

Тернопільський національний педагогічний університет  
імені Володимира Гнатюка

*На правах рукопису*

**ЯЦЮК ВІТАЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ**



УДК 547.32+547.556.7

**ДЕДІАЗОНЮВАННЯ АРОМАТИЧНИХ БІСДІАЗОНІЄВИХ СОЛЕЙ В  
УМОВАХ РЕАКЦІЙ ЗАНДМЕЙЄРА ТА АНІОНАРИЛЮВАННЯ**

02.00.03 – *органічна хімія*

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник -  
доктор хімічних наук,  
професор Гришук Б.Д.

*Ідентичність всіх примірників дисертації  
ЗАСВІДЧУЮ:  
Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради*



/Будішевська О.Г./

Тернопіль – 2016

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП .....</b>	<b>4</b>
<b>РОЗДІЛ 1. РЕАКЦІЇ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЮ З НУКЛЕОФІЛАМИ. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....</b>	<b>9</b>
1.1. Синтетичне використання та механізми реакції Зандмейєра- Гаттермана .....	9
1.2. Каталітичні і некаталітичні реакції діазонієвих солей з ненасиченими сполуками у присутності нуклеофілів .....	17
<b>РОЗДІЛ 2. ДЕДІАЗОНІЮВАННЯ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ БІСДІАЗОНІЮ У ПРИСУТНОСТІ НУКЛЕОФІЛІВ РІЗНОЇ СИЛИ.....</b>	<b>25</b>
2.1. Взаємодія тетрафлуороборатів 4,4'-дифеніл(3,3'-дихлоро)(метан, сульфон)бісдіазонію з нуклеофілами в умовах реакції Зандмейєра.....	25
2.2. Дедіазоніювання солей феніленбісдіазонію в присутності нуклеофілів .....	38
<b>РОЗДІЛ 3. БІСДІАЗОНІЄВІ СОЛІ ЯК АРИЛЮЮЧІ РЕАГЕНТИ В РЕАКЦІЯХ АНІОНАРИЛЮВАННЯ МОНОНЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК.....</b>	<b>47</b>
3.1. Дедіазоніювання дифенілбісдіазонієвих солей в умовах галогено- і тиоціанатоарилювання функціоналізованих акрилатів .....	47
3.2. Аніонарилювання похідних акрилової та метакрилової кислот тетрафлуороборатами феніленбісдіазонію.....	54
3.3. Солі бісдіазонію на основі заміщених <i>m</i> -фенілендіамінів в реакціях хлоро-, бромо-, та тиоціанатоарилювання амідів та нітрилів акрилової та метакрилової кислот .....	64
<b>РОЗДІЛ 4. НАПРЯМКИ СИНТЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ АНІОНАРИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК БІСДІАЗОНІЄВИМИ СОЛЯМИ .....</b>	<b>72</b>
4.1 Синтез азидів, N,N-діетилдитіокарбаматів та O- етилдитіокарбонатів на основі продуктів бромарилювання .....	72
4.2. Синтез похідних 2-амінотіазол-4(5 <i>H</i> )-ону циклізацією бістіоціанатоамідів.....	77

<b>РОЗДІЛ 5. ОКРЕМІ АСПЕКТИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК.....</b>	<b>84</b>
5.1. Використання продуктів реакцій Зандмейєра та аніонарилювання як модифікаторів епоксидних нанокompозитів .....	84
5.2. Протимікробна активність 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)біс(2-хлоро(бромо,тіоціанато)-(2-метил)пропанамідів)] .....	97
5.3. Протибактеріальна та протигрибкова активність 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-)тіоціанатофеніл)пропанамідів та 3,3'-(1,4(1,3)-фенілен)біс[2-хлоро(бромо)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)] .....	99
5.4. Протибактеріальна та протигрибкова активність 3-[3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойних кислот та 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанамідів .....	103
<b>РОЗДІЛ 6. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....</b>	<b>109</b>
6.1. Експериментальна частина до розділу 2.1.....	109
6.2. Експериментальна частина до розділу 2.2.....	113
6.3. Експериментальна частина до розділу 3.1.....	117
6.4. Експериментальна частина до розділу 3.2.....	127
6.5. Експериментальна частина до розділу 3.3.....	130
6.6. Експериментальна частина до розділу 4.1.....	1332
6.7. Експериментальна частина до розділу 4.2.....	1364
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>138</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>140</b>
<b>ДОДАТКИ .....</b>	<b>159</b>

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** На сьогоднішній день в реакціях Зандмейера та аніонарилювання систематично досліджені солі діазонію на основі ароматичних моноамінів із залученням широкого кола мононенасичених сполук, що дозволило реалізувати одностадійний синтез важкодоступних поліфункціональних похідних аренів та алкенів – галогенідів, тіоціанатів, ізотіоціанатів, N,N-діетилдитіокарбаматів, O-алкілдитіокарбонатів, які характеризуються високою протимікробною активністю та іншими практично корисними властивостями.

З метою розширення синтетичних можливостей реакцій Зандмейера та аніонарилювання представляє значний теоретичний та практичний інтерес дослідження бісдіазонієвих солей на основі ароматичних діамінів бензидинового та феніленового ряду, дані щодо яких в літературі відсутні або представлені епізодично.

Очікувалось, що використання арилюючих реагентів на основі ароматичних діамінів зробить доступними нові функціоналізовані ариени та алкени, які представляють інтерес як білдинг-блоки для тонкого органічного синтезу, біоактивні субстанції та модифікатори нанокompatитних полімерів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Робота виконувалася в рамках держбюджетних фундаментальних проектів кафедри хімії та методики її навчання Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка, що входили у координаційні плани Міністерства освіти і науки України: 103-Б «Біологічно активні речовини на основі продуктів аніонарилювання похідних  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот» (№ держреєстрації 0108U000533), 112-Б «Синтез, гетероциклізації та біологічна активність продуктів аніонарилювання амідів та нітрилів ненасичених кислот» (№ держреєстрації 0111U001322), 123-Б «Синтез фото- та біоактивних арил(гетарил)алкілгалогенідів і тіоціанатів» (№ держреєстрації 0114U003080).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є встановлення закономірностей дедіазоніювання ароматичних бісдіазонієвих солей на основі діамінів бензидинового та феніленового ряду в умовах реакцій Зандмейєра та аніонарилювання.

Для досягнення мети роботи передбачалось вирішити наступні завдання:

- Дослідити дедіазоніювання тетрафлуороборатів 4'-дифеніл(метан, сульфон)бісдіазонію, 1,4-(1,3-)феніленбісдіазонію, 5-карбоксифенілен- та 4-метилфенілен-1,3-бісдіазонію в присутності нуклеофілів різної сили – хлорид-, бромід-, тіоціанат- і N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів та знайти оптимальні умови процесу заміщення діазогрупи.
- З'ясувати умови ефективного використання бісдіазонієвих солей на основі похідних бензидину та фенілендіамінів в реакціях галогено- і тіоціанатоарилювання мононенасичених сполук.
- Виявити вплив будови діазосолей, ненасичених сполук та природи нуклеофілів на процес дедіазоніювання в каталітичних і некаталітичних умовах.
- Розробити підходи до хемо- та регіоселективного синтезу продуктів аніонарилювання за участю однієї та двох діазогруп арилюючих реагентів.
- Знайти оптимальні умови циклізації продуктів тіоціанатоарилювання амідів акрилової і метакрилової кислот – біс[3-арил-(2-метил)2-тіоціанатопропанамідів] та розробити методики синтезу похідних 2-амінотіазол-4(5H)-ону з двома тіазольними фрагментами.
- Провести випробування синтезованих продуктів реакцій Зандмейєра та аніонарилювання як модифікаторів епоксидних покриттів та основ для створення протимікробних препаратів.

*Об'єкт дослідження* – дедіазоніювання ароматичних солей бісдіазонію в присутності нуклеофілів та ненасичених сполук.

*Предмет дослідження* – продукти нуклеофільного заміщення діазогрупи та аніонарилювання мононенасичених сполук на основі ароматичних бісдіазонієвих солей.

*Методи дослідження* – органічний синтез, елементний аналіз, тонкошарова (ТШХ) хроматографія, спектральні методи (ІЧ, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOESY, COSY, HSQC, HMBC, хроматомас-спектроскопія), квантово-хімічні розрахунки, віртуальний та експериментальний біологічний скринінг.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

Вперше досліджені реакції дедіазоніювання ароматичних бісдіазонієвих солей на основі діамінів бензидинового і феніленового ряду в умовах реакцій Зандмейєра та аніонарилювання і з'ясовано основні закономірності їх перебігу.

Комплексним ЯМР аналізом доведено, що у випадку використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 4-метилфенілен-1,3-бісдіазонію аніонарилювання і реакція Зандмейєра одночасно реалізуються за участю діазогруп, які знаходяться в *пара*- і *орто*-положеннях відповідно.

