

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М.ЛИТВИНЕНКА

Короткіх Микола Іванович

УДК 547.78+547.79

**АЗАЦИКЛІЧНІ ПОХІДНІ МАЛИХ ЦИКЛІВ:
СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ**

02.00.03 — органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Донецьк — 1997



00751314 (L)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.
Л.М.Литвиненка НАН України

Науковий консультант —

доктор хімічних наук, проф. Швайка Олесь Павлович,
Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України, завідувач відділу

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, проф. Станинець Василь Іванович, Інститут органічної хімії НАН України, завідувач відділу
2. Доктор хімічних наук, проф. Греков Анатолій Петрович, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, завідувач відділу
3. Доктор хімічних наук, проф. Дуленко Володимир Іванович, Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, завідувач відділу

Провідна установа —

Донецький державний університет, кафедра органічної хімії,
Міністерство освіти України, м. Донецьк

Захист відбудеться "25" листопада 1997 р о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України за адресою:
340114, м. Донецьк, вул. Р.Люксембург, 70

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України (340114, м. Донецьк, вул. Р.Люксембург, 70).

Автореферат розісланий "22" жовтня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Шендрік О.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Хімія азациклічних похідних халькогеновмісних малих циклів — оксиранів, тіранів, селеніранів, тістанів, селенетанів (АПХ) має як теоретичне, так і практичне значення^{5,6,17}. Поєднання в одній сполуці електрофільних малих циклів з нуклеофільними п'яти- або шестичленними азотними гетероциклами, такими як азольні, азинові та їх гідровані аналоги, створює характерну структурну комбінацію, де виникають своєрідні типи взаємодій згаданих структурних фрагментів, що зумовлює ряд істотних властивостей, які спостерігаються в різноманітних напрямках їх реагування та практичного застосування (як фізіологічно-активних речовин, мономерів, модифікуючих домішок до полімерних матеріалів тощо).

Слід відзначити, що подібні структури, які поєднують в молекулі азацикли та малі цикли, знаходяться і в природі у вигляді антибіотиків (майтансиноїди, цефалоспорицини та ін.). Проте хімія синтетичних АПХ була опрацьована досі слабо, хоча й були описані оксиранові похідні азациклів, наприкладі котрих в різний час демонструвались деякі можливості практичного застосування АПХ (в полімерних матеріалах, як біологічно-активних речовин). Однак методи їх синтезу головним чином обмежувались тими, що були знані для феноксигліцидильних сполук та їх тіранових аналогів, і майже не вивченими залишалися особливості будови АПХ. Дослідження здебільше стосувалися цикламідних структур, але малодоступним або недоступним виявився цілий пласт азациклічних поліазотних систем, особливо тих, що містять піридинові атоми азоту, а також солеві гетероароматичні системи з малими циклами. Ще менш відомими були тіранові та майже невідомими тістанові та селенетанові похідні азациклічних сполук. Таким чином, становлення хімії АПХ — актуальна хімічна та прикладна проблема. Тут важливими мають стати нові підходи до синтезу зазначених гетероциклічних систем, наприклад, з використанням реакцій рециклізації (р.р.), карбенового синтезу¹⁸, вивчення хімізму таких процесів, побудова за допомогою вказаних підходів нових комбінованих азациклічних систем з малими циклами, вивчення їх будови та властивостей.

Метою роботи є розвиток хімії азациклічних похідних халькогеновмісних малих циклів, а саме:

1) розробка методів синтезу тірано-, тістано- та селенетановмісних азациклічних сполук; 2) синтез та дослідження солевих форм азациклічних похідних халькогеновмісних малих циклів; 3) розвиток класичних синтезів оксиранів стосовно поліазотних та високоосновних азациклічних систем; 4) вивчення особливостей будови АПХ; 5) пошук шляхів застосування синтезованих сполук у фармації та полімерній хімії.

Наукова новизна. 1) Обґрунтований загальний підхід до синтезу АПХ через р.р. гетероциклічних сполук і в рамках синтетичного методу дослідження вивчені хімізми таких процесів. 2) Виявлене нове перегрупування мезо-гліцидилтіоазолів в

N-(2,3-епітіопропіл)азолони. 3) Розроблений новий ефективний шлях синтезу азациклічних похідних (АП) тіранів через карбенові інтермедіати (карбеновий синтез) безпосередньо з азолів. 4) Знайдений новий метод синтезу N-(2,3-епітіопропіл)азолонів, який полягає в рециклізації 3-галоген-3,4-дигідро-2H-азоло-1,3-тіазинієвих солей під дією лугів. 5) Розроблений спосіб здобуття невідомого раніше класу сполук — дифункційних оксирано-тіранових мономерів (N-(2,3-епітіопропіл)-N-(2,3-епіоксипропіл)азолонів) із дифункційних тіонів та ЕХГ, або з проміжних продуктів їх взаємодії — 3-гідроксиазоло-1,3-тіазанів. Встановлено, що синтез АП тіранів з азациклічних тіонів та ЕХГ перебігає через гліцидилтіопохідні азолів. 6) Виявлений новий шлях синтезу АП тіранів через р.р. 2-галогенметил-2,3-дигідроазолотіазолієвих солей під дією лугів. 7) Знайдена нова р.р. 3-галогенметил-2,3-дигідроазолохалькогеназолієвих солей, що веде до АП тітанів та селенетанів. 8) Вперше знайдений новий шлях синтезу стабільних оксирановмісних йонних систем через реакцію кватернізуючого N-гліцидилування ароматичних азолів та азинів, а також третинних циклічних амінів. 9) Розроблений метод синтезу нових N- та O-гліцидильних похідних гетероциклів з піридиновим атомом азоту: азолів, бісазолів, N-амінотріазолів, фенолів та бісфенолів з містковим азациклічним фрагментом, а також ксантонів. 10) Вперше синтезовані гліцидильні похідні поліазотних систем з піридиновими атомами азоту (1,2,4-тріазол-5-ону, біс-(1,2,4-тріазол-5-он-4-іл)-метанів, тетразолону, 4,5-дигідро-2H-1,2,4-тріазин-3-онів), а також їх аналогів (імідазол-2-онів, 2,4-хіназоліндіону, 2,6-діоксо-1,2,4-тріазолідино[1,2-а]-тріазолідинів). Доведена послідовність приєднання епіхлоргідрину до 1,2,4-тріазол-5-онів та дегідрохлорування хлоргідринових інтермедіатів в синтезі гліцидильних похідних тріазолонів. 11) Знайдені нові перетворення 2,4-тіазолідиндіону під дією оксиранів в 2-оксазолідони й карбамоїлазиду під дією ЕХГ в тригліцидилізоціанурат. 12) Вперше генеровані АП неконденсованих селеніранів, котрі *in situ* розкладаються на олефіни та селен. 13) Розроблені методи одержання проміжних продуктів в синтезі АПХ (імідазол-2-онів, 4,5-дигідро-2H-1,2,4-тріазин-3-онів — через р.р. N-ацилметил-2,4-тіазолідиндіонів з нуклеофілами; 4-аміно-1,2,4-тріазолів — рециклізацією 2,5-дизаміщених 1,3,4-окса- й тіадіазолів з гідразинами; функцінозаміщених 3,6-діарил-1,2,4-тріазинів — взаємодією α -галогенкетонів з гідразидами кислот). 14) В межах синтетичного методу дослідження встановлена залежність напрямку перебігу реакцій галогенциклізації мезо-алітіоазолів й N-аліазолтіонів від структури субстрату, типу реагенту, природи розчинників та температури, що зумовлюють шляхи подальшого синтезу АПХ. 15) Встановлені стереохімічні закономірності реакцій α -галогенкетонів з гідразидами кислот і N-ацилметил-2,4-тіазолідиндіонів з нуклеофілами. 16) Вперше показана роль невалентних π -H-взаємодій у визначенні стабільних конформацій АПХ (в структурах N-гліцидилазолонів та їх анельованих і тіранових аналогів, N-гліцидилазолів) та донорно-акцепторних взаємодій в тіазолідинових системах. 17) Виявлені селективні гетероциклізації 2,3-

дибромпропілтіобензімідазолів у відповідні конденсовані 1,3-тіазани (проміжні продукти в синтезі АП тіранів), 2Н- та 4Н-1,3-тіазини.

Практична значимість роботи. Одержані нові оксиранові, тіранові та дифункційні оксирано-тіранові мономери азациклічного ряду, що дозволяють досягти високої якості полімерних матеріалів та клеїв за фізико-механичними та адгезійними показниками. Виявлені нові напрямки ефективного застосування водорозчинних азациклічних оксиранових мономерів: створення високоміцних полімерів, в т.ч. таких, що руйнуються водою, ефективне дублення желатинових шарів рентгеновських та фотографічних матеріалів, нові водорозчинні композиції для апретування текстильних матеріалів, що забезпечують найвищу стабільність апретів до вимивання в воді серед епоксидних композицій-аналогів. Методи одержання компонентів останніх освоєні в масштабах Дослідного виробництва ІнФОВ НАН України й застосовувались в 1989—1991 рр на Димитровградському килимо-суконному комбінаті для апретування технічних папероробних сукон. Знайдені нові модифікатори, співотверджувачі та латентні отверджувачі епоксидних композицій, що покращують їх технологічні показники, а також вперше синтезовані люмінофорні мономери, що дозволяють одержувати люмінофорні полімерні матеріали з вбудованою флуоресцентною ланкою, зокрема для полімерних сцинтиляторів. На основі ряду АП оксиранів одержані поліфункційні акрилатні мономери й композиції, що фотополімеризуються, які відзначаються найвищими по відношенню до відомих показниками міцності та стабільності при нагріванні. Для деяких похідних АПХ та проміжних продуктів в їх синтезі виявлена протипухлинна активність на щурах та мишах, причому сім з них за рівнем активності перевищують відомі структурні аналоги, а водорозчинні похідні оксиранів особливо ефективні як антилейкозні засоби. Вперше виявлена протівірусна й антилейкозна активність АП тіранів. Більшість з опрацьованих методів синтезу АПХ мають препаративне значення.

Апробація роботи. Результати роботи доповідались на XIII-XVII Українських конференціях з органічної хімії (1978—1995 рр), II, III й V Всесоюзних конференціях з хімії гетероциклічних сполук (1979—1991 рр), XVII Всесоюзній конференції з синтезу й реакційної здатності органічних сполук сірки (1989 р., Тбілісі), Міжнародному симпозіумі з полімерних композицій (1990 р., Київ), IV Всесоюзній конференції з хімії та фізико-хімії олігомерів (1990 р., Нальчик), I Всесоюзній нараді "Механізми реакцій нуклеофільного заміщення та приєднання" (1991 р., Донецьк), VII Українській конференції з хімії високомолекулярних сполук (1991 р., Київ), I та II Міжвузівських конференціях з нуклеофільних реакцій карбонільних сполук (1985, 1989 рр., Саратов), I Всесоюзній конференції з синтезу мономерів для термостійких полімерних матеріалів (1984 р., Тула), Міжнародній конференції з хімії карбенів (1992 р., Москва), I Українській конференції "Перспективи використання вугілля й продуктів його переробки в народному господарстві (1985 р., Донецьк), III

Симпозіуми з хімії та технології гетероциклічних сполук і паливних копалин (1978 р., Донецьк).

Всього за темою дисертації зроблено 25 доповідей на українських, всесоюзних та міжнародних конференціях.

Публікації. За темою роботи опубліковані 31 стаття, одержані 32 авторських свідоцтва та патента.

Структура роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку; викладена на 388 стор. рукописного тексту, містить 85 табл., 1 рис. та 22 схеми. Список літературних джерел має 559 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Для вирішення поставлених в роботі задач, що стосуються одержання АПХ (типу **A**) доцільно було дослідити можливість використання загального підходу до їх синтезу. В основу такого підходу покладені р.р. електрофільних циклічних сполук типу **B**, котрі під дією нуклеофілів спроможні генерувати нестабільні халькогенід-йони **C**, які внаслідок інтрамолекулярного нуклеофільного заміщення легковідхідної групи **Q** утворюють АПХ **A** (схема 1).

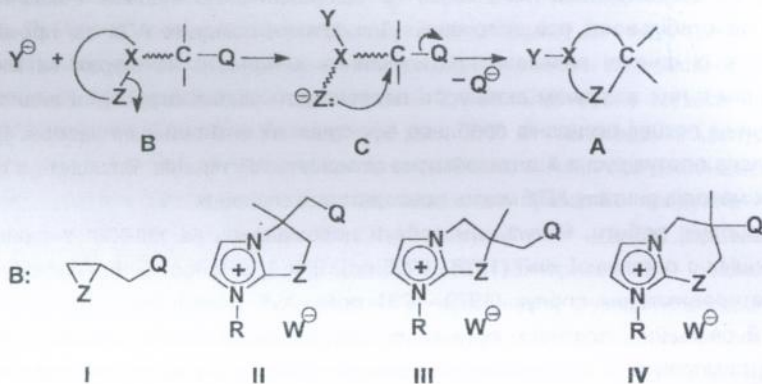
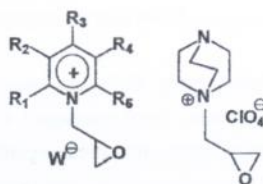


Схема 1

З метою застосування окресленого підходу до синтезу АПХ, нами вивчені, згідно зі схемою 1, перетворення таких типів субстратів **B**: похідних малих циклів **I** — ЕХГ ($Z = O$; $Q = Cl$), гліцидилтозилату ($Z = O$; $Q = OTs$); похідних п'ятичленних циклів — конденсованих тіазолідинів **II**, **III** та похідних шестичленних циклів **IV** — конденсованих 1,3-тіазанів, що містять в структурі активуючі електронноакцепторні ланки — катіонні фрагменти конденсованих 2,3-дигідроазолотіазолієвих та 3,4-дигідро-2H-азоло-1,3-тіазинієвих солей ($Z = S$, $Q = OH, Hal$).

N-гліцидилазинієві солі¹⁹. Піридини та ізохінолін **3** реагують з ЕХГ в присутності перхлорату натрію з утворенням *N*-гліцидилазинієвих солей **4** (виходи 35–95 %).

Аналогічно до гетероароматичних солей **4** одержана також *N*-гліцидиламонієва сіль **5** з діазабіцикло [2,2,2]октану (DABCO) й ЕХГ, чим підтверджується загальність методу одержання йонних оксирановмісних сполук.



4 **5**
R₁–R₅ = H, CH₃;

R₁, R₂ = (CH=CH)₂; W = ClO₄

Синтез гліцидильних похідних азолів з піридиновим атомом азоту²⁷

2-Метилбензімідазол **6** реагує з ЕХГ в спиртах з утворенням кристалічних олігомерних йонних сполук **7** (схема 3). Реакція відбувається через бетаїнові (**A**), хлоргідринні (**B**) і сольові (**C**) інтермедіати. Можна припустити, що швидке дегідрохлорування інтермедіатів **A–C** запобігатиме олігомеризації.

