонію реагують з ди-
 вінілом у водно-ацетоновому середовищі при pH 5-7 з енергійним ви-
 діленням азоту діазогрупи і утворенням оксиарилбутенів. Необхідно
 умовою протікання реакції є наявність катализатора - суміші суль-
 фатів міді і заліза (II), або ж нітрату міді і мідного порошку
 або порошокподібного заліза. Виділення азоту проходило при темпе-
 ратурі $-5 \dots +5^\circ\text{C}$.

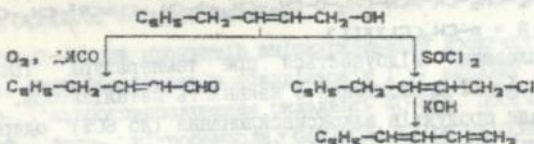
Встановлено, що дивініл реагує з сульфатами і нітратами арил-
 діазонію з утворенням суміші продуктів як 1,4- так і 1,2-
 приєднання з домінуванням перших. Приєднання арильного радикалу до
 молекули дивінілу проходить до першого, а оксигрупи - другого або

четвертого вуглецевих атомів дієнового ланцюга:

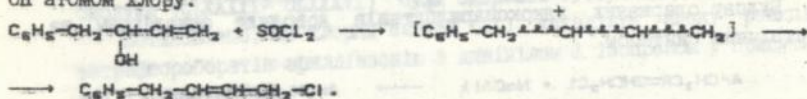


R = H (CLa, CLб), n-CH₃ (CLIIa, CLIIб), n-CH₃O (CLIIIa, CLIIIб), n-NO₂(CLIIIa).

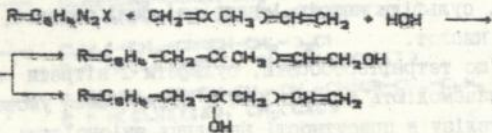
Показано, що тетрафтороборати арилдіазонів в аналогічних умовах енергійно взаємодіють з дивінілом у присутності ацетату або гідроксикарбонату натрію з утворенням оксиарилбутенів. Порядок приєднання аддендів підтверджено хімічними перетвореннями. При дії хлористого тіонілу на спирт - 4-окси-1-феніл-2-бутен (CLa) в бензолі одержано 4-хлор-1-феніл-2-бутен, який при взаємодії з KOH в дioxані був перетворений в 1-феніл-1,3-бутадієн. Ідентифікований по аддукту з малеїновим ангідридом. Окисленням цього спирту киснем в ДМСО був одержаний 4-феніл-2-бутеналь:



При дії хлористого тіонілу на спирт 2-окси-1-феніл-3-бутен (CLб) був одержаний також 4-хлор-1-феніл-3-бутен, який міг одержатися в результаті алільного перегрупування в процесі заміни групи OH атомом хлору:



Вивчено взаємодіє ізопрену з тетрафтороборатами, сульфатами і нітратами арилдіазонів в умовах оксиарилування. Приєднання арильного радикалу до молекули ізопрену проходить в положення 1, а гідроксильної групи - в положення 2 і 4 дієнового ланцюга:

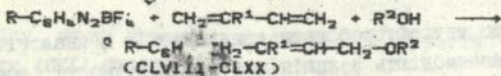


R = H (CLIVa, CLIVб), n-CH₃(CLVa), n-Cl (CLVIa), n-NO₂(CLVIIa).

Будову продуктів оксиарилування Ізопрену доведено хімічними перетвореннями і узгоджується з даними ІЧ- та ІМР-спектроскопії.

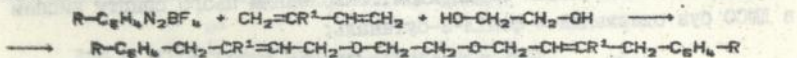
Вивчено вплив ароматичної солі діазонію, використаного каталізатора, його кількості, значення рН на виході оксиарилбутенів та співвідношення продуктів І,2- і І,4-присоединення.

Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з дієнами в спиртово-ацетоновому середовищі з виділенням азоту діазогрупи і утворенням 4-алкокси-І-арил-2-бутенів:



R = H, n-Cl, n-CH₃; R¹ = H, CH₃; R² = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, CH₂-C₆H₅.

В реакції досліджено метиловий, етиловий, пропіловий, ізопропіловий, n-бутиловий, ізобутиловий, трет.бутиловий, бензиловий спирти і етиленгліколь. В присутності етиленгліколю алкоксиарилування відбувається за участі двох гідроксильних груп:

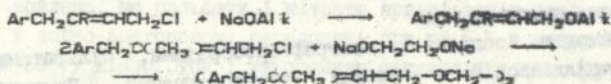


R = H (CLXXI), R = n-CH₃ (CLXXII).

Алкоксиарилування відбувається при температурі 10...20°C. Необхідною умовою проходження є наявність каталізатора.

Кращі виходи продуктів алкоксиарилування (до 60%) одержуються при використанні первинних спиртів. Вторинні спирти дають нижчі виходи (~25%), а третинні спирти практично не вступають в цю реакцію. Побічними продуктами реакції алкоксиарилування є утворення жирно-ароматичних ефірів Ar-O-R в кількості 10-12%.

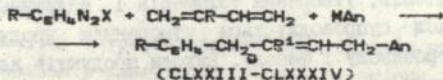
Будову одержаних алкоксиарилбутенів доводило окисленням та зустрічним синтезом



З метов розширення синтетичних можливостей реакції аніонарилування дієнів сули досліджені такі аніоноідні реагенти, як хлориди, броміди, нітрити, сульфід натрію і натрієві солі оцтової, пропіонової і масляної кислот.

Встановлено, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонію енергійно взаємодіють з дієніном і ізопреном в умовах окисно-відновного каталізу в присутності вказаних аніоноідних реагентів з утворенням продуктів аніонарилування.