Встановлено що продукти тіоціанатоарилування амідів  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот циклізуються з утворенням біс(2-амінотіазол-4(5*H*)-онів) та їх ацетильних похідних.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено зручні препаративні методики одностадійного синтезу функціоналізованих похідних аренів, продуктів аніонарилювання мононенасичених сполук та гетероциклів на їх основі з використанням як арилюючих реагентів солей бісдіазонію. Встановлено, що деякі продукти реакції Зандмейєра та аніонарилювання є ефективними модифікаторами нанокompatитних захисних покриттів. Такі покриття забезпечують підвищення стійкості до гідроабразивного впливу та корозійної тривкості деталей дейвудних комплексів та середньогабаритних суден, що експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ при динамічних навантаженнях. Серед синтезованих сполук виявлено речовини з високою бактерицидною

активністю та проведена кореляцію їх структури із ступенем прояву протимікробних властивостей.

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літературних даних, проведення експериментальних досліджень, інтерпретація спектральних даних та висновки щодо будови синтезованих сполук, формулювання основних положень та висновків роботи зроблені особисто дисертантом. Постановка завдань дослідження та обговорення результатів проведені разом із науковим керівником д.х.н., проф. Гришуком Б.Д. та к.х.н., доц. Барановським В.С. Комплексний кореляційний аналіз виконаний у відділі хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (д.х.н., проф. Броварець В. С., н.с. Василенко О.М.). Дослідження протимікробної активності проводилися спільно з кафедрою мікробіології, вірусології та імунології Тернопільського державного медичного університету ім. І. Я. Горбачевського (д.м.н., проф. Климнюк С.І., к.м.н., доц. Покришко О.В.), використання синтезованих речовин як модифікаторів до епоксидних композитів проводилося спільно із кафедрою суднових енергетичних установок та кафедрою технічної механіки, інженерної та комп'ютерної графіки Херсонської державної морської академії (д.т.н., проф. Букетов А.В.).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи були представлені на XI конференції молодих вчених та студентів-хіміків Південного регіону України (м. Одеса, 2008 р.), XXII і XXIII Українських конференціях з органічної хімії (м. Ужгород, 2010 р., м. Чернівці, 2013 р.), V та VI Всеукраїнських конференціях «Домбровські хімічні читання» (м. Ніжин, 2012, м. Чернівці, 2015), VI International Conference «Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles» (м. Харків, 2012), Національній науково-технічній конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми синтезу і створення нових біологічно активних сполук та фармацевтичних препаратів» (м. Львів, 2013), II Міжнародній науково-практичній конференції «Координаційні сполуки: синтез і властивості» (м. Ніжин, 2013), I і II

міжнародних заочних науково-практичних конференціях «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії» (м. Ніжин, 2014, 2015).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 30 наукових праць, з яких 3 статті у наукових фахових виданнях України, з яких 1 – у виданні, яке включено до міжнародних наукометричних баз та 5 статей у наукових періодичних виданнях інших держав, 6 статей в інших виданнях, 9 тез доповідей на наукових українських та міжнародних конференціях, одержано 7 патентів України на корисну модель.

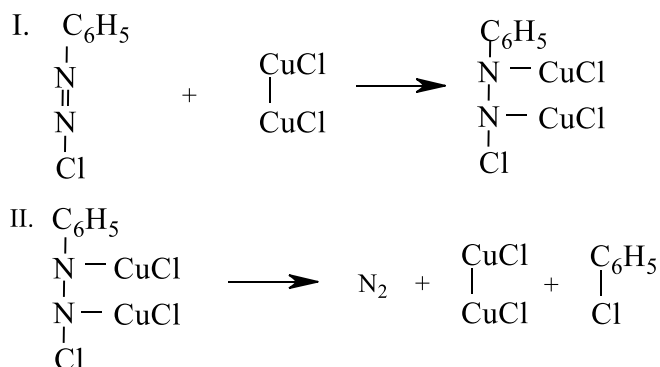
**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 157 найменувань і додатків. Загальний обсяг дисертації 158 сторінок, містить 21 рисунок та 23 таблиці.



**РОЗДІЛ 1.**  
**РЕАКЦІЇ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЇ З НУКЛЕОФІЛАМИ.**  
**ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПРОБЛЕМИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

**1.1 Синтетичне використання та механізми реакції Зандмейєра-Гаттермана**

В 1884 році Трагоут Зандмейєр, досліджуючи взаємодію хлориду фенілдіазонію з купрум (I) ацетиленідом з метою одержання фенілацетилену, ідентифікував в реакційній суміші хлоробензен, забруднений домішками азосполук [1]. Подальшими дослідженнями ним було показано [2], що обмін діазогрупи на атом галогену (хлору, бром) або ціаногрупу відбувається в присутності каталізатора – солей купруму (I). Процес, за Зандмейєром, відбувається за схемою [2]:



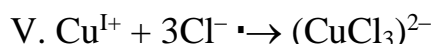
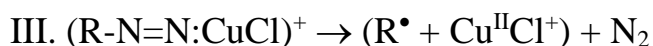
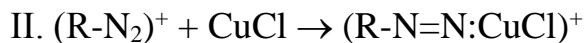
В 1890 році Людвіг Гаттерман, намагаючись одержати дифеніл шляхом взаємодії між собою хлоридів фенілдіазонію в присутності порошку цинку, заліза і міді, встановив, що у випадку використання порошку міді в результаті реакції утворюється не дифеніл, а хлоробензен [3]. Подальшими дослідженнями Гаттерманом зі співробітниками було показано, що таким чином можна провести заміну діазогрупи на атоми хлору, бром, а також ціано- та тіоціанато-групи.

Відкриті Зандмейєром і Гаттерманом реакції виявились цінними синтетичними методами для введення різних замісників у ароматичне ядро шляхом заміни діазогрупи на відповідні функціональні групи. В подальших

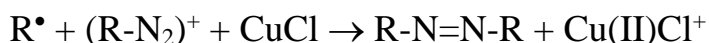
роботах [4-7] були розкриті умови проходження реакції, фактори, які впливають на збільшення виходу цільових продуктів, роль каталізатора, запропоновано різні підходи до висвітлення механізму цієї реакції.

Так, зокрема, Годгсоном зі співробітниками [8, 9] показано, що ефективними каталізаторами реакції Зандмейера, залежно від будови солі діазонію можуть бути не тільки купрум (I) хлорид, але й купрум (II) хлорид, хлориди феруму та кобальту. Поясненням цьому може слугувати той факт, що ефективними каталізаторами як реакції аніонарилювання, так і реакції Зандмейера є метали змінної валентності, для яких окисно-відновний потенціал є близьким до редокс-потенціалу  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  [10]. Зростанню виходу арилгалогенідів сприяє також одночасна дія солей купруму (II) та аскорбінової кислоти або катіона  $\text{Sn}^{2+}$  [11].

Пфаль відзначав [12], що утворення хлоробензену в реакції Зандмейера відбувається з утворенням проміжних арильних радикалів,



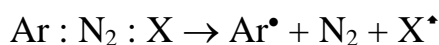
Радикальний механізм підтверджувався утворенням побічних продуктів реакції – азосполук і діарилів:



Прийнято вважати, що перенос електрона може здійснюватись і внутрішньосферно через утворення проміжних комплексних сполук.

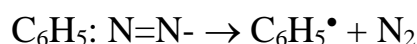
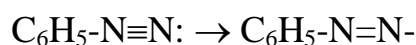
Заміна діазогрупи на ціанід-аніон проходить аналогічно реакції Зандмейера і супроводжується утворенням значної кількості побічних продуктів: 1) азосполук і діарилів; 2) діазотатів; 3) діазоціанідів; 4) діазоамінів; 5) фенолів [13].

Авторами роботи [14] зазначається, що розклад солей арилдіазонію відбувається з утворенням арильних радикалів і є характерним для діазоацетатів та діазогідратів,

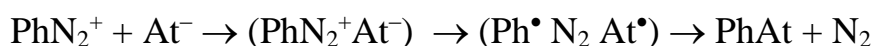


де  $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}, \text{OH}$ ,

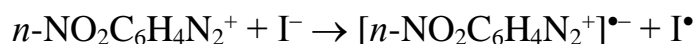
а за певних умов і для тетрафлуороборатів арилдіазонію. При взаємодії останніх з носіями вільних пар електронів, такими як  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , аміносполуками, вони здатні перегруповуватися у діазотати, розклад яких відбувається гомолітично з відщепленням арильних радикалів:



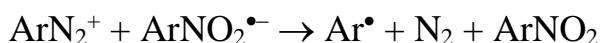
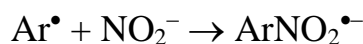
Автори роботи [15], досліджуючи взаємодію ароматичних солей діазонію з ізотопами  $\text{I}^-$  та  $\text{At}^-$  показали, що реакція проходить за схемою:



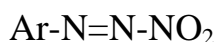
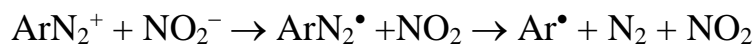
В наведених вище роботах утворення продуктів реакції Зандмейера відбувається в каталітичних умовах за радикальним механізмом. Однак в роботі [16] зазначається, що взаємодія тетрафлуороборатів арилдіазонію з калій йодидом проходить за йон-радикальним механізмом:



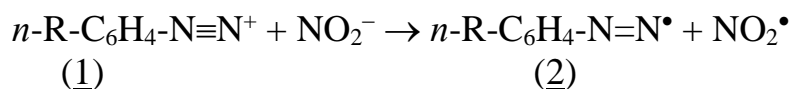
Взаємодія солей діазонію з нітрит-йоном за відсутності каталізатора відбувається згідно схеми [17]:



Дещо відмінна схема механізму наведена в роботі [18], хоча автори допускають реалізацію реакції і за таким маршрутом:



проте вони також вважають, що одним із інтермедіатів цієї реакції є йон-радикал  $\text{ArNO}_2^{\bullet-}$ . Йон-радикальний механізм обґрунтовується ними на основі аналізу побічних продуктів реакції.