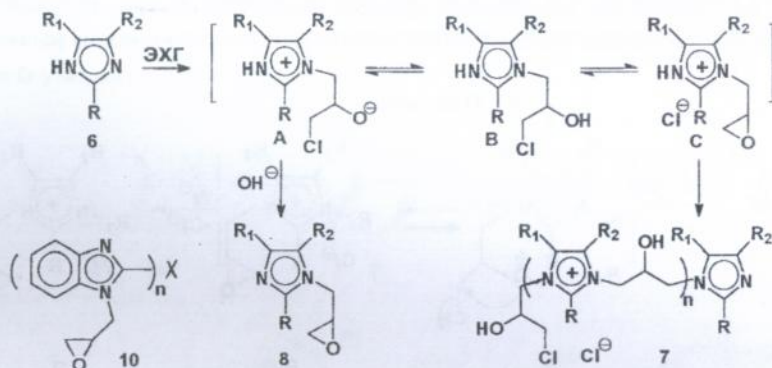


Схема 3

Реагенти: а. ЕХГ, б. NaOH. R, R₁, R₂ = H, Alk, Ar; R₁, R₂ = (CH)₄; X = алкілен, арилен;

Дійсно, реакція азолів **6** та ЕХГ в присутності лугів і 5–20 % (до ЕХГ) домішки метанолу приводить до *N*-гліцидилазолів **8**, що може бути наслідком як дегідрохлорування сполук **B** і **C**, так і гліцидилювання азолід-аніонів, які утворюються оборотно *in situ* з азолів та лугів. Аналогічно з бісбензімідазолів **9** та ЕХГ одержуються діоксирани **10**. Всі кристалічні сполуки типу **8,10** є стабільними при зберіганні (термін зберігання > 1 року при 20 °С). Смолоподібні оксирани тим стійкіші, чим менша основність азолів **6, 9**, і отже **8, 10**.

Нами запропонований також двофазний метод синтезу гліцидилазолів **8,10**, в котрім замість твердого луку застосовується 50%-й водний розчин NaOH. В цьому

випадку вдається запобігти гідролізу оксиранових кілець, що супроводжує реакцію при проведенні процесу в більших масштабах ($> 0,1$ моль), а також підвищити виходи кристалічних гліцидилазолів до 60–70 %.

1,3-Дигліцидилімідазолієві солі²⁸

N-незаміщені азолі **6** також реагують з системою EXГ-NaClO₄ через проміжні інтермедіати **A**, **B** або **C** і дають йонні оксирано-хлоргідрини **11** (схема 4). Дальша циклізація хлоргідринового фрагменту в інтермедіатах **11** здійснюється тільки через дегідрохлорування під дією лугів. В результаті нижчеописаних реакцій вперше одержані йонні дифункційні мономери **12**.

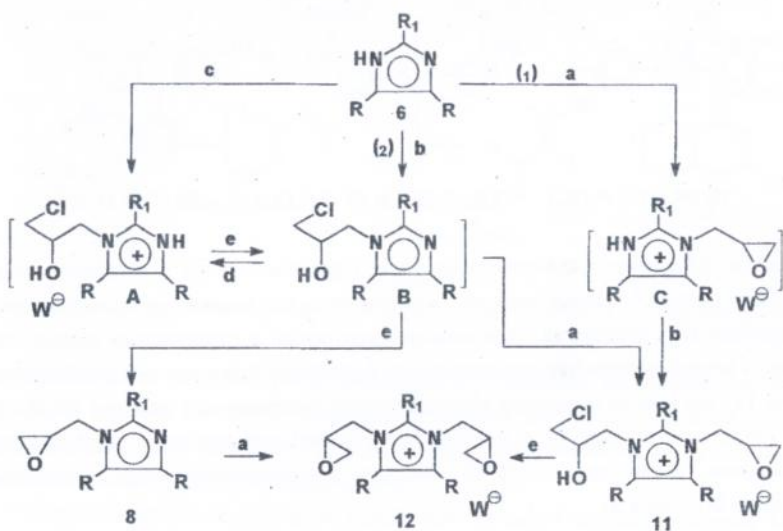


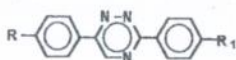
Схема 4

Реагенти: а. EXГ, NaClO₄; б. EXГ; с. 1. HClO₄; 2. EXГ; d. HClO₄; e. NaOH;
 R, R₁, R₂ = H, Ar; W = Cl, ClO₄, BF₄.

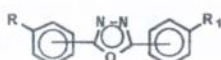
На основі N-гліцидилімідазолів **8** також вперше розроблений спосіб одержання солей **12** шляхом кватернізуючого гліцидилування системою EXГ-NaClO₄. Цей процес виявилось можливим здійснити не тільки гомофазно в надмірі EXГ, але й гетерофазно, в присутності водних розчинів солей NaW (W = ClO₄, BF₄). Цим способом отримані важкодоступні гомофазним шляхом тетрафторборати дигліцидилазолію **12** (W = BF₄).

Синтез гліцидилоксибенільних похідних гетероциклів^{2,3,20}

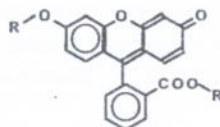
Крім здобуття йонних АП оксиранів, за допомогою загального підходу за схемою 1 розроблені методи синтезу поліазотних систем з оксирановими циклами в фенольних та циклокарбамідних ланках складних молекул. Але синтез АП оксиранів з феноксигліцидильними ланками включає: 1) синтез вихідних фенолоазациклических сполук ряду 1,2,4-триазину **13** та 1,3,4-оксадіазолу **14** ($R, R_1 = OH$); 2) гліцидилювання останніх, зокрема, через р.р. ЕХГ з відповідними фенолятами. Синтез триазинів **13** здійснювався за допомогою реакції α -галогенкетонів з гідразидами кислот. Проте складність перебігу послідовних реакцій синтезу заданого класу гліцидильних похідних триазинів зумовила необхідність дослідження шляхів їх протікання в залежності від умов та структури реагентів.



13,24 ($R = H, OG$)



14a,6,25a,б ($R = H, OG$)



26 ($R = H, G$)

Синтез 3,6-діарил-1,2,4-триазинів та їх гідроксипохідних з α -галогенкетонів та гідразидів кислот.^{2,3} Нами вперше встановлено, що взаємодія ароматичних α -галогенкетонів **15** у вигляді їх триетиламонієвих солей з гідразидами кислот **16** в присутності воденьгалогенідів приводить до Е-бензоїлгідразонів α -бензоїлгідразинокетонів **17**, що мають структуру спіроциклических Н-комплексів (виходи 46–83 %). Даліше нагрівання сполук **17** в присутності оцтової кислоти веде до 3,6-діарил-1,2,4-триазинів **18** (виходи 31–95 %) внаслідок β -елімінування амідів з проміжних інтермедіатів **D** (схема 5).

Паралельно реакції утворення гідразонів **17** спостерігаються процеси оксидації в моно- **19** та бісгідразони гліюксалу **20**, котрі протікають з невеликими виходами (7–13 %). Останні мають структуру Н-хелатів (s-син-Е,Е-ізомерів).

Аліфатичні α -галогенкетони **15** реагують з бензгідразидом **16** інакше: утворюються головню продукти оксидації — бісгідразони відповідних дикетонів **21**, **22**, які мають будову s-анти-Е,Е- та амфі-Е,З-ізомерів. Реакції здійснюються через проміжні Е-моногідразони α -галогенкетонів **23**.

Для перетворення α -галогенкетонів з гідразидами кислот характерний стереохімічний контроль, причому ароматичні замісники в молекулах α -галогенкетонів **15** сприяють протіканню триазиноутворення **18**. Останнє може здійснюватись і в одну стадію в оцтовій кислоті.

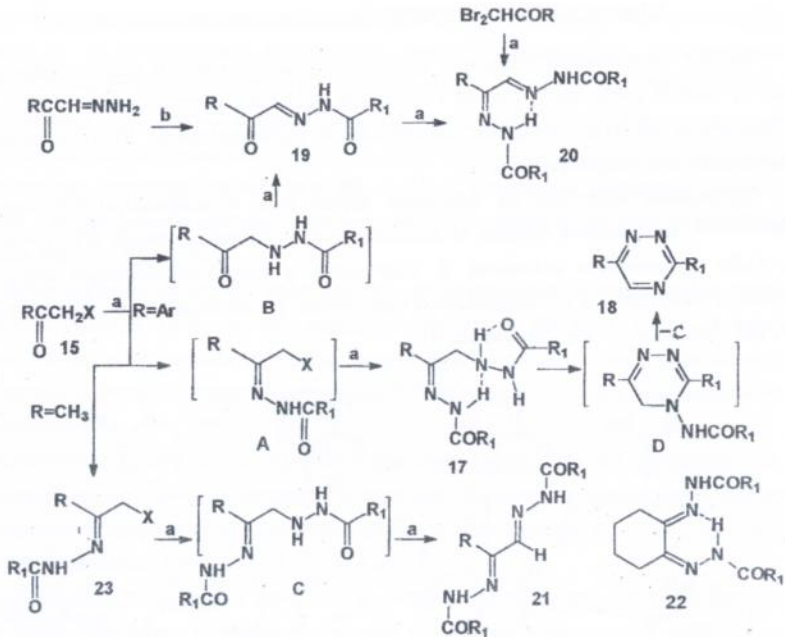


Схема 5

Реагенти: а. $R_1CONHNH_2$ (**16**); б. R_1COCl ; с. R_1CONH_2 ; $R = CH_3, Ph$; $R_1 = Ar$.

Проведення реакції функційнозаміщених гідразидів **16** з феноцилгалогенидами **15** в оцтовій кислоті в присутності ацетату натрію дає помірні або низькі виходи феноло-1,2,4-триазинів **13** (15–48 %), що зумовлено, мабуть, конкурентними процесами в фенольних фрагментах.

Гліцидилоксибенільні похідні азациклів²⁰. Реакції фенолотриазинів **13** з ЕХГ проводились двома шляхами: 1) класичним способом конденсації оксирану з наступним дегідрохлоруванням проміжних хлоргідринних похідних (спосіб конденсації-дегідрохлорування — КД) та 2) гліцидилуванням фенолятів ЕХГ в присутності четвертинних амонієвих солей.

Гліцидилування *p*-ізомерів **13** ($R = H, OH, R_1 = OH$) у вигляді фенолятів має значні переваги перед постадійним способом КД, бо дозволяє істотно підвищити вихід оксиранів **24** ($R = H, OG; R_1 = OG$) та **25** ($R = R_1 = OG$), що, можливо, зумовлено скороченням процесів олігомеризації та гідролізу оксиранових кілець.

Цей підхід розповсюджений також на синтез гліцидильних похідних інших класів фенологетероциклів, зокрема шляхом гліцидилування аніона флуоресцеїну одержано діоксиран **26** ($R = G$).

Синтез N-гліцидильних похідних азолонів та азионів

Синтез оксиранових похідних циклокарбамідних систем здійснювався в два етапи: 1) синтез вихідних азолонів і азионів, для чого застосований новий підхід, що базується на р.р. похідних азолідонів з нуклеофілами; 2) гліцидилування азациклічних циклокарбамідів ЕХГ.

Одержання азолонів та азионів через р.р. N-ацилметил-2,4-тіазолідиндіонів^{4,21,34}. Ароматичні похідні N-ацилметил-2,4-тіазолідиндіонів **27** (R=Ar) з лугами (або третинними амінами) й амоніаком у водно-спиртовому середовищі реагують в положенні 2 гетерокольця з наступною рециклізацією в похідні оксазол-2-ону **28** і імідазол-2-ону **29** (схема 6).

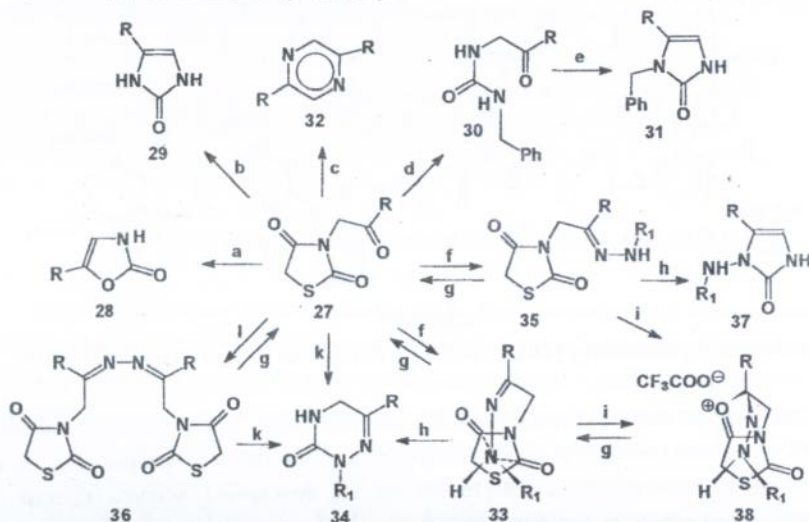


Схема 6

Реагенти: a. NaOH; b. NH₃; c. CH₃NH₂; d. C₆H₅CH₂NH₂; e. H⁺; f. H₂NNHR¹; g. H₂O, H⁺; h. OH⁻; i. CF₃COOH; k. N₂H₄·H₂O; l. N₂H₄·HCl; R = Ar, CH₃; R₁ = Ar, H, COAr

Аналогічно, з нуклеофільної атаки положення 2 азолідонового кільця починається реакція з бензиламіном, котра, проте, зупиняється на стадії утворення феноцилбензилсечовини **30**, яка циклізується далі в кислому середовищі в імідазол-2-он **31**. Більш глибоке перетворення азолідонового циклу викликає метиламін, що веде через проміжні феноциламіни до похідних 2,6-діарилпіразину **32**.

Інший перебіг реакції спостерігається з дицентровими нуклеофілами. Взаємодія азолідонів **27** з гідразингідратом через проміжні екзоциклічні гідразони **33** приводить до 4,5-дигідро-2Н-1,2,4-триазин-3-онів **34**. Підтвердження напрямку реакції по екзоциклічній карбонільній групі знаходимо для перетворень з фенолгідразинном, де виділяється суміш син(Е)- **33** і анти(З)- **35** гідразонів, та з гідра-

зингідрохлоридом, де утворюються азини **36**. В результаті дії оцтового ангідриду на суміш E- та Z-гідазонів виділяються чисті Z-ізомери **35**, а ізомеризацією останніх в трифтороцтовій кислоті отримуються E-гідазони **33**. Рециклізації обох фенілгідазонів протікають в лужному середовищі і дають відповідно триазинони **34** й N-аміноімідазол-2-они **37**.

Істотною деталлю ізомеризації **35** → **33** є утворення проміжних оксонієвих солей **38**, конформація котрих стерично найбільш оптимальна для формування E-гідазонів **33** при гідролізі.

Певна варіація напрямку реагування з дицентровими нуклеофілами спостерігається для реакцій аліфатичного похідного азолідону **27** ($R = CH_3$). З фенілгідазином, бензоілгідазином та гідроксиламіном він утворює тільки відповідні анти-(E)-гідазони **35** (пор.: ароматичні похідні **27** не реагують з бензоілгідазином та гідроксиламіном).