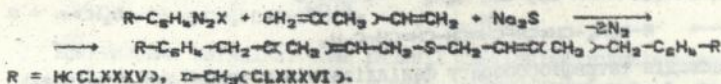
Приєднання арильного радикалу і аніону проходить в 1,4-положення дієнового ланцюга і одержуться 4-аніон-1-арилбутен-2



R = H, n-CH₃; R¹ = H, CH₃; An = Cl, Br, NO₂, Ac; X = BF₄, HSO₄, NO₂

При проведенні аніонарилювання дієнів значення pH витримували 5-7. Як каталізатор при використанні тетрафтороборатів арилідазонію був ацетат міді. Реакції сульфатів і нітратів арилідазонію проводили в присутності сульфату міді і сульфату заліза (II) або нітрату міді і залізних або мідних порошоків відповідно. При хлор- і бромарилуванні як каталізатор використовувались хлориди міді (II).

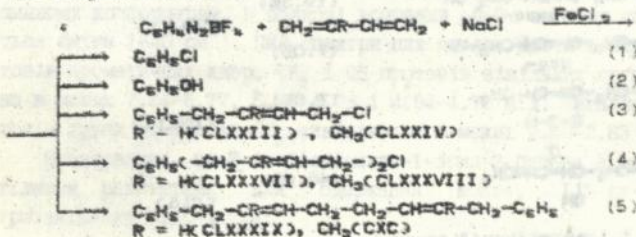
Солі діазонію взаємодіють з ізопреном з утворенням продуктів сульфідарилування.



Кращі виходи продуктів аніонарилювання досягаються при використанні тетрафтороборатів арилідазонію і у випадку хлор-, бром-, нітро- і карбоксварилування складають 40-51%. Побічними продуктами є хлор-, бром-, нітробензол, фенілові ефіри карбонових кислот і диварилсульфіди.

При окисленні продуктів аніонфенілювання дивінілу і ізопрену були одержані відповідно фенілоцтова кислота і метилбензилкетон. Сполуки (CLXXXIII- CLXXXVI) були одержані зустрічним синтезом.

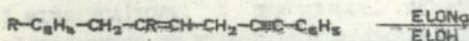
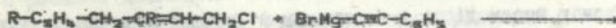
Встановлено, що хлорид заліза (II) каталізує низку реакцій тетрафтороборатів арилідазонію з дивінілом і ізопреном у присутності хлорид-аніону:



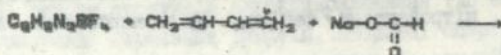
При низьких концентраціях хлорид заліза (II) відновлює хлориди арилдіазонів до AgH, при більш високих концентраціях відбувається хлорарильвання дієнів, утворення теломерів і адитивна димеризація. Реакція також супроводжується утворенням продукту реакції Зендмейера - хлорбензолу і фенолу. Виходи продуктів хлорарильвання дивінілу і ізопрену відповідно складають 50 і 52%.

Методом електропровідності встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонів з хлоридом заліза утворюють комплекс складу $[RC_6H_4N_2FeCl_2]^+BF_4^-$.

На основі 4-хлор-1-арилбутенів-2 розроблено спосіб одержання 1,6-дифенілгексадієну-1,3,5 та його заміщених в бензольних ядрах і трієновому ланцюгу.



Взаємодія тетрафтороборату фенілдіазонів з дивінілом у присутності формиату натрію протікає при температурі 0...5°C в присутності каталітичних кількостей тетрафтороборату міді (II) з утворенням суміші продуктів за схемою:



→	C_6H_5	(1.8%)	
→	C_6H_5-OH	(11.2%)	
→	$C_6H_5-CH_2-\underset{\text{транс-}}{CH=CH}-CH_2-O-C(=O)-H$	(3.1%)	(CXCIa)
→	$C_6H_5-CH_2-\underset{\text{дис-}}{CH=CH}-CH_2-O-C(=O)-H$	(1.2%)	
→	$C_6H_5-CH_2-\underset{\text{транс-}}{CH=CH}-CH_2-OH$	(19.3%)	(CLa)
→	$C_6H_5-CH_2-\underset{\text{дис-}}{CH=CH}-CH_2-OH$	(7.0%)	
→	$C_6H_5-CH_2-\underset{\text{O-C(=O)-H}}{CH=CH}-CH_2$	(7.8%)	(CXCIb)
→	$C_6H_5-CH_2-\underset{\text{OH}}{CH=CH}-CH_2$	(48.6%)	(CLb)

Для розділення і ідентифікації продуктів реакції застосована газо-

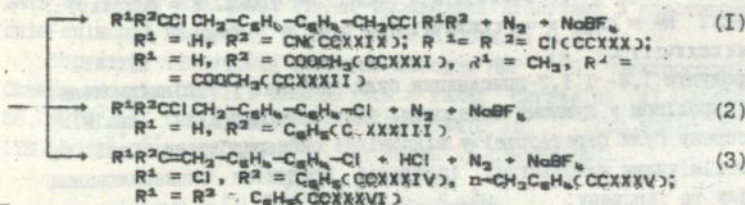
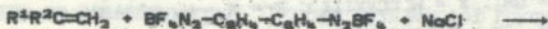
взаємодія тетрафтороборатів бісдіазотованих бензидину та його похідних - 4,4'-діамінодифенілметану, 4,4'-діамінодифенілсульфіду, 4,4'-діамінодифенілоксиду як з мононенасиченими, так і з дієновими сполуками в присутності хлориду натрію.

Встановлено, що тетрафтороборати бісдіазотованих бензидину та його аналогів - 4,4'-діамінодифенілсульфіду, 4,4'-діамінодифенілметану, 4,4'-діамінодифенілоксиду взаємодіють з олефінами у водно-ацетоновому середовищі (I:2) у присутності хлориду натрію і каталітичних кількостей солей міді (II) або заліза (II) з утворенням різних продуктів.

З метою встановлення причин неоднозначної взаємодії цих солей діазонів з олефінами в досліджуваній реакції вивчені мононенасичені сполуки типу $CH_2=CR^1R^2$ з однаковими або різними замісниками біля одного з вуглецевих атомів. Для цього були вибрані акрилонітрил, метиловий ефір акрилової та метакрилової кислот, хлористий вініліден, стирол, α -хлорстирол і 1,1-дифенілетилен.