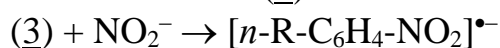


(1)

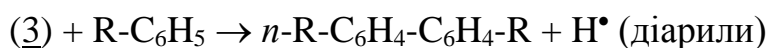
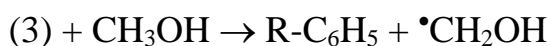
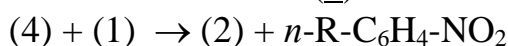
(2)



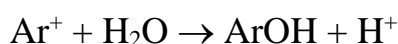
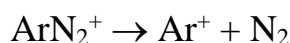
(3)



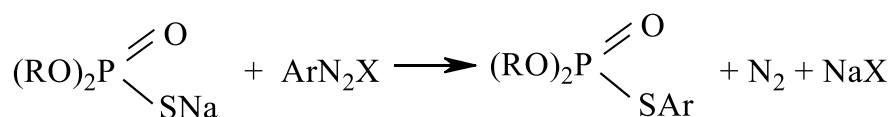
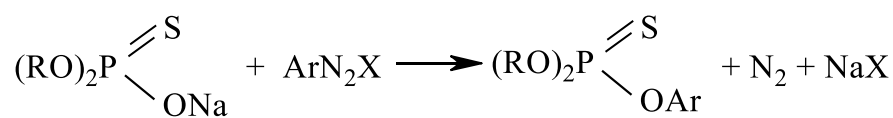
(4)



Механізм розкладу солей діазонію визначається багатьма факторами. Чи не найважливішим з них є природа нуклеофілу. Так, автори [19], досліджуючи кінетику розкладу сульфатів арилдіазонію, фіксували утворення проміжних арил-катионів. Для утворення фенолів ними запропонована наступна схема реакції:



Каталітичний розклад солей арилдіазонію в присутності сильних O- і S-нуклеофілів дає змогу одержувати змішані естери дитіофосфатних кислот [20, 21]:



До аналогічного результату веде і реакція за участю дитіофосфатних кислот. Автори [22] вважають, що в цьому випадку реакція відбувається через утворення проміжних O,O-діалкіл-S-арилдіазонійдитіофосфатів, які в присутності солей купруму зазнають гомолітичного розкладу:



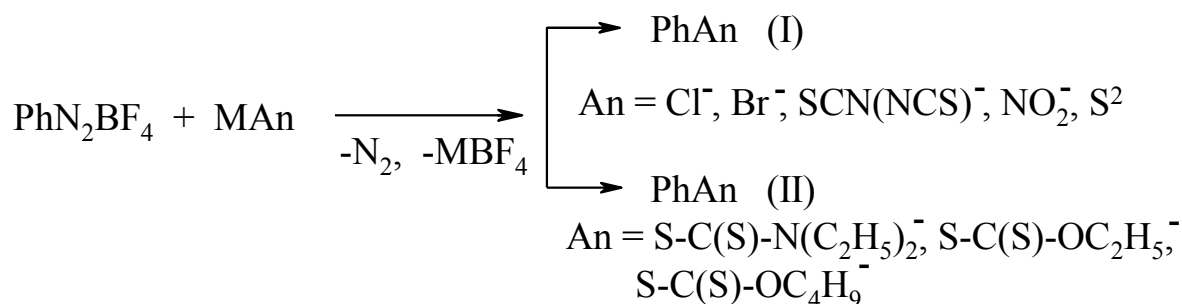
Алкілксантогенати з хлоридами арилдіазонію також утворюють проміжні діазосполуки, які розкладаються в каталітичних умовах до відповідних О-алкіл-S-арилдитіокарбонатів [23]:



Взаємодія солей діазонію з солями тіосульфокислот дозволяє одержати арилові естери тіосульфокислот. В даному випадку проміжні діазосполуки були виділені в індивідуальному стані [24].

Також показано, що тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з натрій N-хлорофеніл- та N-хлоро-(4-метилфеніл)сульфамідами (хлорамінами Б і Т) з утворенням N-арил-N-хлорарилсульфамідів. Дана реакція задовільно проходить і в некаталітичних умовах, що зумовлене достатньо високою нуклеофільністю N-хлорарилсульфамід-аніонів [25].

В роботі [26] систематично досліджено дедіазоніювання тетрафлуороборату фенілдіазонію у присутності хлоридів, бромідів, роданідів, нітритів, сульфідів, О-алкілдитіокарбонатів та N,N-діетилдитіокарбаматів у водно-ацетоновому (1:1) або ацетоновому середовищах, що відбувається з елімінуванням азоту діазогрупи і утворенням похідних бензену – Ph<sub>n</sub>X і Ph<sub>n</sub>Y за схемою:



Відповідні нуклеофіли вводилися в реакційне середовище у вигляді солей лужних металів або амонію. Також у всіх випадках сіль діазонію вводили останнім компонентом, так як введення як останнього компоненту солей тіоціанатної, О-етилксантогенатної та N,N-діетилдитіокарбаматної кислот приводить до неконтрольованого перебігу реакцій.

Таблиця 1.1

## Умови одержання і виходи похідних бензену PhAn [26]

$C_6H_5N_2BF_4$ , моль	$Cu(CH_3COO)_2$ , моль	Аніоноідний реагент, 0.15 моль	Середовище	Вихід, % (PhAn)
0.1	0.01	NaCl	ацетон:вода (1:1)	8.3
0.1	–	NaCl	ацетон:вода (1:1)	0
0.1	0.01	KBr	ацетон:вода (1:1)	11
0.1	–	KBr	ацетон:вода (1:1)	0
0.1	0.01	$NaNO_2$	ацетон:вода (1:1)	30
0.1	–	$NaNO_2$	ацетон:вода (1:1)	16
0.2	0.01	$Na_2S$	ацетон:вода (1:1)	19
0.2	–	$Na_2S$	ацетон:вода (1:1)	10
0.1	0.01	KSCN	ацетон	49
0.1	–	KSCN	ацетон	11
0.1	0.1	KSCN	ацетон	80
0.1	0.01	KSCN	ацетон	41*
0.1	0.01	$NH_4SCN$	ацетон:вода (1:1)	45
0.1	–	$NH_4SCN$	ацетон:вода (1:1)	12
0.1	0.01	$NaSC(S)N-Et_2$	ацетон:вода (1:1)	69
0.1	–	$NaSC(S)N-Et_2$	ацетон:вода (1:1)	67
0.1	0.01	$NaSC(S)O-Et$	ацетон:вода (1:1)	77
0.1	–	$NaSC(S)O-Et$	ацетон:вода (1:1)	78
0.1	0.01	$NaSC(S)O-i-Bu$	ацетон:вода (1:1)	66
0.1	–	$NaSC(S)O-i-Bu$	ацетон:вода (1:1)	62

\* – роданід калію вводили останнім

Таблиця 1.2

Умови одержання і виходи похідних бензену PhX (I) або PhY (II)<sup>a</sup> [26]

	Реагент, 0.15 моль	Продукт реакції (вихід, %)		Реагент, 0.15 моль	Продукт реакції (вихід, %)
1.	NaCl	PhCl (8.3)	12.	KSCN	PhSCN (79.8)
2.	NaCl	PhCl (0)	13.	KSCN	PhSCN (41.3) <sup>б</sup>
3.	KBr	PhBr (11.2)	14.	NH <sub>4</sub> SCN	PhSCN (44.8)
4.	KBr	PhBr (0)	15.	NH <sub>4</sub> SCN	PhSCN (11.8)
5.	NaNO <sub>2</sub>	PhNO <sub>2</sub> (29.6)	16.	NaSC(S)NEt <sub>2</sub>	PhSC(S)NEt <sub>2</sub> (68.3)
6.	NaNO <sub>2</sub>	PhNO <sub>2</sub> (15.6)	17.	NaSC(S)NEt <sub>2</sub>	PhSC(S)NEt <sub>2</sub> (66.5)
7.	Na <sub>2</sub> S	Ph <sub>2</sub> S (18.5)	18.	NaSC(S)OEt	PhSC(S)OEt (76.2)
8.	Na <sub>2</sub> S	Ph <sub>2</sub> S (9.7)	19.	NaSC(S)OEt	PhSC(S)OEt (78.4)
9.	KI	PhI (64.5)	20.	NaSC(S)O- Bu- <i>i</i>	PhSC(S)OBu- <i>i</i> (65.7)
10.	KSCN	PhSCN (48.9)	21.	NaSC(S)O- Bu- <i>i</i>	PhSC(S)OBu- <i>i</i> (62.4)
11.	KSCN	PhSCN (10.8)			

Примітка: а) - кількість  $[PhN_2]^+BF_4^-$  в п. 7,8 – 0.2 моль, у інших – 0.1 моль;  $Cu(OAc)_2$  в п. 2,4,6,8,9,11,15,17,19,21 – відсутній; в п. 12 – 0.1 моль, у інших – 0.01 моль; розчинник в п. 10-13 – ацетон, у інших – водний ацетон (1:1).