Відзначимо, що для син(E)-фенілгідазонів азолідонів **33** виявлено НВ, яку слід віднести до донорно-акцепторного типу між кінцевим атомом азоту гідазинового фрагменту молекули та карбонільними групами кільця ($N...C=O$), що впливає на хімізсув в спектрах ПМР ($\Delta\delta CH_2S -0,2$ м.д.).

Кислотність азолонів та азинонів¹². Беручи до уваги те, що реактивність оксиранів щодо циклічних карбамідів, до яких відносяться азолони й азинони, залежить від кислотності останніх, доцільно було дослідити цю важливу характеристику вказаних сполук в залежності від їх структури. Результати вимірювань pK_a для сполук **29**, **39**, **34** показали, що найбільша кислотність притаманна триазолонам **39** (pK_a 7.5—9.9), імідазол-2-они та бензімідазол-2-они **29** відрізняються від них на 3—4 порядки (pK_a 11.6—13.4), ізоелектронні аналоги триазолонів **39** — триазинони **34** — на 4 порядки (pK_a 13.2). Для азолонів **29** та **39** величини pK_a є функцією індукційних констант замісників σ^* та σ_n , з якими спостерігається задовільна кореляція, напр. для σ^* -кореляції:

$$pK_a = (9.47 \pm 0.08) - (1.42 \pm 0.13) \sigma^*, n = 10, r = 0.959, S_0 = 0.20 \text{ (для триазолонів)}$$

$$pK_a = (13.31 \pm 0.10) - (1.81 \pm 0.16) \sigma^*, n = 3, r = 0.988, S_0 = 0.10 \text{ (для імідазол-2-онів)}$$

Найбільшою кислотністю в триазолонах відзначаються групи N^4H (pK_a 9.0), на порядок меншою — N^1H (pK_a 10.3) (дані вимірювань для 1- та 4-метилзаміщених сполук). Застосовуючи першу константу кислотності 3-(*p*-гідроксифеніл)-1,2,4-триазол-5-ону (pK_a 8.4) та відому кореляційну залежність кислотності від σ_n для фенолів, знайдена константа σ_n для 3-заміщеного триазолонового циклу, яка дорівнює 0.70 і відповідає сильній електроноакцепторній його функції.

Загальна характеристика реакцій азолонів та азинонів з ЕХГ⁸. Легкість взаємодії азолонів і азинонів з ЕХГ симбатна з їх кислотністю, що може свідчити про сприяння азолонового протону розкриттю оксиранового циклу. Але метод гліцидилювання функційних груп (NH,OH) в аніонній формі в сполуках, що виступають реа-

гентами Y в загальній схемі 1, виявився неефективним в синтезі гліцидильних похідних азолонів і азинонів внаслідок поживлення процесів олігомеризації та циклізації проміжних NH-вмісних моноклоргідринних і моногліцидильних похідних цикламідів в цих умовах. Лише при великому надмірі EXГ в присутності четвертинних амонієвих солей або третинних амінів приєднання EXГ до азациклічного остову відбувається легко, а далі розгортається трансепоксикування — р.р. оксиранового циклу EXГ під дією утвореного N-хлоргідринного похідного (схема 7).

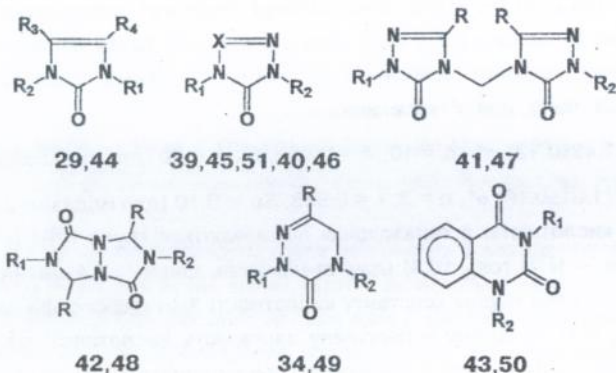


Схема 7

Схема 7 є варіантом загальної схеми 1, де нуклеофілом виступає NH-функційний амід, з якого одержується далі N-хлоргідрин, а надмір EXГ виконує роль основи для відтворення оксиранового циклу через інтермедіат типу С.

В даній частині роботи вивчена можливість застосування класичного методу КД для синтезу поліазотних оксирановмісних структур з азолонів і азинонів та роль трансепоксикування в цих процесах.

Дослідження проводилось на прикладах реакцій імідазол-2-онів **29**, 1,2,4-триазол-5-онів **39**, тетразолону **40**, біс-1,2,4-триазол-5-онів **41**, 4,8-дифеніл-2,6-діоксо-1,2,4-триазолідино[1,2-а]-1,2,4-триазолідину **42**, 4,5-дигідро-2Н-1,2,4-триазин-3-онів **34** та 2,4-хіназоліндіону **43**, гліцидильні похідні котрих раніше не були відомими.



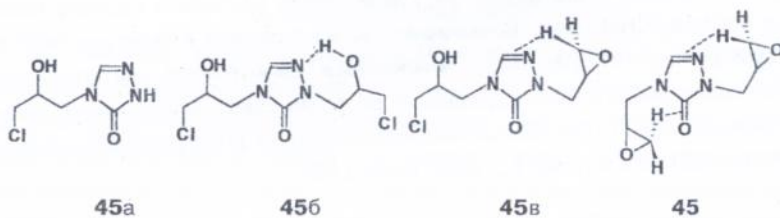
29, 34, 39–43 $R_1, R_2 = H$, **44–50** $R_1, R_2 = G$; $R, R_3, R_4 = \text{Alk}, \text{Ar}$; $X = \text{RC}, \text{N}$.

Характерною рисою взаємодії вивчених азациклів **29, 34, 39–43** з EXГ є послідовне приєднання останнього до атомів азоту гетероцикла з утворенням відповідних моно- та дихлоргідринних похідних ($R_1 = \text{CH}_2\text{CHONCH}_2\text{Cl}$ (Ch), $R_2 = \text{H}$

й $R_1 = R_2 = \text{Ch}$), що відрізняється від ряду відомих реакцій азациклічних сполук (гідантоїнів, урацилів та ін.), в котрих приєднання другої молекули ЕХГ можливе лише в присутності лугів. Даліше нагрівання приводить до трансепоксидування і утворення переважно оксирано-хлоргідринових похідних ($R_1 = \text{Ch}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{-}\overline{\text{C}}\text{HCH}_2\text{O}$) (G). Перехід останніх в діоксирани **44–50** відбувається повністю лише під дією лугів, хоча частково спостерігається також за рахунок трансепоксидування. Глибинним перетворенням в діоксирани сприяє надмір ЕХГ, нагрівання, застосування протонвмісних домішок, амінних каталізаторів.

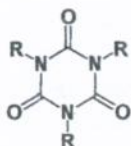
На прикладі реакцій імідазол-2-онів **29** з ЕХГ показано, що трансепоксидування може бути самостійним методом одержання не тільки монооксиранів але й діоксиранів **44**. Реакція проводилась в одну або в дві стадії з усуненням після першої стадії процесу дихлоргідрину гліцерину.

Особливості утворення та будова гліцидильних похідних 1,2,4-триазол-5-онів^{8,12,39}. Реакції триазолонів **39** з ЕХГ відбуваються спочатку по атомові азоту N^4 , котрий, як показано вище, відповідає найкислішій групі N^4H в азолоні ($\text{pK}_a \approx 9$)¹², з утворенням N^4 -монохлоргідрину **45а**, а далі — по атомові N^1 з утворенням дихлоргідрину **45б**. Здавалося, що трансепоксидування за участю дихлоргідрину **45б** повинно здійснюватись в першу чергу в N^4 -хлоргідриновому фрагменті, подібно до напрямку реакції в відомих заміщених гідантоїну, в котрих передовсім реагує хлоргідринова група при атомі N^3 . Однак, для триазолону **45б** напрямку трансепоксидування змінюється і воно відбувається передовсім в N^1 -хлоргідриновому фрагменті, що зумовлено сприянням цьому процесові інтрамолекулярного водневого зв'язку з сусіднім піридиновим атомом азоту.



Дигліцидилбістриазолонілметани **47** одержуються в дві стадії. Спочатку через конденсацію триазолонів **39** з формальдегідом в кислому середовищі утворюються бістриазолонілметани **42**, яким відповідає 4,4'-ізомерна будова. Реакція відбувається через проміжні 4-гідроксиметилтриазолони **51** ($\text{X} = \text{CH}_3\text{C}$, $\text{R}_1 = \text{HOCH}_2$, $\text{R}_2 = \text{H}$).

Реакції карбамоїлазиду з ЕХГ²⁶. Вихідною речовиною в синтезі діоксирану **46** є тетразолон **40**, одержання котрого шляхом діазотування 5-амінететразолу є



52

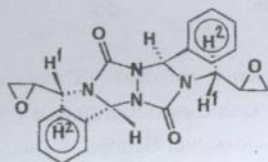


53

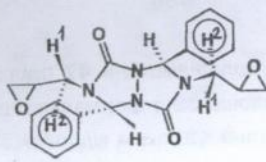
вельми небезпечним в зв'язку з вибуховістю проміжної тетразол-5-діазонієвої солі. Нами вивчена можливість синтезу діоксирану **46** іншим шляхом, виходячи з карбамоїлазиду **53** ($R_1 = R_2 = H$) та ЕХГ. В результаті реакції, котра проводилась за способом КД, одержуються два продукти: відомий тригліцидилізоціанурат **52** ($R = G$) і новий 5,5-дигліцидилкарбамоїлазид **53** ($R_1 = R_2 = G$) (виходи 43 і 55 %).

Перший виділений у вигляді суміші двох стереоізомерів R,R/R/S,S,S(β) і R,R,S/S,S,R (α) зі значною перевагою α -форми (біля 90 %).

Невалентні взаємодії в 1,5-дигліцидил-4,8-дифеніл-2,6-діоксо-1,2,4-триазолідино[1,2-a]-1,2,4-триазолідинах²⁹. Як і раніше описаний продукт циклоприєднання ціанової кислоти до бензальазину — триазолідин **42**, так і продукт його гліцидилування **48** (за способом КД) є сумішами хроматографічно нерозрізнявальних ізомерних форм **42a,б**, **48a,б**. Одна з форм **42a** (транс-конфігурація фенільних груп по відношенню до площини гетерокільця) виділяється в чистому вигляді, інша (**42б** — цис) — у вигляді суміші з формою **42a**. Однак, взаємодія чистого ізомеру **42a** з ЕХГ дає суміш ізомерів **48a,б** (s-транс-Z,Z та s-транс-E,Z, де E,Z відносяться до фрагментів PhCHNG), які розділити не вдається. Характерною рисою будови триазолідинів **48a,б** є значна нееквівалентність протонів CH_2N обох гліцидильних груп. Ядерний ефект Оверхаузера (ЯЕО) в спектрах ПМР сполук **48a,б** з насиченням частот вбирання сильнопольного сигналу протонів CH_2N дає помітні величини ЯЕО відносно сигналів CHN, що вказує на стереохімічну близькість протону CHN до одного з протонів CH_2N (H_2). Нееквівалентність α -протонів в спектрах ПМР обох форм, зумовлених НВ π -Н типу, пояснюється анізотропією магнітної сприйнятливості ароматичного ядра (сусіднього до групи CHN), в поле якого попадає один з протонів групи CH_2N (сильнопольний сигнал), як в конформації s-транс-Z,Z (**48a**, сильна НВ), так і s-транс-E,Z (**48б**, слабка НВ).



48a



48б

Релейні рециклізації при взаємодії 2,4-тіазолідиндіону з оксиранами¹⁵. Для азолідонів з лабільними зв'язками, як нуклеофілів Y у загальній схемі 1, можлива

участь також азолідонового кільця в рециклізації, що знайшло підтвердження на прикладі реакції 2,4-тіазолідиніону **54** з оксиранами **55** (схема 8).

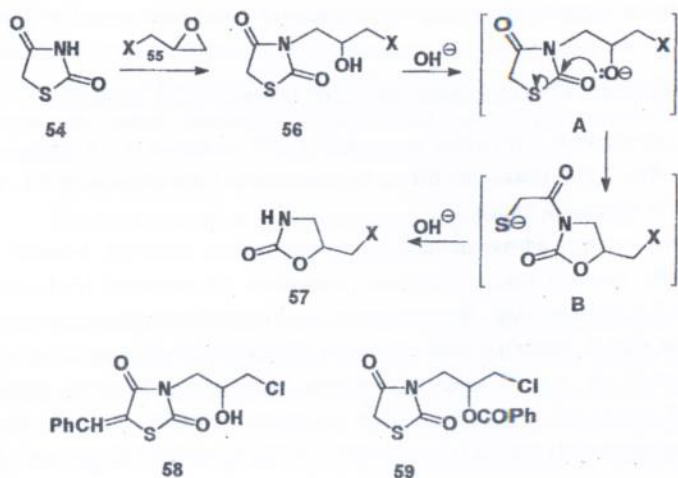


Схема 8

X = Cl, OAr

При нагріванні компонентів спочатку утворюються продукти приєднання **56**, котрі при дальшій дії лугів або надміру оксирану рециклізуються в 5-X-метилоксазолідони **57**. Інтермедіати **56** дають продукти конденсації з альдегідами (**58**) та бензоїлхлоридом (**59**), що підтверджує їх структуру.

Невалентна польова взаємодія π -H в N-гліцидилазолах та N-гліцидилтриазолонах^{7,27}

На прикладах N-гліцидилазолів **8,10** вперше виявлена інтрамолекулярна невалентна польова взаємодія (НВ) γ - і β -протонів гліцидильних груп з ароматичними π -зв'язками (π -H _{γ} та π -H _{β}), яка виникає завдяки особливій конформації молекул **8,10**, в котрих ці протони оксиранового циклу й площини ароматичних кілець виявляються зближеними, і виражається в аномальних величинах хімізсувів зазначених протонів в спектрах ПМР сполук. Ефект цей викликаний тим, що ці протони попадають в сферу екранування магнітно анізотропними ароматичними ядрами. Нами запропоновано емпіричне рівняння, що дозволяє оцінити вклад НВ в зміни хімізсувів γ -протонів в порівнянні з такими для ЕХГ.

$$\Delta\delta_\gamma = k\Delta\delta_\alpha + \psi,$$

де $\Delta\delta_\gamma$ та $\Delta\delta_\alpha$ — зміни хімізсувів γ та α -протонів в порівнянні з ЕХГ, k — коефіцієнт пропорційності, ψ — фактор вкладу НВ (в м.д.). Для структур **8,10** останній знаходиться в межах величин 0.3–0.8 м.д.

Для дигліцидилтриазолонів **45** також виявлено НВ γ -протонів гліцидильних груп та π -зв'язків C=N, C=O, що впливає на спектральні характеристики сполук.