Виявилось, що тетрафтороборат біфеніл-4,4'-бисдіазонію з вказаними ненасиченими сполуками в залежності від природи замісників R^1 і R^2 утворює три типи продуктів:

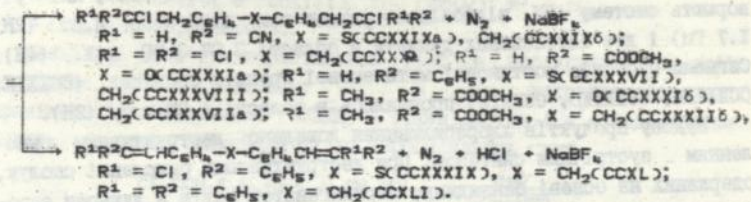
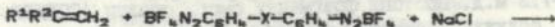
- 1) продукти хлорарилування за участю двох діазогруп;
- 2) продукти хлорарилування по одній діазогрупі з заміщенням другої хлором;
- 3) продукти ариллування по одній діазогрупі з заміщенням другої хлором.



Продукти реакцій (2) і (3) одержуються в тих випадках, коли біля подвійного зв'язку ненасиченої сполуки міститься хоча б одне бензольне ядро.

Похідні бензидину, які містять між ядрами мезитинові атоми S, O₂ і групу CH₂, тетрафтороборати 4,4'-бис(діазоніобіфеніл)сульфід-метан, оксид) вступають в реакцію з олефінами переважно з утворенням продуктів реакції хлорарилування або ариллування по двох

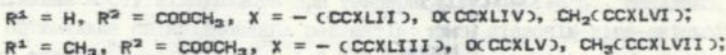
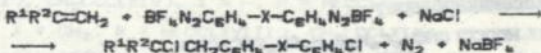
групах незалежно:



Оптимальне співвідношення реагентів - діазосіль:ненасичена сполука:хлорид натрію:каталізатор є 1:2.5:2.5:0.2. Виділення азоту відбувалось при температурі -5...+5°C.

При використанні як каталізаторів ацетату, гідроксикарбонату, тетрафтороборату, хлориду міді (II) і хлориду заліза (II) виході продуктів реакції співставимі.

Необхідно зазначити, що у випадку взаємодії тетрафтороборатів 4,4'-діамінодифенілметанбідіазонію і 4,4'-діамінодифенілоксидбідіазонію з метиловими ефірами акрилової і метакрилової кислот, крім продуктів хлорарилування за участі двох діазогруп, виділені ще в невеликій кількості (8-15%) продукти хлорарилування за участю однієї діазогрупи - 4-хлор-4'-(2-метоксикарбоніл-2(2-метил)-2-хлоретил)дифенілі (CSXXLI-CSXXLVII). Утворення останніх йде за схемою:



Необхідно зазначити, що у всіх випадках в невеликих кількостях (8-10%) були виділені продукти реакції Зандмейєра типу $ClC_6H_4-X-C_6H_4Cl$.

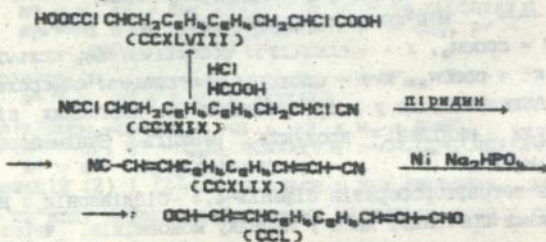
Реакція тетрафтороборатів біфеніл-4,4'-бідіазонію з ненасиченими сполуками протікає, як і у випадку моноамінів, через стадію утворення подвійної комплексної солі $BF_3 \cdot (ClC_6H_4N_2C_6H_4-C_6H_4N_2C_6H_4Cl)BF_6$. Утворення солі зафіксовано методом вимірювання електропровідності ізомоларних серій системи $BF_3 \cdot N_2C_6H_4C_6H_4N_2BF_6 - CuCl$ у водно-ацетоновому розчині (1:1), фон 2N розчин хлориду натрію.

В ІЧ-спектрах сполук (CSXXIX-CSXXVII) сигнали нітрильних, к-

рбонільних груп та хлоридів відповідно проявились в областях 2200-2210, 1726-1740, 800-860 cm^{-1} . Спектри ПМР цих сполук однотипні. У всіх спектрах містяться сигнали протонів ароматичних ядер в області 6.8-7.2 м.д. Протони фрагменту C_6H_4 сполук (ССХХІХ, ССХХІХа, ССХХІХб, ССХХХІІ, ССХХХІа, ССХХХІб, ССХХХVІІ, ССХХХVІІІ), які утворюють систему АВХ, відповідає триплет при 4.35-4.55 м.д. (2Н, 1.7 Гц) і два інтенсивних дуплети в області 3.07-3.30 м.д. (4Н). Сигнали протонів мостикової метиленової групи в сполуках (ССХХІХ, ССХХІХа, ССХХІХб) проявились в області 4.05 м.д. (2Н).

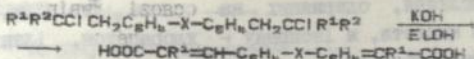
Будову продуктів хлорарилування доведено деструктивним окисленням - зустрічним синтезом. При деструктивному окисленні сполук, одержаних на основі бензидину, перманганатом калію в лужному середовищі одержана дифенова кислота. Це є доказом того, що в реакції приймають участь дві діазогрупи бісдіазотованого бензидину. При окисленні в аналогічних умовах хлоридів (ССХХХV, ССХLIV) одержана 4-(4-хлорфеніл)бензойна кислота. Сполуки (ССХХХІІІ, ССХLII) також були одержані зустрічним синтезом при взаємодії хлориду 4-(4-хлорфеніл)бензолдіазонів з метиленовими ефірами акрилової і метакрилової кислот.