б) – роданід калію вводили останнім.

Показано, що перша група реакцій проходить у присутності каталізатора — солей купруму (I) або феруму (II) (табл. 1.1), а друга ж група реакцій відбувається однаково як за наявності, так і відсутності каталізатора (табл. 1.2).

Аналіз одержаних даних показує, що у випадку слабких нуклеофілів (наприклад йонів  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) за відсутності каталізатора утворення хлоро- чи бромобензену практично не відбувається. У присутності ж роданід-аніону відбувається утворення суміші тіоціанато- і ізотіоціанатобензенів як в

каталітичних, так і некаталітичних умовах. У каталітичних умовах вихід суміші тіоціанато(ізоітоціанато)бензену приблизно в чотири рази більший, ніж за відсутності каталізатора. Реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію у присутності тіоціанатної, сульфідної і нітритної груп можуть проходити і без участі каталізатора, але виходи тіоціанато(ізотіоціанато, нітро)бензенів і дифенілсульфіду в цьому випадку знижуються в 2-4 рази, порівняно з каталітичними умовами. Також встановлено, що якщо співвідношення сіль діазонію : каталізатор складає 1:0.5-1, то при збереженні інших умов виходи хлоро[бромо, тіоціанато(ізотіоціанато), нітро]бензенів і дифенілсульфіду зростають до 70-80%.

У присутності таких сильних нуклеофілів як N,N-діетилдитіокарбаматної та O-алкілдитіокарбонатної груп утворення N,N-діетилдитіокарбамато- і (O-алкіл)дитіокарбонатобензенів проходить при низьких температурах практично однаково як у присутності, так і за відсутності каталізатора.

Таким чином, зі збільшенням нуклеофільності аніону, що вводиться, необхідність в каталізаторі зменшується, знижується температура проходження реакції, зростає її хеміо- і регіоселективність та вихід похідних бензену — ArX (ArY).

Одержані в роботі [26] результати дозволили зробити припущення, що реакції тетрафлуороборатів арилдіазонію в присутності інших сильних нуклеофілів, співставимих за силою з раніше використаними, такими як N,N-діетилдитіокарбаматна, O-алкілдитіокарбонатна та O,O-діалкілдитіофосфатна групи, повинні проходити однаково як у присутності, так і за відсутності каталізатора.

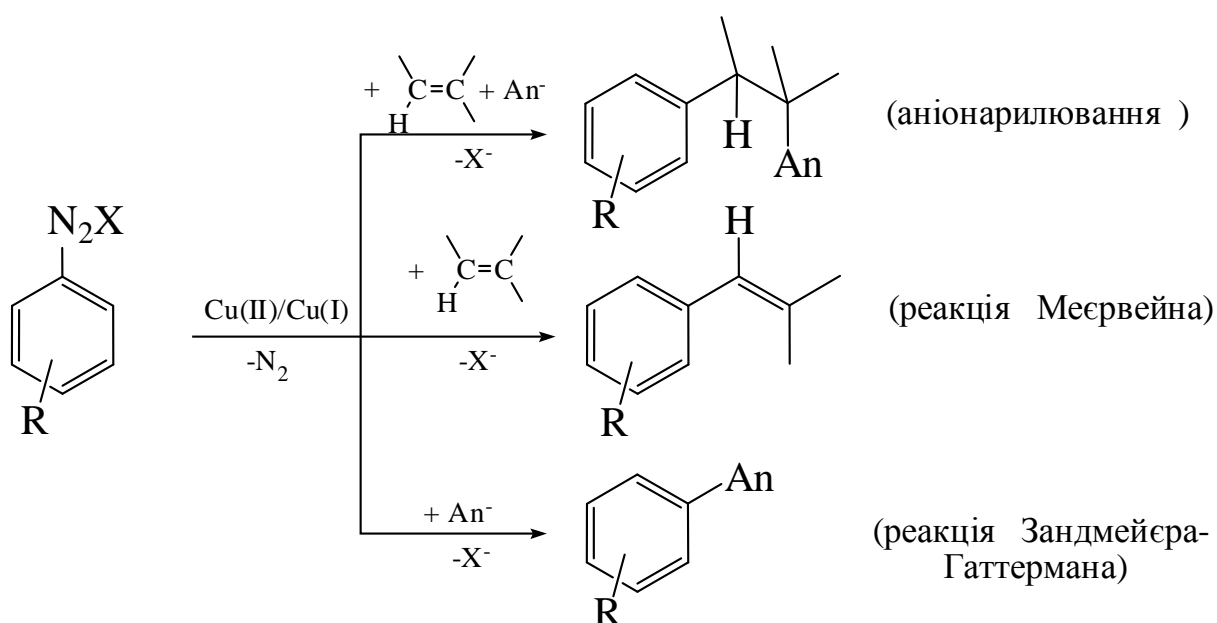
Систематизація даних досліджень різних нуклеофільних реагентів в реакціях дедіазоніювання ароматичних солей діазонію дозволила стверджувати, що реакція Гаттермана-Зандмейєра є частковим випадком більш загальної реакції ароматичних солей діазонію з солями неорганічних і органічних кислот [26].



Таким чином, в літературі ми знаходимо дані про можливість заміни діазогрупи на різні функціональні групи. Показано, що така заміна відбувається в основному в каталітичних умовах. Тому систематичні дослідження каталітичної і некаталітичної взаємодії ароматичних солей бідіазонію на основі діамінів з різними нуклеофілами, зокрема солями органічних кислот, дозволять значно розширити межі синтетичного використання відомої реакції Зандмейєра [27-29].

## 1.2. Каталітичні і некаталітичні реакції діазонієвих солей з ненасиченими сполуками у присутності нуклеофілів

Серед реакцій діазосполук вагоме місце займає відкрита понад 75 років тому каталітична взаємодія ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками, відома як реакція Меєрвейна [30], суть якої полягає у взаємодії хлоридів арилдіазонію з ненасиченими сполуками, в умовах редокс-каталізу солями купруму. Реакція супроводжується виділенням азоту діазогрупи та приєднанням арильного радикалу і галогену до подвійного карбон-карбонового зв'язку ненасиченого субстрату. Поряд з таким напрямком інколи реалізується реакція арилювання, а основним конкуруючим процесом є нуклеофільне заміщення діазогрупи за Зандмейєром [31, 32].



Досить тривалий час вважалося, що в реакцію Меєрвейна вступають лише хлориди та броміди арилдіазонію, а інші солі – сульфати, нітрати, тетрафлуороборати, ацетати – не взаємодіють з ненасиченими сполуками. Даний факт пояснювався тим, що в реакції використовувалися кислі діазонієві солі, а також солі двовалентного купруму, хоча каталізатором розкладу арилдіазонієвих солей є солі купруму (I). Нітрати та сульфати купруму (II) досить важко відновлюються в кислому середовищі, чим ускладнюється розпад солі діазонію і генерування арильних радикалів.

Лише 40 років тому назад М. І. Ганушаком, Б. Д. Грищуком, та А. В. Домбровським [33-35] були знайдені умови за яких сульфати, нітрати та тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеофілів з утворенням продуктів приєднання до кратного зв'язку арильного фрагменту та аніона – адуктів аніонарилювання. Показано, що при використанні як аніоноідного реагенту хлориду натрію, реакція Меєрвейна стає частковим випадком більш загальної реакції аніонарилювання [36].

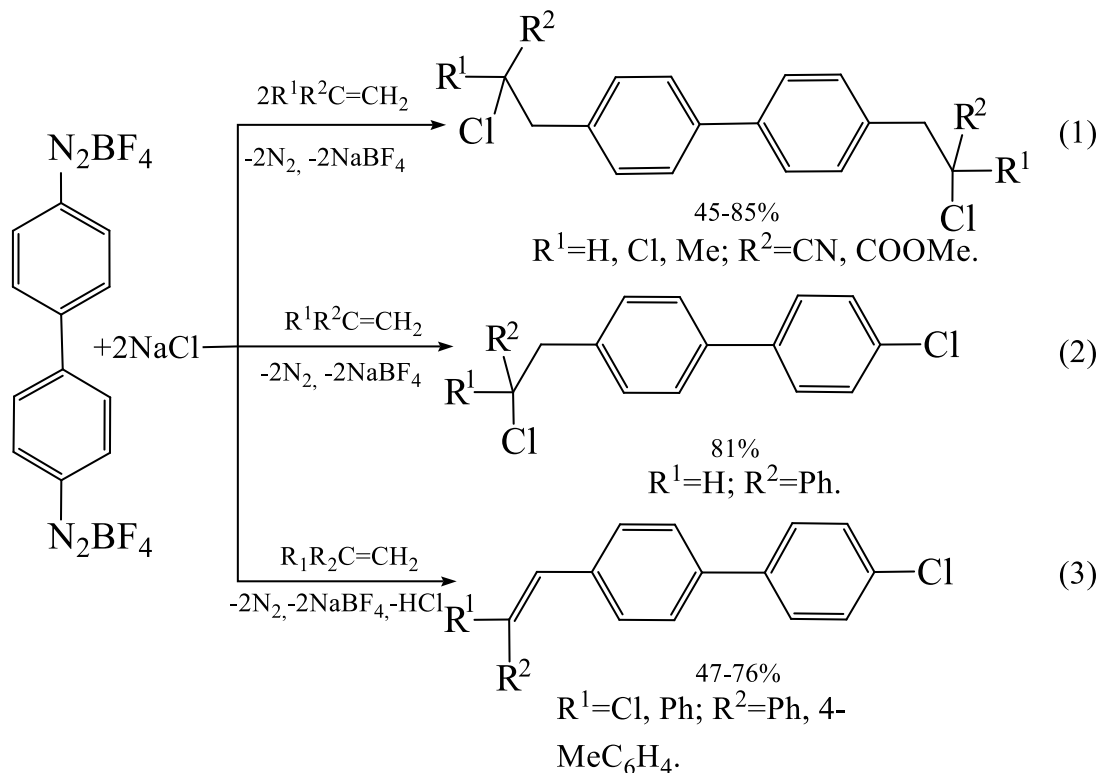
Розширення препаративних можливостей реакції аніонарилювання можливе за кількома напрямками, а саме дослідженням нових ненасичених субстратів, аніоноідних реагентів та діазосполук [37-41]. Важливим в даному аспекті є використання як арилюючих реагентів солей бісдіазонію, які містять в структурі молекул дві високореакційноздатні діазогрупи [42].