цикл і тоді розгортається подвійна рециклізація в похідні 2-оксазолідону; 2) з карбамоїлазидом відбувається реакція циклогліцидилування в тригліцидилізоціанурат. В реакціях високоосновних азолів з ЕХГ утворені у відсутності лугів солі оксираноазолів дають йономери. В реакціях азолонів і азинонів з ЕХГ аніони типу С зразу ж протонуються в N-хлоргідринові похідні, а процес трансепоксикування, що розгортається при цьому, регенерує оксирановий цикл з утворенням нової молекули АП оксирану.

СИНТЕЗ АЗОЛОНОВИХ ПОХІДНИХ ТІРАНІВ, ТІСТАНІВ ТА СЕЛЕНЕТАНІВ

Успішна реалізація більшості синтезів АП оксиранів передбачала можливість розповсюдження методів, які базуються на р.р. оксиранового циклу ЕХГ, на перетворення сірковмісних азациклічних сполук, зокрема, азациклічних тіонів (азолтіонів і азинтіонів). Останні, як і азолони, є амбідентними нуклеофілами, проте, наявність в молекулі сильнонулеофільного атома сірки різко змінює напрямок реагування цих систем з ЕХГ.

Синтез азолонових похідних тіранів з монофункційних азациклічних тіонів^{9,10,12,62}

Напрямок приєднання оксиранів до азолтіонів, як і до азолонів, залежить від кислотно-основних властивостей реакційних центрів згаданих амбідентних систем. В зв'язку з цим були визначені величини pK_a для серії азациклічних тіонів.

Кислотність азолтіонів¹². Порівняння величин pK_a азолтіонів показало залежність їх від числа та природи гетероатомів в циклі. Так, найбільшу кислотність має тетразол-5-тіон (за першою константою дисоціації pK_a 3.0), дещо меншу — 1,3,4-оксадіазол-2-тіони (pK_a 4.0—4.6), значно меншу — 1,2,4-триазол-5-тіони (pK_a 6.6—8.4), 1,3,4-тіадіазол-2-тіони (pK_a 7.4), імідазол-2-тіони й бензімідазол-2-тіони (pK_a 10). Величини pK_a задовільно корелюють з константами σ^* та σ_n :
 $pK_a = (7.60 \pm 0.11) - (1.40 \pm 0.29)\sigma^*$; $n = 4$, $r = 0.925$, $S_0 = 0.13$ (для триазолтіонів)
 $pK_a = (4.40 \pm 0.02) - (0.57 \pm 0.04)\sigma_n$, $n = 3$, $r = 0.992$, $S_0 = 0.03$ (для оксадіазолтіонів).

Другі константи кислотності (pK_a 7.2—13.3) значно відрізняються від перших (на 5—6 порядків). В цілому азолтіони більш кислі, ніж відповідні азолони (для сполук триазольного ряду — на 1.5—2.5 порядки, для імідазол-2-тіонів — на 3 порядки), що зумовлено участю в таутомерній рівновазі меркаптоформ, як і більшою акцепторністю тіонної групи в тіонних формах порівняно з фрагментом С=О в азолонах. Подібно до споріднених триазолонів, група N^4H в триазолтіонах кисліша (pK_a 7.6), ніж N^1H (pK_a 8.4). Кислотність меркапто-форм значно перебільшує кислотність тіонних структур, що демонструє приклад 2-меркапто-1,3,4-тіадіазол-

2-тіону, перша константа кислотності якого (pK_a 1.5) на шість порядків перевищує кислотність відповідного монотіону.

Взаємодія азолтіонів та азинтіонів з EXГ^{9,10,62}. Завдяки більшій нуклеофільності атома сірки та більшій кислотності азацикличні тіони **65** (триазолтіони, імідазолтіони, оксадіазолтіони) реагують з EXГ в м'ягших умовах, ніж відповідні азолони й утворюють S-хлоргідринові похідні **66** (шлях 1, схема 10). Проте дальше перетворення останніх під дією основ протікає неоднозначно.

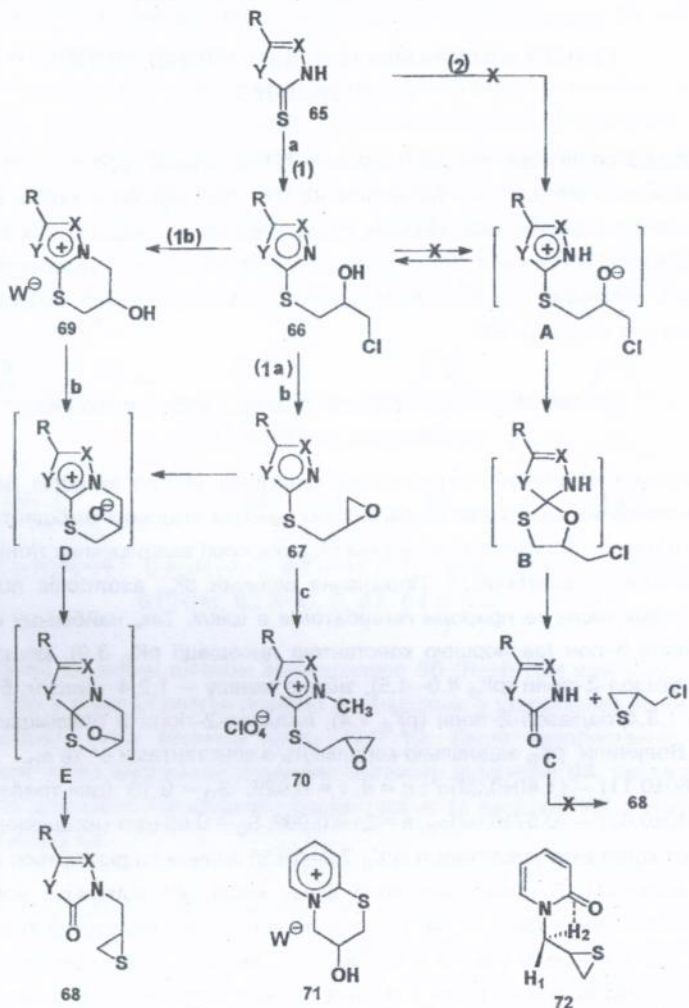


Схема 10.

Реагенти: а. EXГ; б. основа; с. (CH₃)₂SO₄, NaClO₄

R = CH₃, Ph; X = N, CR; Y = S, NR, O; RCX = (CH=CH)₂(C=C); W = Cl, ClO₄.

Насамперед не знайдено жодного випадку перебігу реакції за класичним варіантом Калвенора (шлях 2). Сполука **66** ($X = N$, $Y = NPh$, $R = Ph$) навіть при нагріванні в надмірі ЕХГ утворює за рахунок трансепоксикування відповідний гліцидилтіотриазол **67** (шлях 1а). Дія лугів на хлоргідрини імідазольного ряду **66** ($X = PhC$, $Y = NPh$, $R = Ph$), алифатичні похідні триазольного ряду **66** ($X = N$, $Y = NCH_3$, $R = CH_3, Ph$) і похідне оксадіазолу **66** ($X = N$, $Y = O$, $R = Ph$) приводить в м'яких умовах в надмірі ЕХГ (а) або двофазній системі водний розчин лугу-ефір (б) до сумішей гліцидилтіотриазолів **67** та N-(2,3-епітіопропіл)азолонів **68**. В умовах (б) хлоргідрин **66** ($RCX = C(CH_3)_4C$, $Y = S$) утворює виключно відповідний тіран **68**. При нагріванні хлоргідрину **66** ($X = PhC$, $Y = NPh$, $R = Ph$) в присутності лугів одержується чистий тіран **68**.

Нагрівання хлоргідринів **66** в кислоті або в метилетилкетоні, а в присутності перхлорату натрію і в ЕХГ, веде до відповідних 3-гідрокси-3,4-дигідро-2Н-азоло-1,3-тіазинієвих солей **69** внаслідок інтрамолекулярного заміщення хлору (шлях 1b), а дія лугів на солі **69** дає тірани **68**.

Аналогічно з піридин-2-тіону одержана піридотіазинієва сіль **71**, яка переходить під дією лугів в N-(2,3-епітіопропіл)-2-піридон **72**, один з перших тіранів азинового ряду.

Відзначимо, що структура гліцидилтіоімідазолу **67** ($X = PhC$, $Y = NPh$, $R = Ph$) підтверджена синтезом четвертинної солі **70** під дією диметилсульфату.

Таким чином, азолтіони та азинтіони **65** реагують з ЕХГ по шляху 1, який далі розділяється на потоки 1а та 1b. Як передбачалось спочатку, шлях 1а веде тільки до гліцидилтіотриазолів **67** і є паралельним тіраноутворенню по шляху 1b (сполуки **68**). Однак, подальше вивчення реакцій оксиранів **67** привело до відкриття нового рециклізаційного перегрупування, що дозволяє поглибити розуміння хімізму тіраноутворення.

Нове рециклізаційне перегрупування мезо-гліцидилтіотриазолів в N-(2,3-епітіопропіл)азолони¹⁰

Виявилось, що при короткочасній дії трет-бутилатів натрію та калію в ацетоні на хлоргідринові похідні **66** вони утворюють тільки гліцидилтіотриазоли **67**, але не спостерігається тіраноутворення.

При нагріванні оксиранів **67** в толуолі або декані з високими виходами відбувається їх рециклізаційне перегрупування в N-(2,3-епітіопропіл)азолони **68** (схема 10). Ще простіше ця реакція здійснюється в метанолі (протягом 20–30 хв. при 50–60 °С або декількох годин при кімнатній температурі), дещо гірше — в двофазній системі ефір (або бензол)-вода. Значне прискорення рециклізації в присутності протонних розчинників зумовлене, мабуть, сприянням специфічної сольватації розкриттю оксиранового циклу.

При дії лугів на хлоргідринові похідні **66** в присутності води відбувається, ймовірно, каталітична реакція, інтермедіатами котрої є оксирані **67**, яка приводить до тіранів **68** навіть в м'яких умовах.

Отже, шлях 1а і рециклізація гліцидилтіоазолів в присутності протонних розчинників або протонних домішок є, певно, головним напрямком перетворення тіонів **65** в тірани **68** поряд з маршрутом 1b, який, однак, вимагає жорсткіших умов.

З одержаних даних випливає важливий підсумок: рециклізації **67** → **68** та **69** → **68** є наслідком перетворення інтермедіатів **D** й **E** (схема 10), що відповідають активованим формам субстрату **B** в загальній схемі 1, де активуючим фактором в тіазанах **D** та **E** є конденсований азольний цикл, а відхідною групою — атом кисню.

Слід відзначити, що для N-(2,3-епітіопропіл)-2-піридону **71** спостерігалася НВ одного з α -протонів епітіопропільної групи з піридиною π -системою (НВ π - H_{α}), яке приводить до сильного зміщення сигналу цього протону в спектрі ПМР сполуки в сильне поле ($\Delta\delta$ 1.2 м.д.).

Подальше вивчення нуклеофільних перетворень тіазановмісних реагентів **B** та інтермедіатів **C** в загальній схемі 1 приваблює в плані розвитку методів синтезу АП тіранів.

Взаємодія дифункційних азолтіонів з ЕХГ^{13,30,40,41,62,64}

Реакції динуклеофільних азолтіонів **73** з ЕХГ починаються аналогічно до перетворень монофункційних тіонів — з приєднання до атома сірки й утворення (через інтермедіати **A**) S-хлоргідринових похідних **74** (шлях 1, схема 11), а шлях 2 за Калвенором не реалізується.

Дія лугів на хлоргідрин **74** ($X = CCH_3$, $Y = N$) в ацетоні дає суміш продуктів, одним з котрих є гліцидилтіоазол **75**, а другий — тіран **68** ($Y = NH$, див. схему 10). При нагріванні одержаної суміші в ксилолі з невеликим виходом виділяється продукт циклізації оксирану **75** — триазолотіазан **76** та олігомер тірану **68** ($Y = NH$). Відзначимо також, що другий ізомер тіазану ($X = N$, $Y = CCH_3$) отримується разом з ізомером **76** ($X = CCCH_3$, $Y = N$) при взаємодії відповідного тіону з ЕХГ в присутності лугів.

В надмірі ЕХГ шляхи реакції триазолтіонів **73** ускладнюються в зв'язку з участю в перетвореннях другого нуклеофільного центру в їх молекулах.

Після утворення S-хлоргідринів **74** спостерігається приєднання ЕХГ до атома азоту ароматичного ядра й утворення бісхлоргідринових похідних **77** (шлях 1а). Дальша послідовність перетворень приводить до оксирано-тіранів **78**. Аналогічно з перетвореннями монофункційних тіонів **65** ця реакція, мабуть, включає стадії утворення гліцидилтіоазолу **B**, бетаїну **C** та хлоргідрино-тірану **D**. Перехід **D** → **78** відбувається частково навіть при нагріванні в надмірі ЕХГ, але особливо ефективно — під дією лугів.

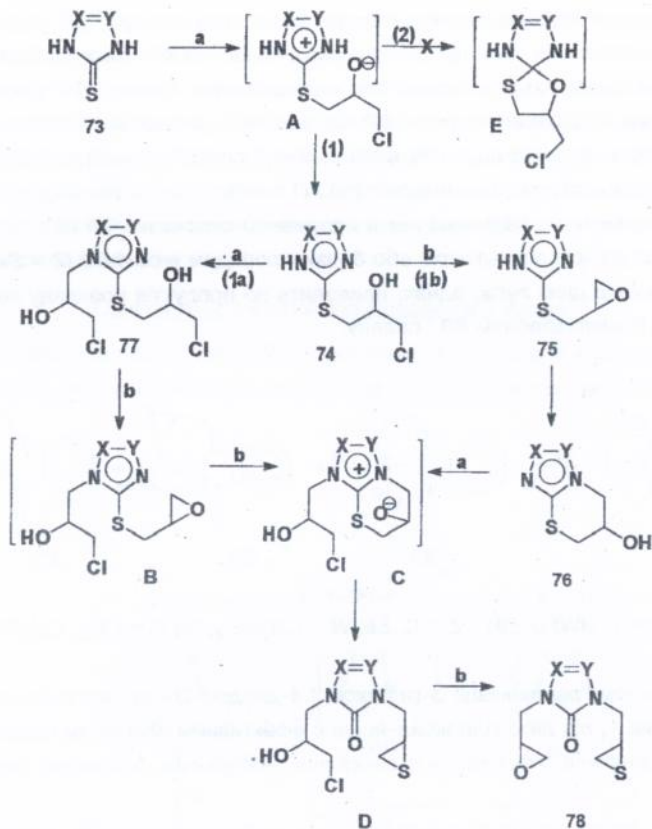


Схема 11

Реагенти: а. ЕХГ; б. основа. X, Y = CR, N; R = Alk, Ar

Разом з напрямком 1а реалізується напрямок 1б, котрий веде до гліцидилімідазолів **75**. При проведенні реакції в надмірі ЕХГ цей напрямок найбільш виражений для імідазольних похідних. Завдяки високій основності імідазольного ядра стає можливим автокаталітичне трансепоксидування, а виникаючі при цьому оксирані **75** настільки реакційноздатні, що швидко циклізуються в імідазо-1,3-тіазани **76**. Взаємодія азолотіазанів **76** з ЕХГ відбувається виключно легко й через інтермедіати **С** та **Д** (краще в присутності лугів) утворюються з високими виходами оксирано-тіїрани **78**.