При нагріванні динітрилу (ССХХІХ) з сумішшю концентрованої мурашиної та соляної кислот відбувається омилення обох нітрильних груп і одержується 4,4'-біс(1-арбокси-1-хлоретил-2)біфеніл (ССХLVIІІ). Взаємодія динітрилу (ССХХІХ) з піридином приводить до елімінації хлористого водню і одержання 4,4'-біс(1-ціанетен-1-іл-2)біфенілу (ССХLIX). Відновленням останнього в середовищі піридин-оцтова кислота-вода одержано бісальдегід (ССХL), ідентифікований по бісемикарбазону



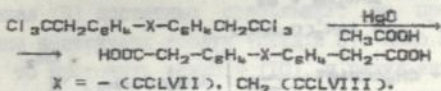
При кип'ятінні сполук (ССХХХІ, ССХХХІа, ССХХХІб, ССХХХІІ, ССХХХІІа, ССХХХІІб) у спиртовому розчині лугу відбувається одночасне дегідрохлорування і омилення складноєфірних груп і утворюється з високими виходами двоосновні кислоти - 4,4'-біс(2-карбоксете-

НІЛ-)дифеніли (ССLI-ССLVI)



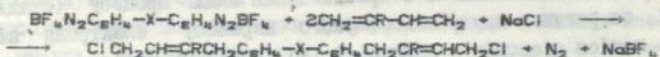
$R^1 = \text{H}$, $X = -$ (ССLI), O (ССLIII), CH_2 (ССLV); $R^2 = \text{CH}_3$,
 $X = -$ (ССLII), CH_2 (ССLVI).

Наявність двох трихлорметильних груп в продуктах взаємодії хлористого вінілдену з тетрафтороборатами біфеніл-4,4'-бісдіазонієм (ССXXX) і біфенілметан-4,4'-бісдіазонієм (ССXXXа) доведено омиленням їх до карбоксильних груп



При дегідрохлоруванні речовин (ССXXXVII, ССXXXVIII) спиртовим розчином гідроксиду калію одержано 4,4'-бісстирилсульфід (ССLIX) і 4,4'-бісстирилметан (ССLX).

Встановлено, що тетрафтороборати біфеніл(метан, сульфід)-4,4'-бісдіазонію у водно-ацетоновому середовищі (1:2) енергійно взаємодіють з дивінілом, ізопреном і хлоропреном у присутності каталітичних кількостей солей міді або заліза і хлориду натрію з виділенням азоту обох діазогруп і приєднанням залишку бісдіазосполуки і атомів хлору до двох молекул дієну в положенні 1,4 за схемою:



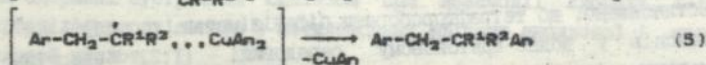
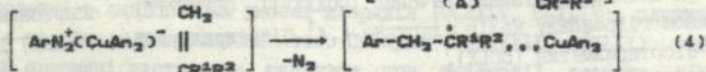
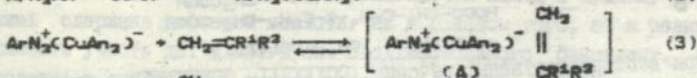
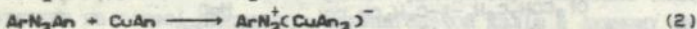
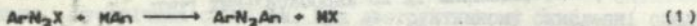
$R = \text{H}$ (ССLXIII), CH_3 (ССLXIV), $X = -$; $R = \text{H}$ (ССLXV), CH_3 (ССLXVI),
 Cl (ССLXVII), $X = \text{CH}_2$; $R = \text{H}$ (ССLXVIII), CH_3 (ССLXIX), Cl (ССLXX).
 Виділення азоту відбувалось при температурі $-5...+5^\circ\text{C}$. Знайдено, що оптимальне співвідношення реагентів: сіль діазонію-дієн-аніоні-
 дний реагент-каталізатор є: 1:2.5:2.5:0.2. Встановлено, що ефективними каталізаторами цієї реакції є ацетат, гідроксикарбонат, тетрафтороборат або хлорид міді (II). Використання вказаних каталізаторів забезпечує практично співставимі виходи продуктів реакції аніонарилювання - 4,4'-біс(-4-хлорбутен-2-іл-І)дифенілів (дифенілметанів, дифенілсульфідів), які складають 65-85%.

Будова сполук (ССLXIII-ССLXX) узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії та результатами деструктивного окислення. З продуктів окислення сполук (ССLXIII-ССLXX) відповідно виділені 4,4'-дифенілдикарбонова, 4,4'-дифенілметандикарбонова і 4,4'-дифенілсульфідикарбонова кислоти. Крім цих кислот з

продуктів окислення, одержаних на основі дивінілу, виділена монохлороцтова кислота, а ізопрену - хлорацетон, ідентифікований газофазною хроматографією.

Встановлено, що взаємодія ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками у присутності нуклеофілів проходить як в каталітичних, так і в некаталітичних умовах.

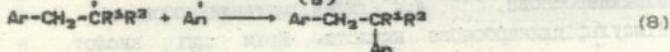
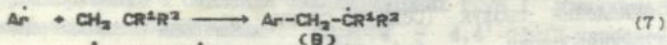
Найбільш імовірний механізм цих реакцій з участю солей металів змінної валентності можна відобразити такою схемою:



На стадії (1) проходить обмін аніонами між тетрафтороборатом арилдіазонію та взятю у реакції сіллю. Відтак за участю діазогрупи утворюється подвійна сіль (стадія 2), яка в умовах реакції з ненасиченою сполукою перетворюється в потрібний реакційний комплекс (A), відповідальний за стереохімічний шлях процесу (стадія 3). Далі, за рахунок внутрішньосферного переносу електрона від Cu(I) на катіон діазонію в комплексі (A) проходить виділення азоту діазогрупи і утворення Ar. Останній, не виходячи з клітки, ініціює синтез жирноароматичних радикалів (стадія 4), котрі з CuAn₂ і дають кінцеві продукти аніонарильвання.

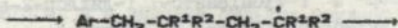
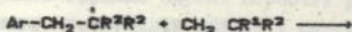
Вперше показано, що взаємодія ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів є хімічними коливальними реакціями з гас-виділенням, де період коливання визначається переходом $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2}$, а у випадку солей заліза - $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$.

Проходження реакції аніонарильвання у відсутності каталізатора можна представити такою схемою:





(9)



→ полімерні смолоподібні продукти. (10)

На першій стадії солі діазонів взаємодіють з аніоноідними реагентами з утворенням аніонарилддіазонів, який легко розкладається (стадія 6). Утворений арильний радикал вступає у взаємодію з олефіном, утворюючи при цьому жирно-ароматичний радикал (В) (стадія 7). Пізніше напрям реакції визначається стабільністю цього радикалу. Якщо радикал (В) достатньо стабільний, то проходить процес аніонарильовання ненасичених сполук (стадія 8); якщо ж радикал (В) нестабільний, то проходить реакція (10), в результаті якої, утворюються, в основному, полімерні смолоподібні речовини.