В роботі [43] в реакції аніонарилювання вперше вивчені тетрафлуороборати бісдіазотованих бензидину та його аналогів – 4,4'-діамінодифенілметану, 4,4'-діамінодифенілоксиду та 4,4'-діамінодифенілсульфіду з мононенасиченими сполуками типу  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$  з однаковими або різними замісниками біля одного з атомів карбону.

Встановлено, що тетрафлуороборат 4,4'-дифенілбісдіазонію реагує з вивченими мононенасиченими сполуками, залежно від природи замісників  $\text{R}^1$  і  $\text{R}^2$ , з утворенням продуктів трьох типів:

1. Продукти хлорарилування за двома діазогрупами;

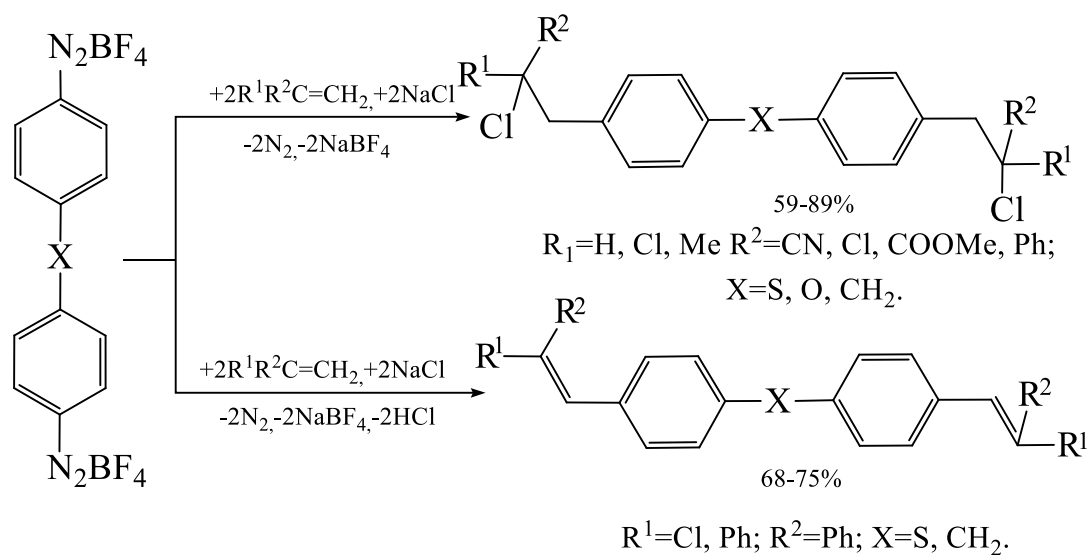
2. Продукти хлорарилювання за однією діазогрупою з заміщенням другої хлором;
3. Продукти арилювання за однією діазогрупою з заміщенням другої хлором.



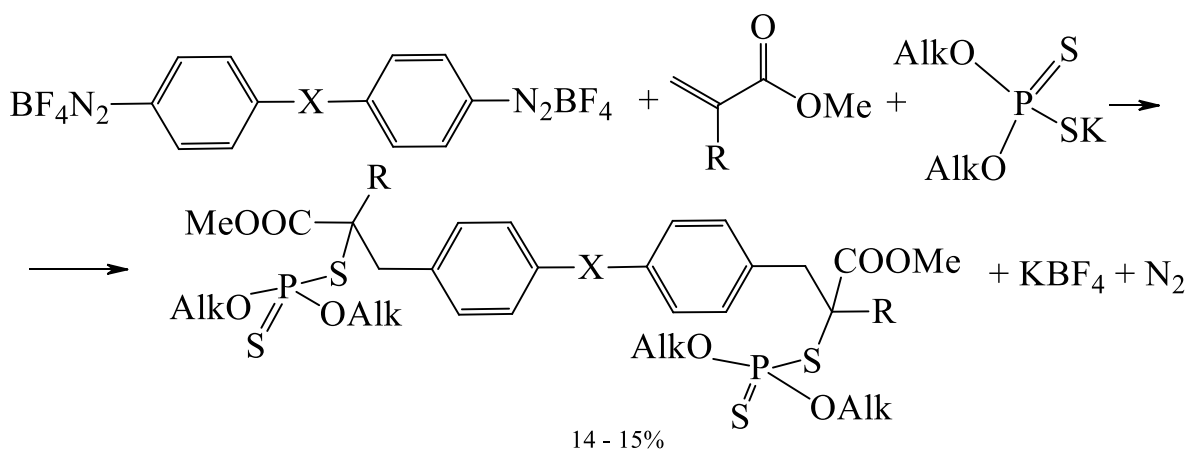
Продукти реакцій (2) і (3) утворюються у випадку стирену та його похідних. Реакції відбуваються у водно-ацетоновому середовищі в присутності каталізаторів купрум (II) хлориду або ферум (II) хлориду, а також купрум ацетату, гідроксикарбонату або тетрафлуороборату. Використання зазначених каталізаторів дає співставимі виходи продуктів реакції. Слід відзначити, що виходи продуктів хлорарилювання або арилювання олефінів при використанні тетрафлуороборату дифенілбїсдіазонію вищі, ніж у випадку хлоридів.

Похідні бензидину, що містять між ядрами місткові атоми S, O і групу  $CH_2$  – тетрафлуороборати 4,4'-бїс[діазонїдифенїлсульфїду(оксиду, метану)] взаємодїють з цими ж алкенами з утворенням продуктів хлорарилювання або арилювання за участю двох діазогруп незалежно [44]. В усіх випадках,

залежно від використаних бісдіазотованих діамінів, у невеликих кількостях ~10% виділені продукти реакції Зандмейєра типу Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl (X= -, S, O, CH<sub>2</sub>).



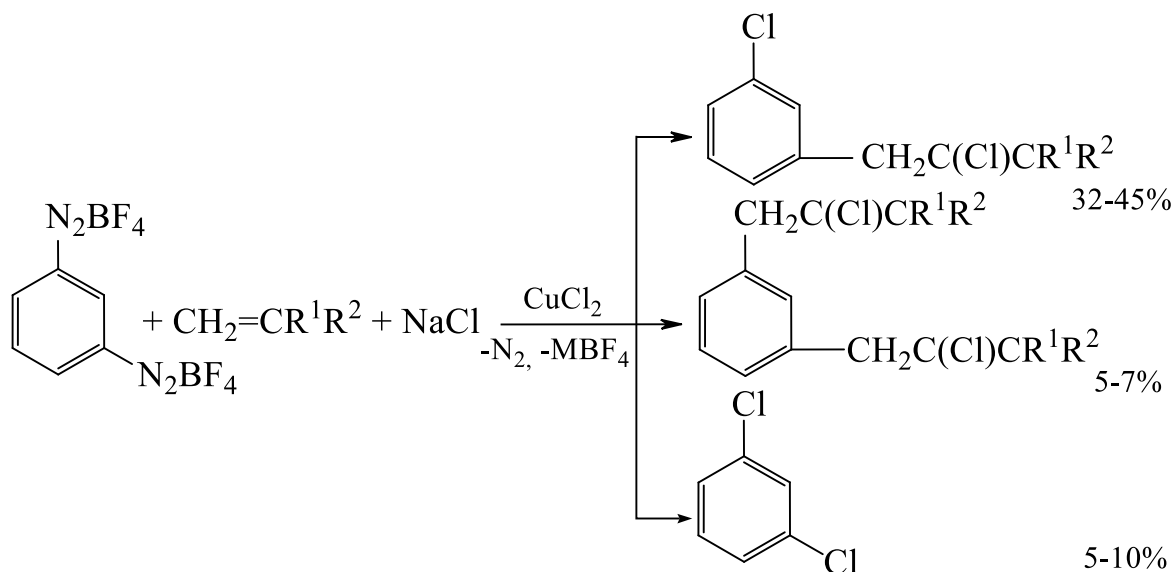
Тетрафлуороборати бісдіазонію на основі бензидину та 4,4'-діамінодифенілоксиду взаємодіють з естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності калій О,О-діалкілдитіофосфатів, купрум (II) ацетату і мідного порошку з утворенням 4,4'-біс-[2-(О,О-діалкілдитіофосфато)-2-метоксикарбонілетил(пропіл)]дифенілів та 4,4'-біс-[2-(О,О-діалкілдитіофосфато)-2-метоксикарбонілетил(пропіл)]дифенілоксидів [45].