Синтез азолонових похідних тіранів та селеніранів

з 3-гідрокси-3,4-дигідро-2Н-азоло-1,3-халькогеназинієвих солей¹³

Утворення 3-гідрокси-3,4-дигідро-2Н-азоло- та азинотіазинієвих солей (**69**, **71**) при взаємодії тіонів з ЕХГ і наступна трансформація в АП тіранів ініціювали

пошук споріднених методів синтезу солей такого типу. Беручи до уваги легкість одержання азолотіазанів **76** з лужних розчинів тіонів та ЕХГ, нами запропонований новий простий шлях синтезу солей **69** кватернізацією сполук **76** алкилюючими агентами (схема 12). В свою чергу солі **69** під дією лугів рециклізуються в тірани **68**.

Цікаво було розповсюдити запропонований спосіб на одержання досі невідомих відкритоланцюгових (неанельованих) АП селеніранів. З бензімідазол-2-селенону й ЕХГ в лужному середовищі нами одержаний селеназан **76** ($Z = \text{Se}$), котрий кватернізується диметилсульфатом або бензилхлоридом в солі **69** ($Z = \text{Se}$). Рециклізація останніх під дією лугів, однак, приводить до продуктів розкладу селеніранів **68** ($Z = \text{Se}$) — N-алілазолонам **80** і селену.

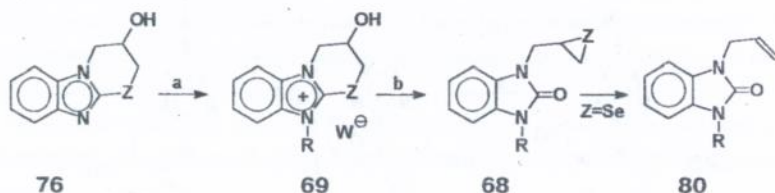


Схема 12

Реагенти: а RW; б OH^- . $Z = \text{S}, \text{Se}$; $W = \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{Cl}^-$; $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}$.

Таким чином, рециклізації 3-гідрокси-3,4-дигідро-2Н-халькогеназинієвих реагентів **B** (схема 1) під дією гідроксид-іонів є ефективним способом одержання АП тіранів та селеніранів, хоча останні виявились нестійкими, зазнаючи реакції екструзії селену.

Синтези бензімідазол-2-халькогенонів з *o*-фенілендіаміну⁵⁴. Необхідні для одержання тіранів та селеніранів **68** бензімідазолхалькогенони звичайно добувають з *o*-фенілендіаміну й сірко- або селеновуглецю — речовин токсичних та вогне-небезпечних. З метою удосконалення методів синтезу цього важливого класу речовин нами розроблені два нових способи їх одержання. Перший включає взаємодію *o*-фенілендіаміну з дихлоркарбеном, генерованим *in situ* з хлороформу та лугів в присутності сірки (схема 13).

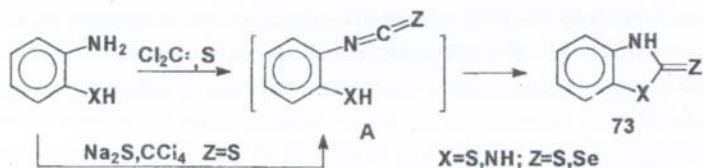


Схема 13

Реакція відбувається через проміжний *o*-амінофенілізотіоціанат **A** й дає хороші виходи халькогенонів **73** ($Z = S, Se$) (48–75 %).

Через інтермедіат **A** здійснюється перетворення і в іншому способі, котрий полягає у взаємодії *o*-фенілендіаміну або *o*-меркаптоаніліну з сульфідом натрію та тетрахлоридом вуглецю й дає з виходами 89–95 % бензімідазол-2-тіон **73** ($X = NH, Z = S$), або бензтіазолтіон ($X = Z = S$). Обидва способи, можливо, включають утворення тіофосгену в результаті взаємодії дихлоркарбену з сіркою та сульфідом натрію з тетрахлоридом вуглецю.

Синтез *N*-(2,3-епітіопропіл)азолонів з азолів¹¹

В синтезах на основі тіонів **65** формування 3-гідрокси-3,4-дигідро-2*H*-азоло-1,3-тіазинієвої системи відбувається через їх *S*-хлоргідринів та *S*-гліцидильні похідні.

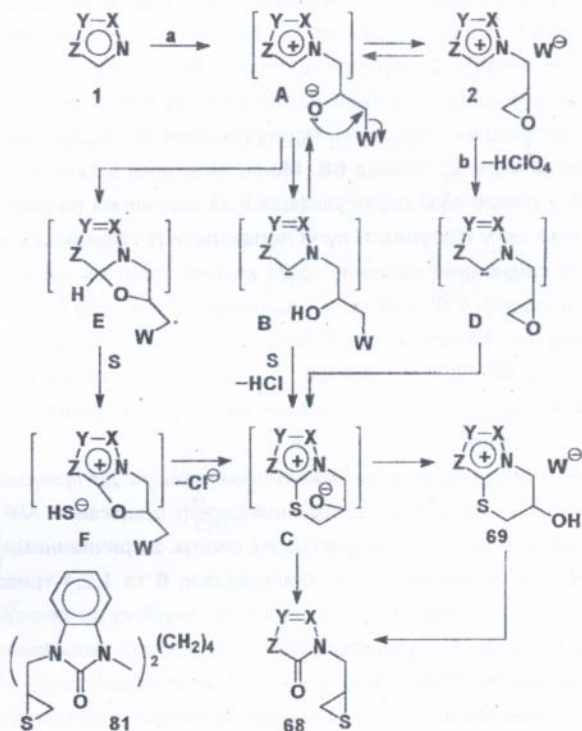


Схема 14

Реагенти: а. EXG ; б. основа. $X, Y = CR, N$; $Z = S, NR$; $W = Cl, ClO_4$.

Проте враховуючи відомий метод одержання азолтіонів з незаміщених в *мезо*-положенні азолієвих солей та сірки в присутності основ, можна було припустити, що побудова конденсованої 3-гідрокси-1,3-тіазинієвої структури можлива з

N-хлоргідринових та N-гліцидильних азолієвих солей та сірки. Вказані N-гліцидильні солі описані нами раніше й утворюються з азолів та EXG *in situ* або у вигляді стабільних перхлоратів.

Нами встановлено, що при взаємодії N-заміщених азолів **1** з EXG та сіркою, тобто в умовах, коли проміжні N-гліцидилазолієві солі **2** утворюються *in situ*, одержуються з високими виходами N-(2,3-епітіопропільні) похідні відповідних азолонів **68** (схема 14). З перхлоратів N-гліцидилазолієвих солей **2** та сірки в присутності гідроксиду натрію також одержуються тіїрани **68**. Одначе, при кип'ятінні в надмірі EXG в присутності перхлорату натрію та сірки N-заміщені азолі **1** переходять в перхлорати 3-гідрокси-3,4-дигідро-2H-азоло-1,3-тіазинію **69**, хоча частково виділяються і тіїрани **68**.

Реакція азолів **1** з EXG починається з утворення бетаїнів **A**, котрі далі перетворюються в двох напрямках: в гліцидилазолієві солі **2** та карбени **B**. В присутності сірки карбени **B** вельми швидко її захоплюють та через проміжні N-хлоргідриноазолтіони й бетаїни **C** утворюють тіїрани **68**. Проте, й хлориди N-гліцидилазолію також здатні давати карбени **D** в надлишку EXG (останній переходить при цьому в 1,3-дихлоргідрин гліцерину). Через проміжні N-гліцидилазолтіони й бетаїни **C** цей шлях також веде до тіїранів **68**. Менш імовірним можна вважати шлях через інтермедіати **E** з утворенням гідросульфідів **F** та далі через тіазани **C** до тіїранів **68**.

Відзначимо що у відсутності лугів перхлорати N-гліцидилазолію **2** з сіркою не реагують, що є свідченням важливої ролі хлорид-йона, як нуклеофіла в перетворенні солей **2** в надмірі EXG — останній приєднує HCl, але не перхлоратну кислоту.

На відміну від бензтіазолу, котрий ще повільно реагує з EXG та сіркою з утворенням тіїрану **68** ($RCX = C(CH)_4C$, $Y = S$), бензоксазол в реакцію не вступає навіть при тривалому нагріванні. Отже межі застосування реакції пов'язані з основністю вихідних азаціклів.

Одержання дифункційних оксирано-тіїранових та дитіїранових похідних азолонів з азолів та бісазолів⁴². Розроблений спосіб одержання АП тіїранів з азолів придатний також для синтезу дифункційних сполук з тричленими циклами. Встановлено, що N-незаміщені імідазоли, бензімідазол **6** та 1,2,4-триазоли реагують з EXG та сіркою за аналогічною схемою, причому, подібно до реакцій тіонів **73**, NH-функція азолів **1** зазнає N-гліцидилювання і одержуються оксирано-тіїранові похідні азолонів **78** (виходи 46–99 %). Аналогічно, з 1,4-бісбензімідазол-1-ілбутану добуто 3,3'-біс-2,3-епітіопропільне похідне відповідного бісбензімідазолонілбутану **81**.

Синтез азолонових похідних тіїранів, тістанів і селенетанів з конденсованих 3-галоген-3,4-дигідро-2H-1,3-халькогеназинієвих та 3-галогенметил-2,3-дигідрохалькогеназолієвих солей^{14,16,23,24}

В рециклізаціях 3-гідрокси-3,4-дигідро-2H-1,3-халькогеназинієвих солей, як реагентів **B** за схемою 1, відхідною групою **Q** є оксидний атом, який перетворю-

ється внаслідок конверсії циклу в карбонільний. Разом з цим, групою **Q** можуть бути й інші електроноакцепторні групи та атоми, в т.ч. атоми галогенів. Такі сірко-вмістні циклічні системи з атомами галогенів в кільці одержуються при галогенциклізації мезо-алілтїоазолів й *N*-алїлазолїонів. Проте, напрямки вказаних галогенциклізацій не є однозначними й це вимагало їх спеціального вивчення з врахуванням структурних та інших умов.

Нами встановлено, що йодування *N*-незаміщених 2-металітїо- та металіселеноазолів **82** в двофазній системі хлороформ-водний розчин лугу веде до 3-йодметилазолотїазолїдїнів **83**. Кватернізацією сполук **83** диметилсульфатом чи бензилхлоридом одержуються 3-йодметил-2,3-дїгїдрохалькогеназолїєві солї **84**, рециклїзацією котрих під дією лугів вперше синтезованї азолоновї похіднї тістану **85** ($Z = S$) та селенетану **85** ($Z = Se$) (схема 15).

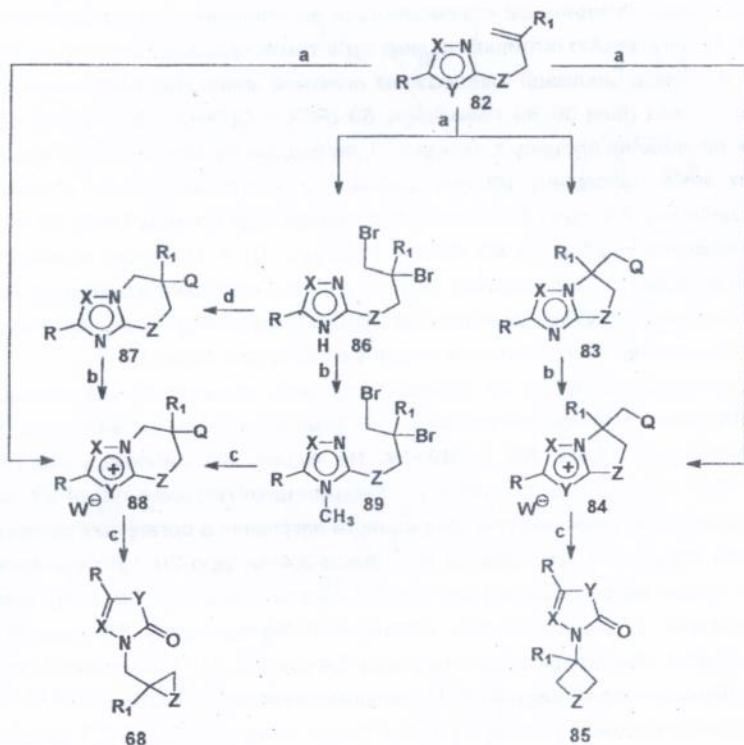


Схема 15

Реагенти: а. I_2 , OH^- , Br_2 ; б. $(CH_3)_2SO_4$ або $PhCH_2Cl$; в. OH^- ; д. $t^\circ C$; е. EX^+ , OH^- ; ф. $CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$, OH^- . $R = Ar, Alk$; $R_1 = H, CH_3$; $X = CR, N$; $Y = NR_2, S$; $R_2 = H, Alk, Ar$; $Z = S, Se$; $Q = Br, I$.

Заміна діючого галогену (бром замість йоду) веде до зміни напрямку реакції і з металітліобензімідазолу **82** ($R_1 = \text{CH}_3$) одержується разом з 3-бромметилтіазолідом **83** (біля 20 %) продукт приєднання броду до олефінового зв'язку — дибромід **86**, а з алілітліобензімідазолу **82** ($R_1 = \text{H}$) — дибромід **86** та продукт його гетероциклізації — тіазан **87**.

Кватернізація тіазану **87** диметилсульфатом та бензилхлоридом приводить до четвeртинних солей **88**, рециклізацією котрих під дією лугів отримуються тірани **68**. Аналогічно, бродування в діоксані або в оцтовій кислоті алілітліобензімідазолу, що не містить груп NH, дає, головню, 3-бром-3,4-дигідро-2H-1,3-тіазинієву сіль **88** ($Y = \text{S}$), рециклізацією котрої під дією лугів одержується тіран **68** ($Y = \text{S}$).

Значний вплив на напрямок гетероциклізації має введення замісника в положення 2 алільної групи та до атома азоту N^1 гетерокільця. В той час, як 2-незаміщені алілітліоазоли **82** дають з бродом похідні тіазанів **87**, **88**, при $R_1 = \text{CH}_3$ ($Y = \text{NAlk}, \text{NAr}$) реакції похідних **82** спрямовуються до утворення 2,3-дигідротіазолієвих солей **84**. Рециклізацією останніх під дією лугів також одержуються тітани **85**.

На напрямок циклізації алілітліоазолів помітний вплив має також середовище. Найбільший вихід (біля 30 %) тіазолідину **83** ($\text{RCX} = \text{C}(\text{CH}_3)_4$, $R_1 = \text{CH}_3$) одержується при проведенні процесу в піридині. З переходом від основних розчинників до кислотних вихід тіазолідину **83** зменшується, а в оцтовій кислоті отримується, головню, дибромід **86**, котрий виділяється у вигляді гідроброміду (вихід 53 %).