Запропоновані механізми реакцій аніонарильовання узгоджуються з даними квантово-хімічних розрахунків, виконаних по програмі MORAC і даними ЕПР-спектроскопії.

4. Практичне використання результатів роботи

На основі реакцій аніонарильовання розроблено загальний препаративний метод введення різних функціональних груп у вуглецевий скелет молекул ненасичених сполук. Більшість із синтезованих речовин представляють інтерес як фізіологічно активні сполуки або ж як синтони в тонкому органічному синтезі. На основі одержаних речовин розроблені ефективні методики синтезу замічених коричневих кислот та їх амідів, N-(1-арилетил-2)- і N-(арилбутен-3-іл-2)тіосечовин, α,β,β-трихлорстиролів, трансстільбенів, α-тіоціанатостільбенів, α,β-дифторстільбенів, насичених і ненасичених двоосновних кислот, дигальдегідів, динітрилів, 4,4'-бісстирилсульфідів і 4,4'-бісстирилметанів, 1,6-дифенілгексатрієну-1,3,5 та його похідних.

Серед синтезованих речовин виявлені сполуки, які володіють антимікробними властивостями. Протимікробну активність вивчали по відношенню до грампозитивних (*S.aureus* 209, *S.aureus* F-49), грамнегативних (*E.coli* K-12, *P.aeruginosa*, *P.aeruginosa* 40), споротворних (*B.subtilis*, *B.subtilis* 29) бактерій і протигрибову по відношенню до дріжджових грибів (*C.albicans*, *C.albicans* 23, *S.cerevisiae*), дерматофітів (*T.gubrum*, *T.mentagrophites*), а також представнику пліснявих грибів (*A.niger*).

Серед 1-тіоціанато-1-алкоксикарбоніл-2-арилетанів (IV-XXI, XXIII-XXVI) виділяється сполука (VII) антистафілококовими і анти-

бактеріальними властивостями.

Для І-тіоціанато-І-хлор- і І-тіоціанато-І,І-дихлор-2-арилетанів (LXVII-LXI) властива антибактеріальна і антигрибкова активність широкого спектру. Речовини (LVI, LVIII, LX, LXI) мають чітко виражені антиканцидозні властивості. Серед синтезованих речовин виділяється своєю антимікробною активністю І-тіоціанато-І-хлор-2-фенілетан (LVI).

Серед ⁹ І-тіоціанато(бром, хлор)-І,І,2-трихлор-2-арилетанів (LXXI-LXXV) виділяється своїми антибактеріальними і антигрибковими властивостями І-тіоціанато-І,І,2-трихлор-2-п-толіл-етан (LXXI), який перевищує на І-3 порядки по цьому параметру інші досліджені речовини. Введення додатково у вуглецевий ланцюг хлору, бромово тіоціанатної групи приводить до посилення антистафілокової і антибацилярної активності.

Тіоціанато-, ізотіоціанато- і галогенпохідні І-арилпропанів (LXXXIV-LXXXIX) володіють антимікробними властивостями. Високу антимікотичну активність проявляє І-феніл-2,3-діізотіоціанатопропан (LXXXIX) по відношенню до дріжджових мікроорганізмів.

Серед І-хлор(бром, тіоціанато)-І-бутокси-2-арилетанів (XCIII-XCVIII) найбільшою антимікробною активністю володіє І-тіоціанато-І-бутокси-2-м-нітрофенілетан (XCVIII).

Встановлено, що N,N-диетилдікарбаматобензоли (CXXXVII-CXXXIX) можуть використовуватись як присадки до мастил. Вони збільшують у два рази навантаження зварювання, критичне навантаження, індекс задиру і мають добрі протизношувальні властивості, знижуючи діаметр плями зношення до 0.55 мм. Одержані сполуки поступаються присадці ІХП-ІЧА по показнику "навантаження зварювання", але переважають її по критичному навантаженню і знаходяться на одному рівні з індексом задиру.

ВИСНОВКИ

І. Вперше показано, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонів взаємодіють з олефінами з π -надлишковою і π -дефіцитною електронною густиною на $>C=C<$ подвійному зв'язку в присутності нуклеофілів різної сили з утворенням продуктів реакції аніонарильвання, отримано теоретичні закономірності їх перебігу, розроблено загальний метод синтезу їх функціалізованих похідних - І-аніон-2-арилетанів, 4-аніон-І-арилбутенів-2, 2-аніон-І-арилбутенів-3.

2. Встановлено, що активація подвійного зв'язку електрооактив-

вторними групами сприяє перебігу реакції аніонарилювання, які у випадку нуклеофілів слабких і середньої сили відбуваються за участі каталізатора, а у випадку сильних нуклеофілів - без каталізатора.

3. Показано, що хеміоселективність реакцій аніонарилювання зростає з збільшенням нуклеофільності аніонів; регіоселективність мало залежить від нуклеофільності.

4. Показано, що серед солей металів змінної валентності, крім міді, каталізатором реакцій аніонарилювання є солі заліза.

5. Встановлено, що реакція аніонарилювання є спільною і для діамінів - бензидину та його похідних - 4,4'-діамінодифенілсульфіду, 4,4'-діамінодифенілоксида і 4,4'-діамінодифенілметану.

а). Мононенасичені сполуки, які містять хоча б одне ароматичне ядро в своєму складі з тетрафтор боратом біфеніл-4,4'-бісдіазонієм утворюють продукт хлорарилування або арилювання по одній діазогрупі, а друга заміщується на хлор.

б). Похідні бензидину, які містять мостикові групи або атоми між ядрами при взаємодії з ненасиченими сполуками утворюють продукти хлорарилування або арилювання за участі двох діазогруп.

6. Вперше встановлено, що ацетати і галогенацетати арилдіазонію взаємодіють з дивінілом, ізопреном, хлоропреном в присутності ацетату міді з утворенням продуктів ацетоксиарилування. Приєднання арильного радикалу проходить в положення 1, а ацетоксигрупи - в положення 4. В окремих випадках виділені продукти 1,2-приєднання.