X = -, O; R = H, Me; Alk = Pr, Pr<sup>i</sup>.

Наступним діаміном, вивченим у реакції аніонарилювання був *m*-фенілендіамін [46]. Встановлено, що тетрафлуороборат *m*-феніленбісдіазонію реагує з акрилонітрилом, стиреном, естерами акрилової та метакрилової кислот в ацетоні в присутності натрій хлориду і каталізатора CuCl<sub>2</sub> з

утворенням продуктів хлорарилування за однією та двома діазогрупами, або ж продуктів заміщення обох діазогруп хлором.



Даними прикладами обмежується застосування ароматичних солей діазонію на основі діамінів в реакціях аніонарилювання, тому подальші дослідження в плані введення у взаємодію нових бісдіазонієвих солей, ненасичених сполук та нуклеофілів є досить актуальними.

В останні роки було проведено ряд досліджень стосовно введення в реакції аніонарилювання біненасичених сполук, та ненасичених сполук з кількома реакційними центрами, результатом яких стала розробка методів регіоселективної модифікації даних субстратів з утворенням моно- та бісаніонарильованих похідних [47-58].

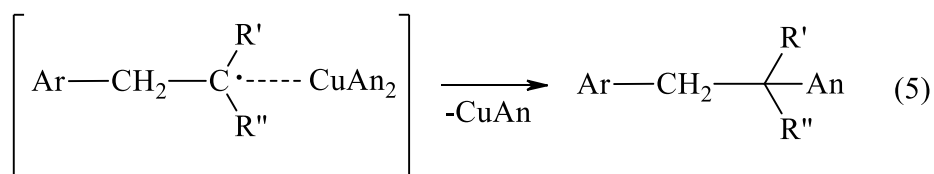
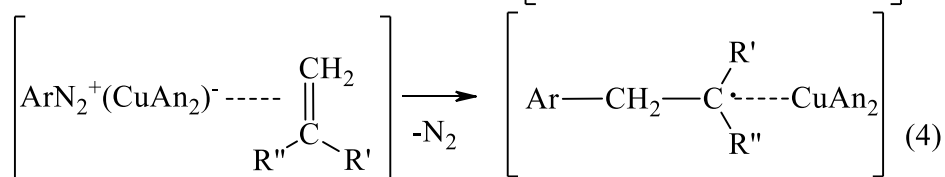
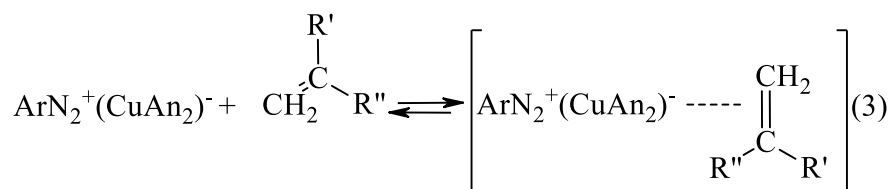
Окрім цього, синтез сполук подібної структури можна проводити використовуючи як арилюючі реагенти солі арилбісдіазонію. Ці арилюючі реагенти, завдяки наявності двох діазогруп, можуть в умовах реакцій дедіазоніювання взаємодіяти з ненасиченими субстратами, утворюючи продукти аніонарилювання, арилювання або заміщення діазогрупи на аніон-нуклеофіл, причому маршрут за яким відбувається перетворення окремо взятої діазогрупи може кардинально відрізнитися. Даний висновок підтверджується результатами робіт [59-64].

Важливою передумовою введення солей арилбісдіазонію в реакції з ненасиченими сполуками є дослідження дедіазоніювання даних арилюючих

реагентів в присутності неорганічних і органічних нуклеофілів різної сили, що дозволяє передбачити можливі маршрути реакцій та підібрати умови досягнення їх максимальної хемо- та регіоселективності [65, 66].

Систематизація одержаних експериментальних даних дозволила запропонувати ймовірні схеми механізмів реакцій ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеофілів у каталітичних та некаталітичних умовах [39-41, 67].

В умовах купрокаталітичної взаємодії на першій стадії тетрафлуороборати арилдіазонію взаємодіють з аніоноідними реагентами з утворенням солі аніонарилдіазонію. В умовах реакції Cu (II) відновлюється до Cu (I). Утворена на стадії (2) сіль Cu (I) утворює із сіллю аніонарилдіазонію подвійну сіль, в якій діазогрупа координується з комплексним аніоном  $[\text{Cu}(\text{An})]_2^-$ . Далі подвійна сіль утворює з ненасиченими сполуками потрійний реакційний комплекс (стадія 3), у якому діазогрупа і алкен з'єднані з йоном купруму відповідно до його координаційного числа.



Утворення комплексів перехідних металів, у т.ч. купруму і феруму, з солями арилдіазонію описане в літературі [68-72]. Дані комплекси є відносно стійкими у водних, водно-органічних і органічних розчинниках на холоді і при кімнатній температурі, проте починають розкладатися при додаванні до

них ненасичених сполук. Також відомо, що солі Cu (I) утворюють  $\pi$ -комплекси з дієновими і мононенасиченими сполуками в органічних, водно-органічних і водних середовищах. Останнє покладено в основу промислового хемосорбційого розділення вуглеводнів [73].

Ознакою початку реакції є виділення азоту, що розпочинається лише після введення в реакцію ненасиченої сполуки. За рахунок переносу електрона від Cu (I) до діазоній-катиону в комплексі (A) відбувається виділення азоту діазогрупи з утворенням радикалу  $Ar^{\bullet}$  і Cu (II). Встановлено, що за поляризуючої дії йона купруму катіон арилдіазонію відновлюється до радикалу  $Ar^{\bullet}$  за одноелектронним механізмом [74].

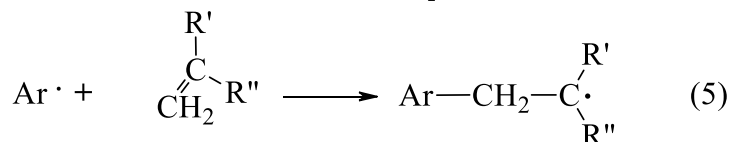
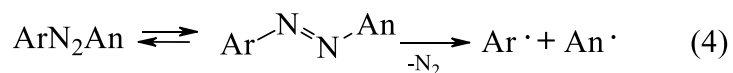
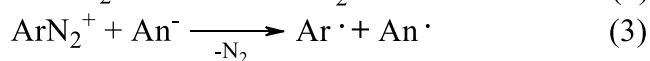
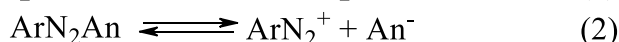


Далі без виходу в об'єм середовища, радикал  $Ar^{\bullet}$  утворює з ненасиченою сполукою арилкільний радикал. Утворення таких радикалів зафіксоване методом ЕПР за допомогою спінових пасток [75, 76]. Радикал, що утворився, при взаємодії з  $Cu(An)_2$  в результаті переносу аніон-радикалу дає продукти аніонарилювання [77, 78]. У випадку застосування як каталізатора солей феруму (II) реакція, очевидно, також відбувається за вище приведеною схемою, в якій має місце перехід  $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$  [38].

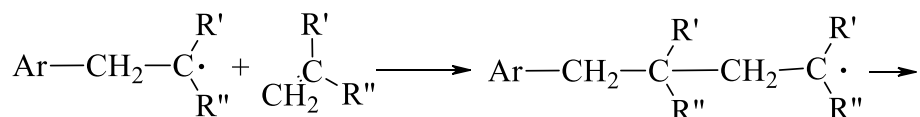
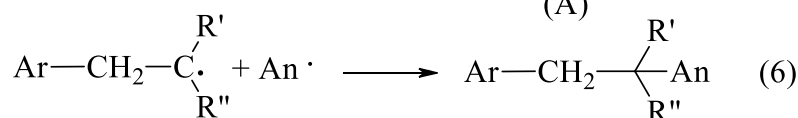
Показано, що аніонарилювання ненасичених сполук є прикладом хімічних коливальних реакцій з газовиділенням [37, 38]. Період такого коливання визначається переходом Cu (I) через стадію Cu (II) і знову в Cu (I), або  $Fe (II) \rightarrow Fe (III) \rightarrow Fe (II)$  [79-81].

Схему ймовірного механізму некаталізованої взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності сильних нуклеофілів можна представити таким чином [34, 38].

В розчинниках, які не викликають дисоціації на стадії (1) проходить обмінна реакція між аніоном солі діазонію і зовнішнім аніоном. У воді або водно-ацетоновому середовищі сіль діазонію дисоціює за схемою (2).



(A)



У присутності таких сильних нуклеофілів, як родан-, N,N-діалкілдитіокарбонатних, алкілксантогенатних, O,O-діалкілдитіофосфатних груп проходить одноелектронний перехід від них на катіон арилдіазонію з утворенням арильного радикалу (реакція 3). В нейтральному або лужному середовищі сіль діазонію переходить в азосполуку, яка далі розщеплюється з виділенням азоту і утворенням вільних радикалів (реакція 4) [34, 82].