Незаміщений дибромід **86** ($\text{RCX} = \text{C}(\text{CH}_3)_4$, $R_1 = \text{H}$) також одержується з найвищим виходом (57 %) в оцтовій кислоті; в інших, особливо апротонних полярних та електронодонорних розчинниках ($\text{DN} > 60$ кдж/моль) навіть при кімнатній температурі протікає його гетероциклізація у відповідний тіазан **87**.

Гетероциклізація **86** → **87** відбувається також паралельню кватернізації диброміду **86** диметилсульфатом при кімнатній температурі, так що внаслідок реакції одержується суміш солей **88** та **89-HW**. На відміну від диброміду **86** ($\text{RCX} = \text{C}(\text{CH}_3)_4$, $R_1 = \text{H}$) його гомолог **86** ($R_1 = \text{CH}_3$) не циклізується в тіазан **87**, відзначається підвищеною стійкістю при зберіганні та нагріванні в органічних розчинниках.

Треба відзначити, що подібно до 3-бром-3,4-дигідро-2H-1,3-тіазинієвих солей **88**, в тірани **68** рециклізуються також 3-хлорзаміщені солі **88**, котрі отримані двома шляхами: 1) кватернізацією відповідного 3-хлортіазану **87** диметилсульфатом та 2) дією тіонілхлориду на 3-гідрокси-3,4-дигідро-2H-1,3-тіазинієві солі **69**.

Особливості гетероциклізації 2,3-дибромпропілітліобензімідазолів^{23,25}. Паралельню тіазиноутворенню (схема 16, шлях 1) при гетероциклізації 2,3-дибромпропілітліобензімідазолу **86** ($\text{RCX} = \text{C}(\text{CH}_3)_4$, $R_1 = \text{H}$) відбувається циклодегідробродування в 2H- та 4H-тіазини **90** та **91** (шлях 2). Аналогічно, але в більш жорстких умовах (100—120 °C) реагує і метилдибромід **86** ($R_1 = \text{CH}_3$) з утворенням тільки тіазинів **90** та **91**.

Циклодегідробромуванню сприяють апротонні полярні розчинники та підвищена температура. В присутності води при кімнатній температурі дибромід **86** ($R_1 = H$) реагує виключно селективно й дає відповідний тіазан **87** з виходом 94 %. Циклодегідробромування в цьому випадку не спостерігається, але воно, як головний процес, відбувається при дії лугів на диброміди **86**, при нагріванні гідроброміду **86-HBr** ($R_1=H$) в диметилформаміді (вихід тіазану **87-HBr** 40%), при дії трет-амінів на дибромід **86** ($R_1 = H$).

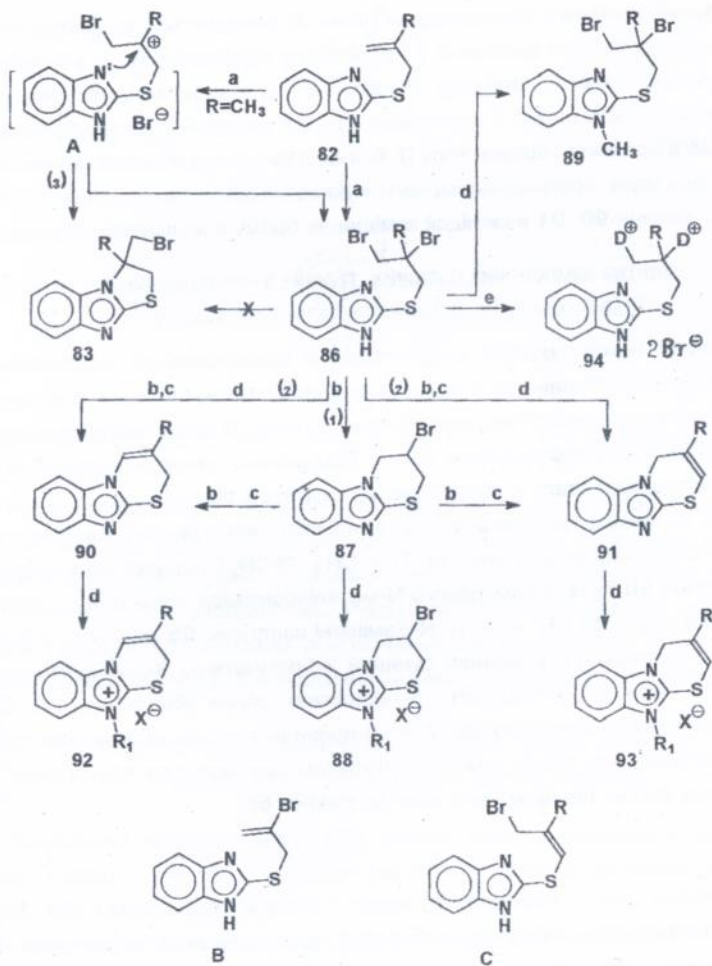


Схема 16

Реагенти: а. Br₂; б. Δ; с. OH⁻; д. (CH₃)₂SO₄ або C₆H₅CH₂Cl; е. DABCO;
D⁺Br⁻ моночетвертинна сіль DABCO.

Циклодегідробромовання сполуки **86** ($R_1 = \text{CH}_3$) спостерігається і при кватернізації її бензилхлоридом, де утворюється сіль типу **93**. Солі **92** і **93** отримуються теж при кватернізації тіазинів **90**, **91** диметилсульфатом і бензилхлоридом.

Суміш тіазинів **90**, **91** (мольне співвідношення ~1:1) одержується при кип'ятінні 3-галогентіазанів **87** в метанольних розчинах лугів з виходом 90 %. Однак, під дією DABCO дибромід **86** ($R_1 = \text{CH}_3$) утворює бісамонієву сіль **94**, що зумовлено відсутністю найбільш рухомого C_2H -протону, з відщеплення котрого, мабуть, починається дегідробромовання.

Тіазольний напрямок перетворення (шлях 3) реалізується внаслідок інтрамолекулярної електрофільної циклізації в проміжному карбокатионному інтермедіаті **A** або π -комплексі. Вперше знайдені селективні перетворення дибромідів **86** в шестичленні тіазан **87** та 2Н- і 4Н-тіазини **90**, **91** зумовлені дегідробромованням дибромідів **86** в проміжні сполуки типу **B**, **C** з наступною циклізацією останніх або в тіазани **87** внаслідок інтрамолекулярного нуклеофільного приєднання в інтермедіаті **B**, або в тіазини **90**, **91** внаслідок заміщення бром у алільному інтермедіаті **C**.

Синтез азолонових похідних тіранів з конденсованих 2-галогенметил-2,3-дигідротіазолієвих солей²²

Азациклічні похідні тіранів утворюються з конденсованих 2-галогенметил-2,3-дигідротіазолієвих солей, що є одним з варіантів загальної схеми 1, де реагентом **B** виступає заряджена гетероароматична система. В свою чергу конденсовані 2-галогенметил-2,3-дигідротіазолієві солі є продуктами галогенциклізації N-алілазолтіонів — важливого етапу в розробленому синтезові тіранів.

Головні напрямки галогенциклізації N-алілазолтіонів вивчені на прикладі N-заміщених N-алілбензімідазолтіонів **95** ($R = \text{CH}_3, \text{PhCH}_2$), одержаних карбеновим синтезом з солей **96** та N-незаміщеного N-металілбензімідазол-2-тіону — продукту перегрупування азолу **82** ($R_1 = \text{CH}_3$). N-Заміщені азолтіони **95** реагують з бромом в тетрахлориді вуглецю з утворенням сумішей 2-бромметил-2,3-дигідротіазолієвих солей **97** та 3-бром-3,4-дигідро-2Н-1,3-тіазинієвих солей **88** (схема 17). Йодування N-незаміщеного азолтіону **95** ($R = \text{H}$) приводить тільки до похідних тіазолідину **98**, кватернізацією якого диметилсульфатом одержуються четвертинні солі **97**, рециклізація котрих під дією лугів веде до тіранів **68**.

Таким чином, р.р. 3,4-дигідро-2Н-азоло-1,3-халькогеназинієвих (**69**, **88**) та 2,3-дигідрозолохалькогеназолієвих солей (**97**), що виступають реагентами **B** за загальною схемою 1, під дією лугів є ефективними методами отримання сірко- та селеновмісних АПХ. Очевидно, що можливості цих реагентів не вичерпані наведеними типами перетворень (тут вивчені лише реакції з гідроксид-іоном).

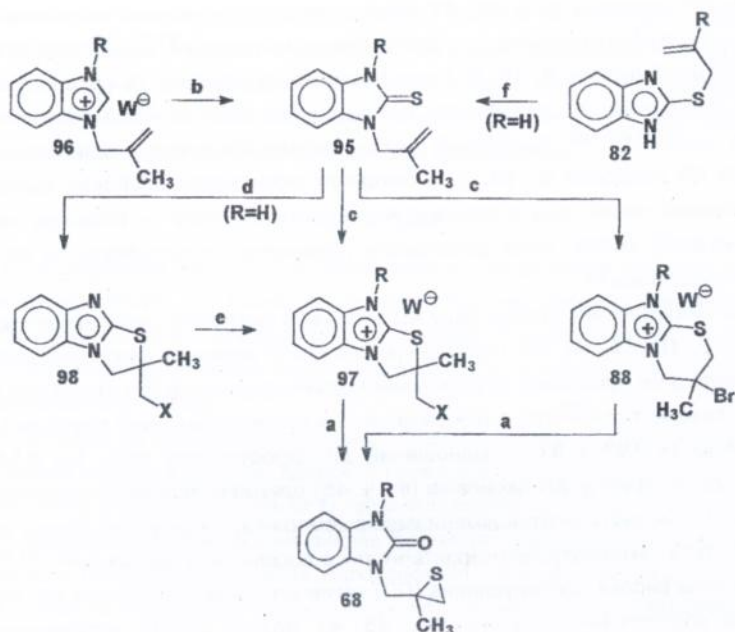


Схема 17

Реагенти: а. OH^- ; б. S, Py або S, NEt_3 ; в. Br_2 ; д. I_2 ; е. 1. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$; 2. NaClO_4 ; ф. Δ

Розроблений підхід, імовірно, може бути розповсюджений на синтез інших малих та середніх циклів, макроциклів, якщо змінювати структурні фрагменти в компоненті **B** загальної схеми 1, а успіх синтезу розглянутих систем АПХ переко­нує в реальності цих передбачень. Рециклізації вказаних йонних субстратів від­буваються дуже легко (звичайно, при кімнатній температурі), що робить ці системи ще більш привабливими в препаративному плані, ніж окисанові реагенти.

ГОЛОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ СИНТЕЗОВАНИХ СПЛУК ДЛЯ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

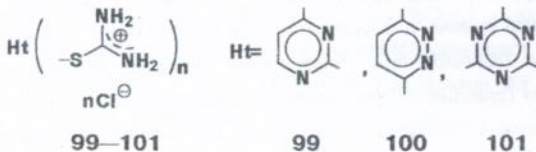
Розроблені методи синтезу АПХ можуть бути застосовані в препаративній практиці; окремі з них були здійснені також в масштабах дослідно-промислового виробництва.

Серед синтезованих речовин знайдені ефективні мономери^{8,30-33,35,36,38} для створення високоміцних та теплостійких епоксиполімерів, в тому числі таких, що руйнуються водою, компоненти композицій для апретування текстильних матеріалів^{45,46} (особливо технічних папероробних сукон), котрі відзначаються екологічною чистотою (напр. окисрани **45**) та найвищою стійкістю нанесення на волок-

нах. Шість АП оксиранів типу **45**, **47** запропоновані як ефективні задублювачі желатинових шарів рентгенівських та фотографічних матеріалів^{37,51-53}. Ряд АП оксиранів та тіранів (зокрема **8**, **10**, **81**) запропоновані як домішки та модифікатори до клейових композицій, які дозволяють поліпшити адгезійні та температурні характеристики клеїв^{38,47-50}. Знайдений ефект латентного отвердження епоксидних композицій АП оксиранів **8**, **10**. Для створення ефективних клейових композицій запропонований новий вид отверджувачів ініціюючого типу — роданіди четвертинних амонієвих солей, котрі дозволяють підвищити теплостійкість та адгезійні характеристики клеїв⁵⁵.

Вісім синтезованих сполук ряду АП оксиранів виявляють властивості люмінофорів (типу **8**, **10**, **14**, **26**, **44**) і призначаються для створення ефективних полімерних люмінофорних матеріалів із убудованим люмінофорним фрагментом для сцинтиляторів, лазерів та ін.³² Три з них виявляють в розчинах високий квантовий вихід флуоресценції (η 0.63—0.93 по відношенню до гідросульфату хініну (η_0 0.54)). На основі чотирьох структур АП оксиранів (в т.ч. **45**) одержані акрилатні мономери, які дозволяють отримувати фотополімеризаційні композиції з найвищим рівнем показників міцності та температурних характеристик в порівнянні з відомими^{56-58,60,61}.

Виявлена висока протипухлинна (ПП) активність ряду діоксиранів **45**, **47**, **50**, серед яких водорозчинні сполуки типу **45**, **47** можуть знайти застосування як ефективні ПП препарати переважно антилейкозного типу^{20,39,43,44}. Вперше знайдена антилейкозна та ПП активність таких класів сполук: оксирано-тіранів (сполуки **78**), дитіранів (**81**), ізотіруонієвих солей (**99—101**)⁵⁹ — проміжних продуктів в синтезі азациклічних тіонів, причому останні відзначаються низькою токсичністю.



Антиснідова активність АП тіранів **68**, тістанів та селенетанів **88** виявилась низькою. Вперше знайдена противірусна активність оксирано-тіранів **78** на вірусах грипу.

Синтез десяти АПХ та отверджувачів до них освоєні на дослідному виробництві ІнФОВ НАН України, два з них поставлялись декілька років (1982—1991) на підприємства текстильної промисловості та машинобудування для дослідження та застосування у складі апретуючих засобів та клеїв.

Склад та будова нових сполук, синтезованих в роботі, підтверджена методами елементного аналізу, фізико-хімічними методами дослідження (ІЧ-, УФ- та ПМР-спектроскопії, визначення молекулярної маси, дипольних моментів, тіриметрич-

ними методами аналізу, тощо) та докладно описані в цитованих публікаціях і дисертації. Сполуки, наведені в формулах без дужок (здебільше — нові, в деяких випадках — відомі, але одержані новими способами) виділені в індивідуальному стані або (для малостабільних речовин типу **11**) їх наявність у перетворенні доведена за допомогою фізико-хімічних методів дослідження.

ВИСНОВКИ

1. Опрацьована узагальнена схема синтезу азациклічних похідних халькоген-вмісних малих циклів, що базується на нуклеофільних реакціях рециклізації три-, п'яти- та шестичленних гетероциклів — оксиранів, 2-галогенметил- та 3-галогенметил-2,3-дигідрохалькогеназолієвих, 3-гідрокси- та 3-галоген-3,4-дигідро-2Н-1,3-халькогеназинієвих солей.