7. Внесені уточнення в загальну схему механізму каталітичного і некаталітичного аніонарилювання ненасичених сполук. Доведено, що реакція є радикальним процесом з одноелектронним переносом від каталізатора на катіон арилдіазонію. У випадку сильних нуклеофілів одноелектронний перенос здійснюється від них на катіон арилдіазонію, що зумовлює перебіг цих реакцій у відсутності каталізатора.

8. Розроблено препаративні методи введення різних функціональних груп в молекули ненасичених сполук, які забезпечують одержання в одну стадію жирно-ароматичних галогеналканів, нітросполук, тіоціанатів, ізотіоціанатів, ксантогенатів, сульфідів, спиртів, простих і складних ефірів, на основі яких синтезовано заміщені коричної кислоти та їх аміді; моно-, 1,3-ди-, 1,1,1-тризамішених-N-(1-арилбутен-3-іл-2)тіосечовини, α,β,β -трихлорстироли, трансстильбени, α -тіоціанатостильбени, α,β -дифторстильбени, динітрили, дивалдегіди, 4,4'-бісстирилсульфіди, 4,4'-бісстирилметани, 1,6-дифеніл-

гексатрієн-І, 3,5 та його похідні.

9. Серед продуктів аніонарилювання знайдені сполуки з високою антибактеріальною та антигрибковою активністю. Особливо виділяється в цьому плані І-тіоціанато-І,І,2-трихлор-2-п-толлетан, який на І-3 порядки перевищує інші вивчені речовини за силою дії і має найширший спектр впливу на досліджувані бактерії та гриби.

Добавки N,N-діетилдитіокарбамацтобензолів до веретенного масла у два рази підвищують навантаження зверивання, критичне навантаження, індекс задиру та покращують протишошувальні властивості.

Основний зміст дисерції відображений у публікаціях:

1. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов /Гришук В.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Успехи химии. - 1994. - Т.63. - №. - С. 269-279.
2. Гришук В.Д., Горбовий П.М. Ганущак М.І. Каталітичне і некаталітичне аніонарилювання мононенасичених та дієнових сполук //Тез. доп. XVI Укр.конф. з орг.хімії (Пленарна доповідь). - Тернопіль - 1992. - С. 244.
3. Гришук В.Д., Ганущак М.І. Реакції ароматичних солей діазонієв з ненасиченими сполуками в присутності аніоноідних реагентів //Тез. доп. XVII Укр.конф. з орг.хімії (Пленарна доповідь). - Харків. - 1995. - С. 27.
4. Тиоціанато-, бром- и хлорарилірованіє трихлоретилена /Гришук В.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Гермидер В.Л., Ганущак Н.И. //Журн.общ.химии. - 1994. - Т.64, вып.8. - С.1294-1297.
5. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с акрилонитрилом в присутствии солей N,N-диетилдитіокарбамацтоєвої кислоти /Гришук В.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. // Укр.хим.журнал - 1997. - Т.62. - №. - С.14-16.
6. Реакции хлористого бифенилбисдиазония и его производных с непредельными соединениями / Ганущак Н.И., Гришук В.Д., Ташук К.Г., Немеш А.Д., Домбровский А.В. // Журн.орг.химии. - 1972. - Т. 8, № 12. - С. 2549-2558.
7. Ганущак Н.И., Гришук В.Д., Домбровский А.В. Оксидарилірованіє дивинила сульфатами, нитратами и тетрафтороборатами арилдиазония // Журн.орг.химии. - 1973. - Т. 9, вып. 5. - С. 1004-1007.
8. Тиоціанатоарилірованіє хлористого винила и хлористого винилідена / Гришук В.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. // Журн.общ.химии. - 1991. - Т.61. - Вып.11. - С.2583-2588.

9. Некатализируемое взаимодействие солей дивазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот в присутствии солей N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты / Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Свидерская Л.П., Дячук А.А., Тихонов В.П., Ганущак Н.И. // Журн. общей химии. - 1990. - Т.60. - Вып.9. - С.432-436.
10. Ганущак Н.И., Грищук Б.Д., Домбровский А.В. Ацетоксиариллирование 1,3-диенов ацетатами арилдивазония // Журн. орг. химии. - 1973. - Т.9. - Вып.10. - С.2142-2145.
11. Ганущак Н.И., Грищук Б.Д. Оксидарилирование изопрена боротетрафторидами арилдивазония // ВХХО им. Менделеева. - 1973. - Т.18. - С.357-358.
12. Взаимодействие бутадиена и изопрена с солями арилдивазония в присутствии солей минеральных и карбоновых кислот / Ганущак Н.И., Грищук Б.Д., Баранов В.А., Домбровский А.В. // Изв.вузов. Химия и хим. технол. - 1975. - Т.18. - Вып.9. - С.1381-1383.
13. Ганущак Н.И., Грищук Б.Д., Домбровский А.В. Алкоксиариллирование дивинила и изопрена боротетрафторидами арилдивазония // Укр. хим. журнал. - 1975. - Т.41. - Вып.5. - С.501-503.
14. Анионариллирование мононепредельных соединений боротетрафторидами арилдивазония / Ганущак Н.И., Грищук Б.Д., Баранов В.А., Шило Т.А., Немеш В.Г. // Укр.хим.журн. - 1977. - Т.43. - Вып.12. - С.1301-1302
15. Грищук Б.Д., Ганущак Н.И. Взаимодействие дифенилметан-4,4'-бис(диазонийхлорида) и дифенилсульфид-4,4'-бис(диазонийхлорида) с дивинилом, изопреном, хлоропреном // Изв.вузов. Химия и хим. технол. - 1980. - Т. 23. №10. - С. 1210-1212.
16. Взаимодействие α,β,δ -трифторстирола с тетрафторборатами арилдивазония в присутствии тиоцианата калия / Билая Е.Е., Ганущак Н.И., Паздерский Ю.А., Бельферман И.И., Грищук Б.Д. // Журн. общ.химии. - 1986. - Т. 56, вып. 8. - С. 1916-1917.
17. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие боротетрафторидов арилдивазония с дивинилом и изопреном в присутствии тиоцианатов щелочных металлов // Журн.общ.химии. - 1988. - Т.58. - Вып.3. - С.616-619.
18. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Тиоцианатоварилирование эфиров акриловой и метакриловой кислот // Журн.общей химии. - 1989. - Т.59. - Вып.8. - С.1868-1878.
19. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства 2-изотиоцианато-1-арил-3-бутенов / Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Нивалов В.Н., Синченко В.Г. // Хим.-фарм.журн. - 1991. №11. - С. 25,26