Далі арильні радикали, що утворилися, взаємодіють з ненасиченими сполуками з утворенням жирноароматичних (арилалкільних) радикалів (реакція 5) які зафіксовані методом ЕПР. В подальшому напрямку реакції визначається стабільністю цього радикалу. Якщо радикал (A) достатньо стабільний, то проходить процес аніонарилювання ненасичених сполук (реакція 6). Якщо він недостатньо стабільний, то відбуваються реакції (7,8), які приводять до утворення функціалізованих похідних типу ArAn і смолоподібних полімерних речовин, будову яких складно встановити. Утворення похідних бензену типу ArAn є побічним процесом в реакції аніонарилювання алкенів, який стає основним за відсутності останніх.



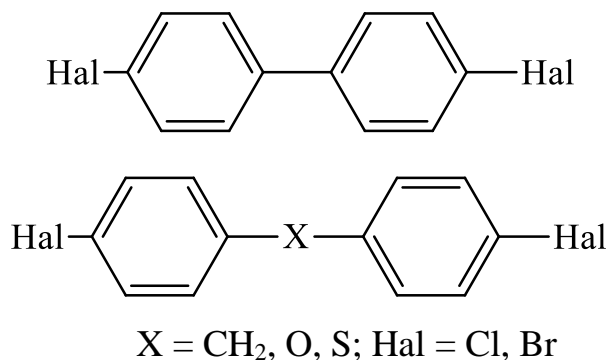
## РОЗДІЛ 2.

### ДЕДІАЗОНІЮВАННЯ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ БІСДІАЗОНІЮ У ПРИСУТНОСТІ НУКЛЕОФІЛІВ РІЗНОЇ СИЛИ

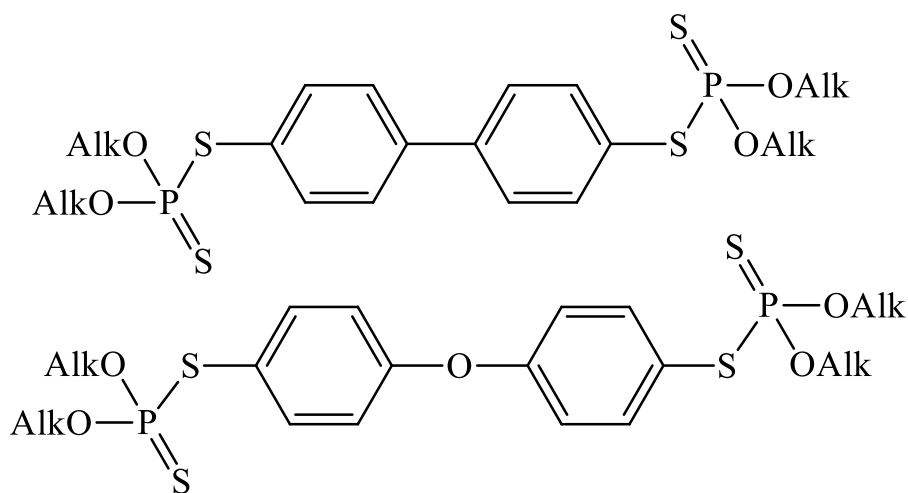
#### 2.1. Взаємодія тетрафлуороборатів 4,4'-дифеніл(3,3'-дихлоро)(метан, сульфон)бісдіазонію з нуклеофілами в умовах реакції Зандмейєра

Важливою передумовою використання солей бісдіазонію в реакціях з ненасиченими сполуками є дослідження взаємодії цих реагентів з неорганічними і органічними нуклеофілами, що дозволяє передбачити можливі маршрути реакцій та визначити умови досягнення їх максимальної регіоселективності.

Хлориди бісдіазонію на основі бензидину та його аналогів (діамінодифенілметану, діамінодифенілоксиду, діамінодифенілсульфіду) детально досліджені в умовах реакції Меєрвейна, паралельно також були одержані відповідні арилгалогеніди – продукти реакції нуклеофільного заміщення діазогрупи на атоми хлору або бром [43, 59].

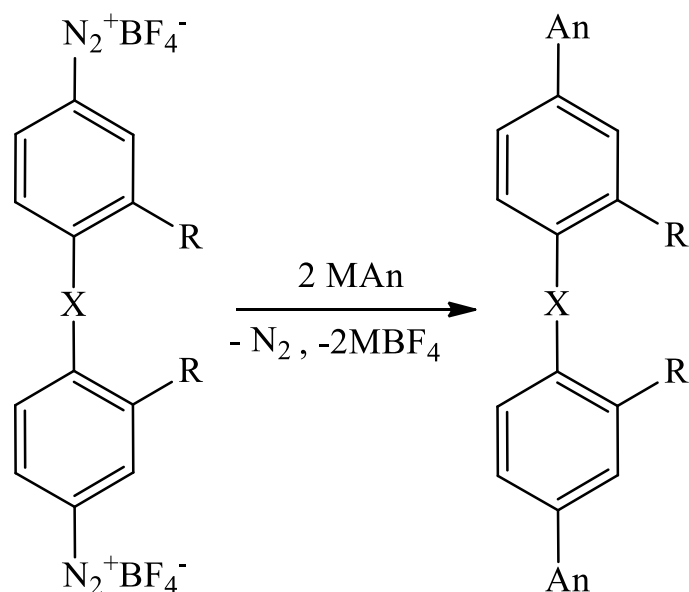


Дані щодо введення в реакцію аніонарилювання бісдіазонієвих солей у присутності інших нуклеофільних реагентів у літературі практично відсутні [43, 44]. Повідомляється лише, що діалкілдитіофосфатоарилування метилакрилату та метилметакрилату 4,4'-бісдіазонійдіарилтетрафлуороборатами в присутності калієвих солей дитіофосфатної кислоти проходить переважно з утворенням продуктів аніонарилювання за участю двох діазогруп, а як побічні продукти одержані 4,4'-біс(О,О-діалкілдитіофосфато)дифеніли [45].



Alk = Pr, *i*-Pr

З метою систематичного вивчення бісдіазонієвих солей в реакції Зандмейера нами досліджено каталітичне і некаталітичне дедіазоніювання 4,4'-дифеніл(метан, сульфон)бісдіазоній та 3,3'-дихлоро-4,4'-дифенілметанбісдіазоній тетрафлуороборатів у присутності хлорид-, бромід-, роданід- та N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів [83-85].



**1a-г - 4a-г**

**1-4:** X= -, R= H (**1**); X=CH<sub>2</sub>, R= H (**2**); X= SO<sub>2</sub>, R= H (**3**); X=CH<sub>2</sub>, R= Cl (**4**);  
An = Cl (**a**); Br (**б**); SCN (**в**); SC(S)NEt<sub>2</sub> (**г**); M = Na, K

Реакції проводили у водно-ацетоновому (1:2) середовищі, як каталізатор використовували купрум (II) тетрафлуороборат Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

Співвідношення кількостей солі діазонію : аніоноідного реагенту : каталізатора – 1:2:0,1, що відповідає стехіометричному співвідношенню з врахуванням наявності в діазонієвому компоненті двох діазогруп. Солі бідіазонію в реакційне середовище вводили останніми і фіксували мінімальну температуру виділення азоту, яку підтримували до повного завершення процесу.

Температурний режим реакцій і виходи цільових продуктів представлені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Умови дедіазоніювання 4,4'-дифенілбідіазоній тетрафлуороборату у присутності нуклеофілів

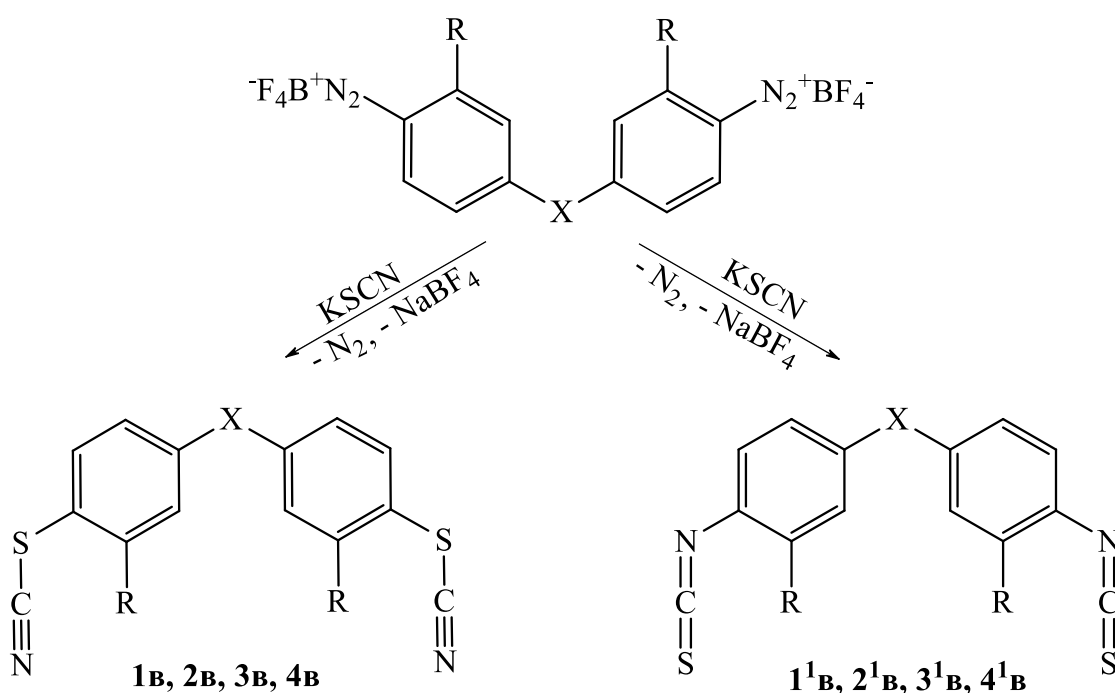
Аніоноідний реагент	Каталітичні умови	Оптимальна температура реакції	Вихід продукту, %
KCl	–	20°C	44
	+	10°C	65
KBr	–	15°C	50
	+	5°C	67
KSCN	–	0°C	75
	+	–10°C	85
NaSC(S)NEt <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	–	–20°C	88
	+	–25°C	79

Виходи, фізико-хімічні константи і дані елементного аналізу синтезованих речовин подані в табл. 2.2.