2. Знайдений новий варіант реакції гліцидилування третинних азациклічних амінів, азолів та азинів епіхлоргідрином в присутності солей сильних кислот, за допомогою якого вперше синтезовані N-гліцидилазолієві та N-гліцидилазинієві солі.

3. Методом гліцидилування аніонів фенолятів, азолідів та азоліамідів вперше одержані O-гліцидильні похідні гідроксифеніл-1,3,4-оксадіазолів, 1,2,4-триазинів, ксантонів, N-гліцидильні похідні імідазолів, бензімідазолів, бісбензімідазолів та 4-аміно-1,2,4-триазолів.

4. Вперше одержані N-гліцидильні похідні поліазотних азолонів, азинонів, N-аміноуразолів шляхом реакцій трансепоксикування та конденсації — дегідрохлорування в епіхлоргідрині.

5. Знайдена нова релейна рециклізація 2,4-тіазолідиндіону та його калієвої солі з оксиранами, що веде до 5-заміщених 2-оксазолідонів.

6. Вперше розроблені методи синтезу тірано-оксиранових похідних азолонів шляхом реакцій рециклізації ЕХГ з дифункційними азациклічними тіонами та конденсованими 3-гідрокси-1,3-тіазанами.

7. Виявлене нове рециклізаційне перегрупування мезо-гліцидилтіоазолів в N-(2,3-епітіопропіл)азолони.

8. Вперше показано, що N-гліцидилазолієві солі реагують з сіркою в присутності основ з утворенням N-(2,3-епітіопропіл)азолонів.

9. Знайдена нова карбеногенна реакція утворення N-(2,3-епітіопропіл)азолонів з азолів під дією епіхлоргідрину та сірки.

10. Вперше здійснений синтез азолонових похідних тіранів за допомогою реакції рециклізації конденсованих 3-галоген-3,4-дигідро-2Н-1,3-тіазинієвих та 2-галогенметил-2,3-дигідротіазолієвих солей під дією лугів.

11. Розроблений новий метод синтезу азолонових похідних тіетанів та селенетанів за допомогою рециклізації конденсованих 3-галогенметил-2,3-дигідротіа- та селеназолієвих солей з лугами.

12. Показано, що при взаємодії карбамоїлазиду з епіхлоргідрином відбувається реакція циклогліцидилювання з утворенням тригліцидилізоціанурату.

13. Встановлена невалентна взаємодія між атомами водню гліцидильних груп і π - зв'язками (π -H_γ, π -H_β і π -H_α) в N-гліцидил-1,2,4-триазол-5-онах і їх конденсованих аналогах, N-гліцидилазолах та в N-(2,3-епіпропіл)-2-піридоні.

14. Визначені три головні напрямки гетероциклізації 2-алілтїобензімідазолів під дією бром: в 3-бромбензімідазо[2,1-b]-1,3-тіазани, 2H- і 4H-бензімідазо[2,1-b]-1,3-тіазини та 3-бромметилбензімідазо[2,1-b]тіазолідини.

15. Виявлені фактори, які визначають напрямок процесу галогенциклізацій мезо-алілтїоазолів: 1) утворенню 3-галогеназол-1,3-тіазинів (превалює при дії бром) сприяють протонні розчинники, відсутність замісників в положеннях N¹ й C²-алільної групи; 2) тіазолоутворенню (превалює при дії йоду) сприяють основні розчинники, алкільні й арильні замісники в положенні N¹ циклу й алкільні замісники біля атому C²-алільної групи.

16. Розроблені методи синтезу бензімідазол-2-халькогенонів з о-фенілендіаміну дією халькогенів і дихлоркарбену або тетрачлориду вуглецю й сульфїду натрію.

17. Знайдені реакції рециклізації азольних й азолїдонових систем, що приводять до функційно заміщених похідних азациклів: 1) утворення 4-аміно-1,2,4-триазолів з 2,5-дизамещених 1,3,4-оксадіазолів під дією гідразинів; 2) перетворення N-ацилметил-2,4-тіазолїдиндіонів під дією гідразинів в 4,5-дигідро-2H-1,2,4-триазин-3-они й 1-аміноїмідазол-2-они; з амінами — в 3,6-діарилпіразини або похідні N-ацилметилсечовини; з амоніаком — в імідазол-2-они, з лугами та трет-амінами — в оксазол-2-они. Визначена роль стереохімічних факторів в структурі проміжних гідразонів на напрямок рециклізації: син-гідразони утворюють 4,5-дигідро-2H-1,2,4-триазин-3-они, анти — 1-аміноїмідазол-2-они.

18. Виявлена роль стереохімічних факторів на напрямок реакції α -галогенкетонів з гідрازیдами кислот. Перетворення в похідні 3,6-діарил-1,2,4-триазинів відбувається через проміжні E-ацилгідразони α -ацилгідразинокетонів, які мають структуру спіроциклічного H-комплексу, Z-ацилгідразони α -галогенкетонів утворюють бісгідразони відповідних α -дикетонів.

19. Запропоновані нові діоксиранові мономери ряду 1,2,4-триазол-5-ону, імідазол-2-ону, 4,5-дигідро-2H-1,2,4-триазин-3-ону, тірано-оксиранові мономери ряду азолонів і N-гліцидилазоли, що утворюють високоміцні та теплостійкі полімерні матеріали, клейові, в т.ч. водорозмивні, композиції, з підвищеною адгезійною міцністю, є ефективними модифікаторами, співотверджувачами епоксидних смол, в т.ч. латентної дії. Серед одержаних азациклічних похідних халькогеновмісних малих циклів знайдені нові задублювачі желатинових шарів фотографічних матеріалів, ефективні люмінофори для полімерних сцинтиляторів, мономери та фотополімеризаційні композиції, ефективні протипухлинні та противірусні засоби в ряду нових азациклічних похідних тіранів та ізотіруронієвих солей.

20. Синтез десяти азациклических производных малых циклов и отвердживачів до них освоений на дослідному виробництві ІнФОВ НАН України. Високоєфективні композиції вироблялись для застосування в текстильній промисловості та машинобудуванні.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Швайка О.П., Коротких Н.И., Терещенко Г.Ф., Ковач Н.А. Реакции рециклизации гетероциклов. 19. Взаимодействие 2,5-диметил-1,3,4-окса- и триадиазолов с гидразинами // Химия гетероцикл. соед. — 1976. — № 6. — С. 853—856.
2. Коротких Н.И., Швайка О.П. Бензоилгидразоны α -(бензоилгидразино)кетонів и ас-триазины // Укр. хим. ж.— 1978.— Т. 43, № 3. — С. 279-283.
3. Коротких Н.И., Червинский А.Ю., Баранов С.Н., Капкан Л.М., Швайка О.П. Взаимодействие α -галогенкетонів с гидразидами кислот и некоторые аспекты стереохимии продуктов реакции // Журн. орг. хим. — 1979. — Т. 15, вып.5. — С. 962—971.
4. Швайка О.П., Коротких Н.И., Червинский А.Ю. Реакции рециклизации. Рециклизации 3-ацилметил-2,4-тиазолидиндионов под действием нуклеофилов // Журн. орган. химии. — 1983. — Т.19, вып.8. — С. 1728—1739.
5. Швайка О.П., Коротких М.І., Артемов В.М. Епоксигетероциклические сполуки для полимерных материалов // Вісник АН УРСР. — 1985. — № 3. — С. 20—27.
6. Коротких Н.И. Реакции образования и строение гетерилоксиранов // Структура орган. соедин. и механизмы реакций. — К.: Наукова думка — 1986. — С. 157—176.
7. Швайка О.П., Коротких Н.И. Внутримолекулярное невалентное связывание эпоксидных и триазолонового циклов в глицидилтриазолонах // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1986. — № 8. — С. 53—56.
8. Коротких Н.И., Артемов В.Н., Швайка О.П. 1,4-Диглицидил-1,2,4-триазолон-5 — новые эпоксигетероциклические мономеры // Докл. АН СССР. — 1986. — Т.290, № 3. — С. 624—627.
9. Коротких Н.И. Реакции рециклизации малых циклов. IV. Синтез N-(2,3-эпитиопропил)азолонов из циклических тиаамидов и эпихлоргидрина // Журн. орг. хим. — 1989. — Т.25, вып.7. — С. 1533—1542.
10. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. Рециклизация оксиранового кольца в тирановое в азациклических системах // Докл. АН УССР. Сер.Б. — 1989. — № 2. — С.59—60.
11. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. Реакции рециклизации малых циклов. Синтез N-(2,3-эпитиопропил)азолонов из азолов // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 5. — С. 46—49.
12. Швайка О.П., Корженевская Н.Г., Коротких М.І. Структурні залежності кислотно-основних властивостей в 6 π -ізоелектронному рядові оксо- й тіоазациклических сполук // Укр. хім. журн. — 1990. — Т.56, № 12. — С.1292—1296.

13. Коротких Н.И., Асланов А.Ф., Швайка О.П. Реакции рециклизации малых циклов. VI. Синтез тирано-оксирановых мономеров ряда имидазола и 1,2,4-триазола // Журн. орг. хим. — 1990. — Т.27, вып.8. — С.1761—1769.
14. Коротких Н.И., Асланов А.Ф., Швайка О.П. Реакции рециклизации. Синтез 3-(2,3-эпителипропил)бензтиазол-2-она из 2-(аллилтио)бензтиазола // Химия гетероцикл. соед. — 1990. — № 6. — С. 855—856.
15. Коротких Н.И., Швайка О.П., Асланов А.Ф. Реакции рециклизации малых циклов. VIII. Синтез 5-замещенных 2-оксазалидонов из 2,4-тиазолидиндиона и оксиранов // Химия гетероцикл. соед. — 1991. — № 8. — С. 1137—1140.
16. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. Реакции рециклизации. Новый подход к синтезу азациклических производных тиетанов и селенетанов // Докл. АН УССР. — 1991. — № 4. — С.112—115.
17. Коротких Н.И. Реакции образования гетероциклических производных тиранов // Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. — К.: Наукова думка. — 1992. — С. 25—44.
18. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. Гетероароматические карбены // Химия гетероцикл. соед. — 1992. — № 9. — С. 1155—1170.
19. Асланов А.Ф., Коротких Н.И., Швайка О.П. Синтез N-глицидилазанииевых солей // Докл. АН Украины. Сер. Б. — 1992. — № 4. — С. 92—95.
20. Коротких Н.И., Лосев Г.А., Липницкий В.Ф., Соколова А.С., Калистратов В.В., Швайка О.П. Синтез и противоопухолевая активность эпоксигетероциклов. I. Глицидильные производные триазолонов и имидазолонов // Хим.-фарм. журн. — 1993. — № 1. — С. 51—54.
21. Коротких Н.И., Швайка О.П. Реакции рециклизации. 30. Взаимодействие 3-ацетонил-2,4-тиазолидиндиона с нуклеофилами // Химия гетероцикл. соед. — 1993. — № 3. — С. 412—414.
22. Коротких Н.И., Раенко Г.Ф., Асланов А.Ф., Швайка О.П. Реакции рециклизации. 31. Синтез 2-метил-2-галогенметилбензимидазо[2,1-b]тиазолидиниевых солей и их превращения в N-(2-метил-2,3-эпителипропил)бензимидазол-2-оны // Химия гетероцикл. соед. — 1994. — № 5. — С. 706—710.
23. Коротких Н.И., Раенко Г.Ф., Швайка О.П. Гетероциклизация 2-аллилтио-бензимидазолов в производные бензимидазо[2,1-b]-1,3-тиазинонов // Химия гетероцикл. соед. — 1995. — № 3. — С. 410—415.
24. Коротких Н.И., Асланов А.Ф., Раенко Г.Ф. Реакции рециклизации. 32. Синтез 3-(2,3-эпителипропил)бензимидазол-2-онов из 3-галогенбензимидазо-[2,1-b]-1,3-тиазанииевых солей // Журн. орг. хим. — 1996. — Т.31, вып. 5. — С. 779—782.
25. Коротких Н.И., Раенко Г.Ф., Асланов А.Ф. Гетероциклизации 2-аллилтио-бензимидазолов под действием брома // Журн. орг. хим. — 1996. — Т.32, вып.4. — С. 632—640.
26. Коротких Н.И., Коротких В.Н. Исследование путей получения 1,4-диглицидилтетразолона. Новый синтез триглицидилизоцианурата // Химия гетероцикл. соед. — 1996. — №1. — С. 55—58.
27. Коротких Н.И., Швайка О.П. Синтез и свойства глицидильных производных имидазолов, бензимидазолов и бисбензимидазолов // Журн. орг. хим. — 1996. — Т.32, №7. — С. 1076—1083.

28. Асланов А.Ф., Коротких Н.И., Швайка О.П. Синтез 1,3-диглицидилимидазолиевых солей // Химия гетероцикл. соед. — 1996. — №8. — С. 1062—1066.
29. Коротких Н.И., Пехтерева Т.М., Суйков С.М., Смирнов Ю.И. Синтез и строение глицидильных производных конденсированных и двухъядерных триазолонов // Журн. орг. хим. — 1997. — Т. 33, вып. 10. — С. 1514—1521.
30. А.с. 765267 СССР, СО7D 405/14. 1,4-Диглицидил-1,2,4-триазолтионы-5 в качестве мономеров для эпоксидных смол и композиций / В.Н.Артемов, О.П.Швайка, А.Н.Сорокина, Н.И.Коротких, Л.Б.Канская // Заявл. 07.07.78; Опубл. 23.09.80, Бюл. № 35.
31. А.с. 807623 СССР, СО8L 63/06. Эпоксидная композиция / В.Н.Артемов, Л.Б.Канская, О.П.Швайка, Н.И.Коротких // Заявл. 07.03.78; Зарегистр. 20.10.80.
32. А.с. 938550 СССР, СО7D 233/14. 1,3-Диглицидил-4,5-дифенилимидазолинон-2 как мономер для высокопрочных и терлостойких эпоксиполимеров с люминесцентными свойствами / Н.И.Коротких, В.Н.Артемов, Л.Б.Канская, О.П.Швайка // Заявл. 24.12.80; Зарегистр. 23.02.82.
33. А.с. 938551 СССР, СО7D 233/70. 1,3-Диглицидил-4(5)-фенилимидазолинон-2 как мономер для получения высокопрочных и терлостойких эпоксиполимеров / Н.И.Коротких, В.Н.Артемов, Л.Б.Канская, О.П.Швайка // Заявл. 24.12.80; Зарегистр. 23.02.82.
34. А.с. 988815 СССР, СО7D 253/06. Способ получения производных Δ^6 -тетрагидро-1,2,4-триазинона-3 / Н.И.Коротких, О.П.Швайка, В.Н.Артемов // Заявл. 25.02.81; Опубл. 15.01.83, Бюл. № 2.
35. А.с. 1002290 СССР, СО7D 249/12. 1,4-Диглицидил-1,2,4-триазолоны-5 в качестве мономеров для высокопрочных и терлостойких эпоксиполимеров / В.Н.Артемов, О.П.Швайка, Л.Б.Канская, Н.И.Коротких. // Заявл. 7.07.78; Опубл. 7.03.83, Бюл. №9.
36. А.с. 1098229 СССР, СО7D 249/12. Способ получения 1,4-диглицидил-3-метил-1,2,4-триазолона-5 / В.Н.Артемов, Ю.А.Васильев, А.И.Коновкин, Н.И.Коротких, В.И.Кучерявенко, Б.А.Мурашов, Н.В.Носовская, О.П.Швайка // Заявл. 16.01.82; Зарегистр. 15.02.84.
37. А.с. 1114191 СССР, G03C 1/30. Способ дублирования желатиновых слоев галогенсеребряных кинофотоматериалов / Л.Б.Браинин, Р.З.Шакиров, З.З.Самерханова, О.П.Швайка, Н.И.Коротких, В.Н.Артемов, Л.Г.Федорина, С.К.Урманова, Ю.А.Васильев // Заявл. 17.06.82; Зарегистр. 15.05.84.
38. А.с. 1499895 СССР, СО7D 409/14. 1-(2,3-Эпоксипропил)-3-(2,3-эпителио-пропил)бензимидазолон-2 в качестве мономера для терлостойких клеевых составов / Н.И.Коротких, А.Ф.Асланов, О.П.Швайка, В.Н.Савченко, В.Ф.Строганов // Заявл. 23.12.87; Зарегистр. 08.04.89.
39. А.с. 1547277 СССР, СО7D 405/06. 1,3-Диглицидил-2,4-хиназолиндион, проявляющий противоопухолевую активность / Н.И.Коротких, Г.А.Лосев, В.А.Чернов, О.П.Швайка // Заявл. 01.07.88; Зарегистр. 01.11.89.
40. А.с. 1574599 СССР, СО7D 235/26. Способ получения 1-(2,3-эпителио-пропил)-3-(2,3-эпоксипропил)-бензимидазолон-2 / Н.И.Коротких, А.Ф.Асланов, О.П.Швайка // Заявл. 28.03.88; Зарегистр. 01.03.90.