- солей диазония с сопряженными соединениями / Ганущак Н.И., Стаднийчук Н.Ф., Гришук Б.Д., Домбровский А.В. // Тез.докл. XI Респ.конф. по орг.химии. - Днепропетровск. - 1971. - С. 85.
41. Каталитическое анионарирование непредельных соединений ароматическими солями диазония /Гришук Б.Д., Ганущак Н.И., Буряк В. С., Могильников В.И., Стаднийчук В.Ф., Домбровский А.В. //Тез. докл. XII Укр.респ.конф. по орг.химии. - Ужгород. - 1974. - С. 63.
42. Особенности тиоцианатоарилрования галоидстиролов /Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Билая В.Е., Гришук Б.Д. //Тез.докл. XV Укр. респ.конф. по орг.химии. Ужгород(сент.-окт.,-1992) - С.270.
43. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие солей диазония с непредельными соединениями в присутствии роданидов. //Тез.докл. V Всесоюз. симпозиума по орг. синтезу "Новые методы и реагенты в тонком органическом синтезе". - Москва (декабрь 1988). - С.30,31.
44. Горбовой П.М., Свицерская Л.П., Гришук Б.Д. Тиоцианатоарилрование непредельных соединений. // Тез.докл. Всесоюз. конф. "Современные проблемы органического синтеза". - Иркутск (октябрь, 1988). - С.25.
45. Дитиокарбаматоарилрование непредельных соединений. / Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Свицерская Л.П., Ганущак Н.И. // Тез.докл. XVII Всесоюз. конф. "Синтез и реакционная способность органических соединений серы" -Тбилиси (апрель, 1989). - С.163.
46. Необычное взаимодействие хлористого и бромистого аллилов с тетрафторборатами арилдиазония в присутствии роданидов щелочных металлов./Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. // Тез.докл. I Всесоюз. конф. по теорет.орг.химии. - Волгоград (сентябрь, 1991). - С.175.
47. Дослідження реакції форміларилування дивінілу методом газорідинної хроматографії /Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Ганущак М.І., Кудрик Є.Я., Гришук В.Б., Тихончук О.Г., Михальчук О.В.//Тез.доп XVI Укр.конф. з орг.хімії. Тернопіль(вересень-жовтень,1992). - С.242.
48. Направлений синтез тиоцианатів та ізотиоцианатів на основі реакції аніонарилування і їх протимікробна активність. / Гришук Б.Д., Проданчук М.Г., Сінченко В.Г., Горбовий П.М., Ганущак М.І., Кудрик Є.Я. // Тез.доп. XVI Укр. конф. з орг.хімії - Тернопіль. - 1992. - С.245.
49. Каталітичне і некаталітичне аніонарилування ненасичених

- сполук /Гришук Б.Д., Горбовий П.М., Кудрик С.Я., Ганушак М.І.
// Наукова конференція. - Львів. - 1994. - С. 50.
50. Дослідження вінілбутилових ефірів в реакції аніонарильвання /
Гришук Б.Д., Кудрик С.Я., Горбовий П.М., Каспрук Б.І., Загрчук
Г.Я., Ганушак М.І. // Тез.доп. XVII Укр. конф. з орг.хімії. - Хар-
ків. - 1995. - С. 182.
51. Гришук Б.Д. Реакції ісідіазотованих солей ароматичних мостико-
вих діамінів з алкенами і алкадінами в присутності хлорид-аніону
//Тез.доп. XVII Укр. конф. з орг.хімії. - Харків. - 1995. - С. 180.
52. Квантово-хімічні розрахунки альтернативних продуктів реакції
тетрафтороборатів арилдіазонів з ненасиченими сполуками в присут-
ності роданідів лужних металів / Гришук Б.Д., Копилець В.І., Сир-
ник О.Я., Горбовий П.М. // Тез. доп. XVII Укр. конф. з орг.хімії. -
Харків. - 1995. - С. 466.
53. Синтези протибактеріальних препаратів на основі реакції аніон-
арильвання / Гришук Б.Д., Власик Л.І., Бліндер О.В., Кудрик С.Я.,
Горбовий П.М. // Тез. доп. XVII Укр. конф. з орг.хімії. - Харків.
- 1995. - С. 576.
54. Синтез, противогрибковые и противомикробные свойства
I-тиоцианато-I-алкоксикарбонил-2-арилэтанов. / Гришук Б.Д.,
Проданчук И.Г., Горбовой П.М., Синченко В.Г. // Тез.докл.
Всесоюз. семинара "Химия физиологически активных соединений". -
Черноголовка (ноябрь, 1989). - С.78.

20. Синтез, противогрибковые и противомикробные свойства I-тиоцианато-I-алкоксикарбонил-2-арилэтанов. / Гришук Б.Д., Проданчук И.Г., Горбовой П.М., Нивалов В.Н., Синченко В.Г. // Хим.-фарм.журн. - 1990. - Т.24. - Вып.2 - С.139,140.
21. 2-изотиоцианато-I-арил-3-бутены и их взаимодействие с аммиаком и алифатическими аминами. / Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Вовк М.В., Дячук А.А., Мартыняк И.Е., Ганущак Н.И. // Укр. хим.журн. - 1991. - Т.57. - №1. - С.89-95.
22. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллилов / Б.Д. Гришук, П.М. Горбовой, Н.И. Ганущак, Д.М. Бруш, Е.Я. Кудрик // Журн. общ. химии. - 1993. - Т.63. - Вып. 7. - С. 1655-1658.
23. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства I-тиоцианато-I-хлор и I-тиоцианато-I,I-дихлор -2-арилэтанов. / Гришук Б.Д., Проданчук И.Г., Синченко В.Г., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. //Хим.-фарм. журн. -1991. -Т.25. -Вып.12. - С.47-48.
24. Горбовой П.М., Гришук Б.Д., Филинов Ю.П. Синтез и свойства N,N-диэтилдитиокарбаматобензолов как присадок к маслам. //Нефтепереработка и нефтехимия. -1991. -Вып.40. -С.63-65.
25. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Бруш Д.М., Кудрик Е.Я. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллила//Журн.общ.химии. - 1993. - Т.63, вып. 7. - С. 1655-1658.
26. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдизония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония. / Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. // Журн.общ.химии. - 1993. - Т.63. - Вып.10. - С.2335-2341.
27. Синтез и противомикробные свойства 2-тиоцианато-, изотиоцианато- и галогенпроизводных I-арилпропанов / Б.Д.Гришук, И.Г.Проданчук, В.Г.Синченко, П.М.Горбовой, Е.Я.Кудрик / Хим.-фарм. журн. - 1994. - Т.28. - Вып.9. - С.39-41.
28. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства I-тиоцианато(бром, хлор)-I,I,2-трихлор-2-арилэтанов /Гришук Б.Д., Синченко В.Г., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Шандрук Р.Н., Кулага О.Е. // Хим.-фарм.журн. - 1995. - № - С. 33-36.
29. А.С. №363734, М.Кл. С 09к I/02. Способ получения I,6-дифенилгексатриена-I,3,5 и его замещенных в бензольных ядрах и триеновой цепи / Ганущак Н.И., Гришук Б.Д., Домбровский А.В. - Оpubл. 23.II.72. Бил. №4.
30. Гришук Б.Д. Реакції тетрафтороборату бifenіл-4,4¹-бисдизонію I

Його похідних з мононенасиченими та дієновими вуглеводнями в присутності хлориду натрію та деякі перетворення продуктів /Препринт//Київ: МНХ ВО, 1993. - 24 с.

31. Каталитическое и некаталитическое анионарирование диеновых и мононепредельных соединений и некоторые превращения продуктов реакции /Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганушак Н.И., Домсровский А.В. //Деп. в Укр.ИНТЭИ 04.02.93. №107-Ук 93. - 37 с.

32. Гришук Б.Д. К взаимодействию солей диазония с диенами в присутствии хлорида железа (II) //Деп. в ОНИИТЭХИМа г.Черкассы 14.06.83. №551хп - Д83. - 7с.

33. Гришук Б.Д. Взаимодействие тетрафтороборатов бифенил-4,4¹-бисдиазония и его производных с мононепредельными соединениями в присутствии хлорида натрия и некоего превращения продуктов реакции // Деп. в Укр. ИНТЭИ 04.02.93. №578 - Ук-93. С. 16.

34. Гришук Б.Д. Взаимодействие тетрафторобората бифенил-4,4¹-бисдиазония и его производных с дивинилом, изопреном и хлоропреном в присутствии хлорида натрия // Деп. в Укр. ИНТЭИ. 19.03.93. - №577 - Ук-93. С. 9.

35. Квантово-хімічні розрахунки продуктів реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з ненасиченими сполуками в присутності роданидів лужних металів та їх гіпотетичних ізоструктурних аналогів /Гришук Б.Д., Коцинець В.І., Сирник О.Я., Кудрик Є.Я., Горбовий П.М. // Деп. в Укр.ИНТЕІ 21.11.95. - № 2433 Ук-95. - С. II.

36. Гришук Б.Д. Реакція тетрафтороборатів арилдіазонію з α, β, β -трифторстиролом в присутності хлорид-аніону. / Деп. в Укр.ИНТЕІ 25.04.95. - № 965. Ук-95. - С. 9.

37. Гришук Б.Д. Дослідження реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з дивинилом і ізопреном в присутності хлорид-аніону і хлориду заліза (II) // Деп. в Укр.ИНТЕІ 21.11.95. № 2422 - Ук-95. - С. 9.

38. К взаимодействию хлористого бифенил- n, n^1 -бисдиазония (ХДБ) с мононепредельными соединениями в присутствии солей меди /Гришук Б.Д., Мороз Н.В., Байрак А.И., Стецьив И.И. // Деп. в Укр. ИНТЭИ 25.04.84. - г. Киев. - №195 99 К - 84 Деп.

39. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганушак Н.И. Реакции анионарирования - удобный метод синтеза различных классов органических соединений // Тез.докл. семинара-совещания "Потребители-производители органических реактивов". - Ереван. 1989. - С. 8,9.

40. О структурной направленности и механизме реакции ароматических

Гришук Б.Д. Реакции ароматических солей диазония с ненасыщенными соединениями в присутствии нуклеофилов.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1995 г.

Защищается 54 научные работы и I авторское свидетельство, в которых показаны результаты исследования реакций ароматических солей диазония с мононенасыщенными и диеновыми соединениями в присутствии нуклеофилов. Установлено, что тетрафторобораты, сульфаты и нитраты арильдиазония взаимодействуют с ненасыщенными соединениями в присутствии анионидных реагентов в каталитических и некаталитических условиях таким образом, что по месту разрыва двойной связи присоединяется арильная группа и анион. Доказано, что данная реакция является примером колебательной реакции с газоразделением. Предложен механизм этих реакций.

Grishchuk B.D. Reactions of aromatic diazonium salts with unsaturated compounds in the presence of nucleophiles.

Thesis of dissert... Chem. Sci. Dr. State University "Lviv Politechnika", Lviv, 1995 year.

54 scientific works and a certificate about the invention, containing the results of investigation the reactions of aromatic diazonium salts with monounsaturated and dienic compounds in nucleophiles presence are submitted.

It was stated that arenediazonium tetrafluoroborates, sulfates and nitrates react with unsaturated compounds in the anionoid reagents presence under both catalytic and noncatalytic conditions in such a way that the aryl group and the anion join in the place of break of double bond.

It was proved that present reaction is an example of oscillatory reaction with gasing. The mechanism of these reactions is proposed.

Ключові слова: реакція аніонарильвання, солі діазонію, ненасичені сполуки, аніоніди реагенти.

Здано в набір 26.XII.95р. Підписано до друку 27.XII.95 р.

Формат 60x84/16. Зам. 2583. Тираж 100

ОП ТБІК "Збруч"

м. Тернопіль, вул. Живова, 11

AB 33.687

AB 33.687

107