41. А.с. 1574600 СССР, СО7D 235/26. Способ получения 1-(2,3-эпителиопронил)-3-(2,3-эпоксипропил)бензимидазолона-2/Н.И.Коротких, О.П.Швайка, А.Ф.Асланов // Заявл. 28.03.88; Зарегистр. 01.03.90.
42. А.с. 1626622 СССР, СО7D 235/26. Способ получения тиранозепоксиазациклических мономеров / А.Ф.Асланов, Н.И.Коротких, О.П.Швайка // Заявл. 24.07.89; Зарегистр. 08.10.90.
43. А.с. 1651525 СССР, СО7D 249/08. 1,3-диглицидил-3-этил-1,2,4-триазол-5-он, проявляющий противоопухолевую активность / Г.А.Лосев, Н.И.Коротких, В.А.Чернов, О.П.Швайка, С.А.Попов // Заявл. 30.10.89; Зарегистр. 22.01.91.
44. А.с. 1658606 СССР, СО7D 249/08. 1,1-Диглицидил-3,3-диэтилбис(1,2,4-триазол-5-он-4-ил)метан, проявляющий противоопухолевую активность и 3,3'-диэтилбис(1,2,4-триазол-5-он-4-ил)метан в качестве промежуточного продукта в синтезе 1,1-диглицидил-3,3-диэтилбис-(1,2,4-триазол-5-он-4-ил)метана/ Г.А.Лосев, Н.И.Коротких, В.А.Чернов, О.П.Швайка, С.А.Попов // Заявл. 30.10.89; Зарегистр. 22.02.91.
45. А.с. 1792945 СССР, D06M 15/55. Водоэмульсионная композиция для аппретирования волокнистых материалов / Н.И.Коротких, О.П.Швайка, З.Ю.Козинда, Н.Г.Алексеева, Г.И.Хазанов, В.Ф.Потепалов // Заявл. 29.12.89; Зарегистр. 08.10.92.
46. А.с. 1799936 СССР, D06M 15/55. Композиция для аппретирования волокнистых материалов / Н.И.Коротких, О.П.Швайка, З.Ю.Козинда, Н.Г.Алексеева, Г.И.Хазанов, В.Ф.Потепалов, И.С.Потоцкий, В.И.Кучерявенко, С.Ф.Садова, А.М.Капранов // Заявл. 29.12.89; Зарегистр. 09.10.92.
47. А.с. 1743158 СССР, СО7D 233/56. 1-Глицидилимидазолы в качестве отвердителей эпоксидных смол / Н.И. Коротких, А.В.Козлов, О.П.Швайка, Ю.С.Кочергин, Т.А.Кулик // Заявл. 4.09.90; Зарегистр. 22.02.92.
48. А.с. 1743159 СССР, СО7D 235/26. 1,3-Бис-(2,3-эпителиопронил)-бензимидазolon-2 в качестве модификатора эпоксиаминных композиций/ Н.И.Коротких, А.Ф.Асланов, О.П.Швайка, С.А.Попов, Ю.С.Кочергин, Т.А.Кулик // Заявл. 04.09.90; Зарегистр. 22.02.92.
49. А.с. 1743160 СССР, СО7D 235/28. 1,2-Бис-(1-глицидилбензимидазол-2-илтио)-этан в качестве соотвердителя эпоксидных смол и 1,2-бис(бензимидазол-2-ил-тио)этан как промежуточный продукт в синтезе 1,2-бис-(1-глицидилбензимидазол-2-ил-тио)этана / Н.И.Коротких, А.В.Козлов, О.П.Швайка, Ю.С.Кочергин, Т.А.Кулик // Заявл. 4.09.90; Зарегистр. 22.02.92.
50. А.с.1743169 СССР, СО7D 405/04. 1-Глицидил-2-металлтио-4,5-дифенилимидазол в качестве соотвердителя эпоксидных смол / Н.И.Коротких, А.В.Козлов, О.П.Швайка, Ю.С.Кочергин, Т.А.Кулик // Заявл. 4.09.90; Зарегистр. 22.02.92.
51. А.с. 1750385 СССР, G03C 1/30. Дубитель желатиновых слоев галогенсеребряных кинофотоматериалов / О.М.Сучкова, О.П.Швайка, Н.И.Коротких, В.В.Батосова, Н.В.Поспелова, Л.Ю.Дегтярева, А.П.Яворовский // Заявл. 22.02.90; Зарегистр. 22.03.92.
52. А.с. 1750386 СССР, G03C 1/30. Дубитель желатиновых слоев галогенсеребряных кинофотоматериалов / О.М.Сучкова, В.Р.Берников, О.П.Швайка, Н.И.Коротких, В.В.Батосова, Н.В.Поспелова, Л.Ю.Дегтярева, А.П.Яворовский // Заявл. 23.02.90; Зарегистр. 22.03.92.

53. А.с. 1774752 СССР, G03C 1/30. Дубитель желатиновых слоев галогенсенребранных кинофотоматериалов / О.М.Сучкова, О.П.Швайка, Н.И.Коротких, В.В.Батосова, Н.В.Поспелова, Л.Ю.Дегтярева, А.П.Яворовский // Заявл. 23.02.90; Зарегистр. 08.07.92.

54. А.с. 1822140 СССР, C07D 235/28. Способ получения бензимидазолхалькогенонов-2 / А.Ф. Асланов, Н.И.Коротких, О.П.Швайка // Заявл. 15.04.91; Зарегистр. 12.10.92.

55. Пат. 2021316 РФ, C08G59/40. Эпоксидная клеевая композиция / Н.И.Коротких, А.Ф.Асланов, А.В.Козлов, О.П.Швайка, Ю.С.Кочергин, Т.А.Кулик // Заявл. 07.02.92; Зарегистр. 15.10.94.

56. Пат. 2030388 РФ, C07C 69/50. Бис-(2-гидрокси-3-акрилоилоксипропил)-себацат в качестве модификатора/ Н.И.Коротких, Л.А.Подольская, С.А.Попов, О.П.Швайка // Заявл. 20.08.91; Зарегистр. 10.04.95.

57. Пат. 2032672 РФ, C07D 233/72. 1,3-Бис(2,3-диакрилоилоксипропил)-5,5-диметил-2,4-имидазолидиндион в качестве модификатора/ Н.И.Коротких, Л.А.Подольская, А.Ф.Асланов, С.А.Попов, О.П.Швайка // Заявл. 20.08.91; Зарегистр. 10.04.95.

58. Пат. 2032675 РФ, C07D 249/12. 1,4-Бис(2-гидрокси-3-акрилоилоксипропил)-3-метил-1,2,4-триазолон-5 в качестве модификатора/ Н.И.Коротких, Л.А.Подольская, А.С.Бурменко, Б.Г.Задонцев, В.В.Онищенко, С.А.Попов, О.П.Швайка // Заявл. 20.08.91; Зарегистр. 10.04.95.

59. Пат. 2032676 РФ, C07D 251/38. Изотиуриониоазины, проявляющие противоопухолевую активность / Г.А.Лосев, Н.И.Коротких, А.С.Соколова, О.П.Швайка // Заявл. 30.08.91; Зарегистр. 10.04.95.

60. Пат. 2032921 РФ, G03F 7/004. Фотополимеризующая композиция / Н.И.Коротких, Л.А.Подольская, В.С.Никифорова, С.А.Попов, О.П.Швайка // Заявл. 20.08.91; Зарегистр. 10.04.95.

61. Пат. 2032922 РФ, G03F 7/004. Фотополимеризующая композиция / Н.И.Коротких, Л.А.Подольская, В.С.Никифорова, С.А.Попов, О.П.Швайка // Заявл. 20.08.91; Зарегистр. 10.04.95.

62. Коротких Н.И., Колодин А.И. Рециклизации эпоксидов в гетерилтираны под действием циклических тиоамидов // Деп. ВИНТИ № 2692-В86, 15.04.86.

63. Коротких Н.И., Швайка О.П. Новые эпоксигетероциклические мономеры азольного и азинового рядов // Деп. ВИНТИ № 146-В88, 12.01.88.

64. Гетерилтираны - новые мономеры для получения терлостойких и термостойких полимеров / Н.И.Коротких, А.И.Колодин, В.Н.Артемов, О.П.Швайка // Тезисы докл. на I Всесоюзной конфер. по синтезу мономеров для термостойких полимерных материалов.- Тула.- 1984.- С.110.

Короткіх М.І. Азациклічні похідні малих циклів: синтез і властивості.- Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.03-органічна хімія. Інститут фізико-органічної хімії та вуглекімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, м. Донецьк, 1997 р.

Дисертація присвячена проблемам синтезу азациклічних похідних малих циклів (оксиранів, тіранів, тістанів, селенетанів). Розроблена загальна схема їх синтезу, яка ґрунтується на нуклеофільних реакціях рециклізації гетероциклічних сполук; на синтетичному рівні досліджений хімізм процесів. Знайдено перегрупування гліцидилтіоазолів у N-(2,3-епітіопропіл)азолони. Вперше розроблено: карбеновий синтез азолонових похідних тіранів, виходячи з азолів; синтез азолонових похідних тістанів, селенетанів та тіранів рециклізацією продуктів галогенциклізації аллілтіоазолів або N-аллілазолтіонів. Вперше синтезовані N-гліцидилазолієві та N-гліцидилазинієві солі, N-гліцидильні похідні азолів і поліазотних гетероциклічних систем, досліджені особливості їх будови. Результати роботи мають значення для розвитку синтезу гетероциклічних похідних малих циклів, а також знайшли застосування в текстильній промисловості та машинобудуванні.

Ключові слова: азациклічні похідні халькогеніранів і халькогенетанів, реакції рециклізації, карбени, азоли, азини.

Коротких Н.И. Азациклические производные малых циклов: синтез и свойства.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия. Институт физико-органической химии и углекимиим им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк, 1997 р.

Диссертация посвящена проблемам синтеза азациклических производных малых циклов (оксиранов, тиранов, тиеанов, селенетанов). Разработана общая схема их синтеза, которая основывается на нуклеофильных реакциях рециклизации гетероциклических соединений; на синтетическом уровне исследован их механизм. Найдена новая перегруппировка глицидилтиоазолов в N-(2,3-эпителипропил)азолони. Впервые разработаны: карбеновый синтез азолоновых производных тиранов из азолов, серы и эпихлоргидрина; синтез азолоновых производных тиеанов, селенетанов и тиранов рециклизацией продуктов галогенциклизации аллилтиоазолов или N-аллилазолтионив. Впервые синтезованы N-глицидилазолиевые та N-глицидилазиниевые соли, N-глицидильные производные ароматических азолов и полиазотистых систем, исследованы особенности их строения. Результаты работы имеют значение для развития синтеза гетероциклических соединений малых циклов, а также нашли применение в текстильной промышленности и машиностроении.

Ключевые слова: азациклические производные халькогеніранов и халькогенетанов, реакции рециклизации, карбени, азоли, азини.

Korotkikh N.I. Azacyclic derivatives of small rings: synthesis and properties.- Manuscript.

Thesis for a doctor's degree by speciality 02.00.03 - organic chemistry. L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry Ukrainian Academy of Sciences, Donetsk, 1997.

The dissertation is devoted to synthesis of azacyclic derivatives of small rings (oxiranes, thiiranes, thietanes and selenetanes). The general scheme of synthesis based on nucleophilic ring transformations of heterocyclic compounds was developed, their mechanism was studied in a synthetic way. The following reactions were found: novel rearrangement of glycidylthioazoles into N-(2,3-epithopropyl)azolones, carbene synthesis of azolone derivatives of thiiranes from azoles, sulphur and epichlorohydrin, synthesis of azolone derivatives of thiiranes, thiethanes and selenetanes via the ring transformations of halogenocyclization products obtained from allylthioazoles and N-allylazolthiones. N-Glycidylazolium and N-glycidylazinium salts, N-glycidyl derivatives of aromatic azoles and other polynitrogen heterocyclic systems were synthesized for the first time, the features of their structure were studied. The results of the work are significant for development of heterocyclic derivatives of small rings synthesis and they are also used in textile industry and mechanical engineering.

Key words: azacyclic derivatives of chalcogeniranes, chalcogenetanes, ring transformations, carbenes, azoles, azines,.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АП — азациклічні похідні;

АПХ — азациклічні похідні халькогеновмісних малих циклів;

ЕХГ — епіхлоргідрин;

КД — спосіб одержання гліцидильних похідних, що включає конденсацію функційної сполуки з ЕХГ і наступне дегідрохлорування під дією лугів;

НВ — невалентна взаємодія;

ПП — протипухлинний (препарат);

р.р. — реакції рециклізації;

ЯЕО — ядерний ефект Оверхаузера;

Сh — радикал хлоргідрину (2-гідрокси-3-хлорпропілу);

DAVCO — 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октан;

G — радикал гліцидилу (2,3-епоксипропілу).

Інші скорочення відносяться до загальноновживаних.

Тираж 120 экз. Заказ № 124.

Изготовлено «Вега -Принт»

ул. Университетская 48, гост. «Дружба» к.114,

т. 37-35-36 ; 55-12-94.

434321

AB 38.735