Фізико-хімічні константи і дані елементного аналізу  
4,4'-дихлоро(бромо, тіоціанато, N,N-діетилдитіокарбамато)дифенілів **1а-г – 4 а-г**

Сполука	Т. пл., °C	X	R	Вихід, %	Знайдено, %			Обчислено, %			Формула
					S	N	Cl (Br)	S	N	Cl(Br)	
<b>1а</b>	148-149	–	H	65	–	–	31.93	–	–	31.78	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1б</b>	160-161	–	H	67	–	–	51.40	–	–	51.22	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>
<b>1в</b>	97-98	–	H	85	23.99	10.52	–	23.90	10.44	–	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<b>1г</b>	201-202	–	H	88	28.71	6.12	–	28.58	6.24	–	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
<b>2а</b>	55-56	CH <sub>2</sub>	H	63	–	–	30.04	–	–	29.90	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>2б</b>	89-90	CH <sub>2</sub>	H	62	–	–	49.11	–	–	49.02	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>
<b>2в</b>	65-66	CH <sub>2</sub>	H	81	22.79	10.06	–	22.71	9.92	–	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<b>2г</b>	205-206	CH <sub>2</sub>	H	86	27.55	6.17	–	27.72	6.05	–	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
<b>3в</b>	151-152	SO <sub>2</sub>	H	68	11.79	–	24.59	11.70	–	24.69	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
<b>3б</b>	175-176	SO <sub>2</sub>	H	70	8.61	–	42.31	8.53	–	42.49	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
<b>3в</b>	119-120	SO <sub>2</sub>	H	88	29.05	8.36	–	28.94	8.43	–	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
<b>3г</b>	237-238	SO <sub>2</sub>	H	95	31.34	5.58	–	31.26	5.46	–	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
<b>4а</b>	128-129	CH <sub>2</sub>	Cl	72	–	–	46.51	–	–	46.34	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>
<b>4б</b>	145-147	CH <sub>2</sub>	Cl	65	–	–	58.60	–	–	58.42	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>4в</b>	107-108	CH <sub>2</sub>	Cl	90	18.20	7.79	20.08	18.26	7.97	20.19	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<b>4г</b>	219-220	CH <sub>2</sub>	Cl	91	24.20	5.22	13.49	24.12	5.27	13.34	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>

Відомо, що роданід-аніон є амбідентним нуклеофілом і здатний утворювати хімічні зв'язки, як за участю атома сульфуру (тіоціанати), так і атома нітрогену (ізоціанати) [86]. Не є винятком і реакція Гаттермана-Зандмейєра, що за умов дедіазоніювання ароматичних солей діазонію в присутності роданідів призводить до одержання суміші тіо- та ізоціанатоаренів [26, 37, 38]. Тому нами передбачено два можливі маршрути реакцій, які відбуваються з утворенням 4,4'- дитіоціанатодифенілів (**1в**, **2в**, **3в**, **4в**) та 4,4'- діізоціанатодифенілів (**1<sup>1в</sup>**, **2<sup>1в</sup>**, **3<sup>1в</sup>**, **4<sup>1в</sup>**), які є ізомерами:



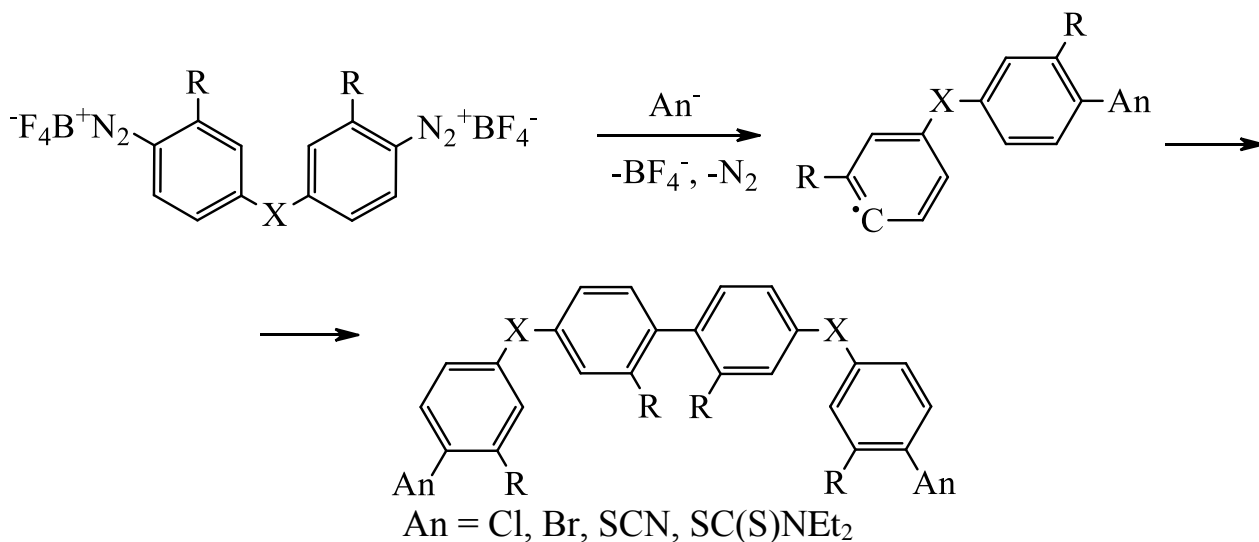
Для з'ясування структури сполук (**1в**, **2в**, **3в**, **4в**) нами проведене ІЧ спектроскопічне дослідження. Як видно з рис. 2.1, ІЧ спектр містить характеристичну смугу вбирання тіоціанатної групи (2156 см<sup>-1</sup>), що відповідає її валентним коливанням. Натомість жодних смуг в діапазоні характеристичних частот ізоціанатної групи (2070-2030 см<sup>-1</sup>) не спостерігається [87].

Отже, результатом дедіазоніювання тетрафлуороборатів бісдіазонію на основі діамінів дифенілового ряду в присутності роданід-аніонів є 4,4'-дитіоціанатодифеніли (**1в**, **2в**, **3в**, **4в**).

Таким чином, 4,4'-дифеніл(метан, сульфон)бісдіазоній та 3,3'-дихлор-4,4'-дифенілметанбісдіазоній тетрафлуороборати реагують з калій роданидом регіоселективно з утворенням тіоціанатних похідних, на відміну від солей діазонію на основі амінів бензенового ряду для яких характерний прояв амбідентності роданид-йоном в умовах реакції Зандмейєра.

В ІЧ спектрах сполук **1-4а,г** атоми хлору, зв'язані із ароматичними фрагментами, характеризуються інтенсивними смугами поглинання в ділянці 798–740  $\text{cm}^{-1}$ , а атоми брому – смугами середньої інтенсивності при 664-620  $\text{cm}^{-1}$ . Тіоціанатні групи сполук **1-4в** проявляються малоінтенсивними смугами поглинання при 2152-2164  $\text{cm}^{-1}$ , а в сполуках з наявною сульфоксидною групою **3а-г** спостерігаються інтенсивні смуги в ділянці 1328- 1318 та 1160-1152  $\text{cm}^{-1}$ . ІЧ спектри сполук **1-4г** містять смуги вбирання дитіокарбонатного ( $-\text{SC}(\text{S})-$ ) фрагменту при 1208-1200 і 1264-1260  $\text{cm}^{-1}$ . Дифеніловий фрагмент сполук **1-4** також може бути ідентифікований за смугами деформаційних коливань  $\delta_{\text{CH}}$  бензенового кільця при 818  $\text{cm}^{-1}$  – 804  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2.1-2.3).

Дані ІЧ спектрів сполук **1а-г** – **4а-г** повністю підтверджують їх структуру щодо наявності введених функціональних груп, проте не є надійним аргументом у визначенні їх кількості. Теоретично можливим є проходження взаємодії з аніоном-нуклеофілом лише однієї діазогрупи, а інша, через стадію радикалу, об'єднуватиме два дифенільних фрагменти з утворенням похідних кватерфенілу [88, 89] за нижче наведеною схемою:



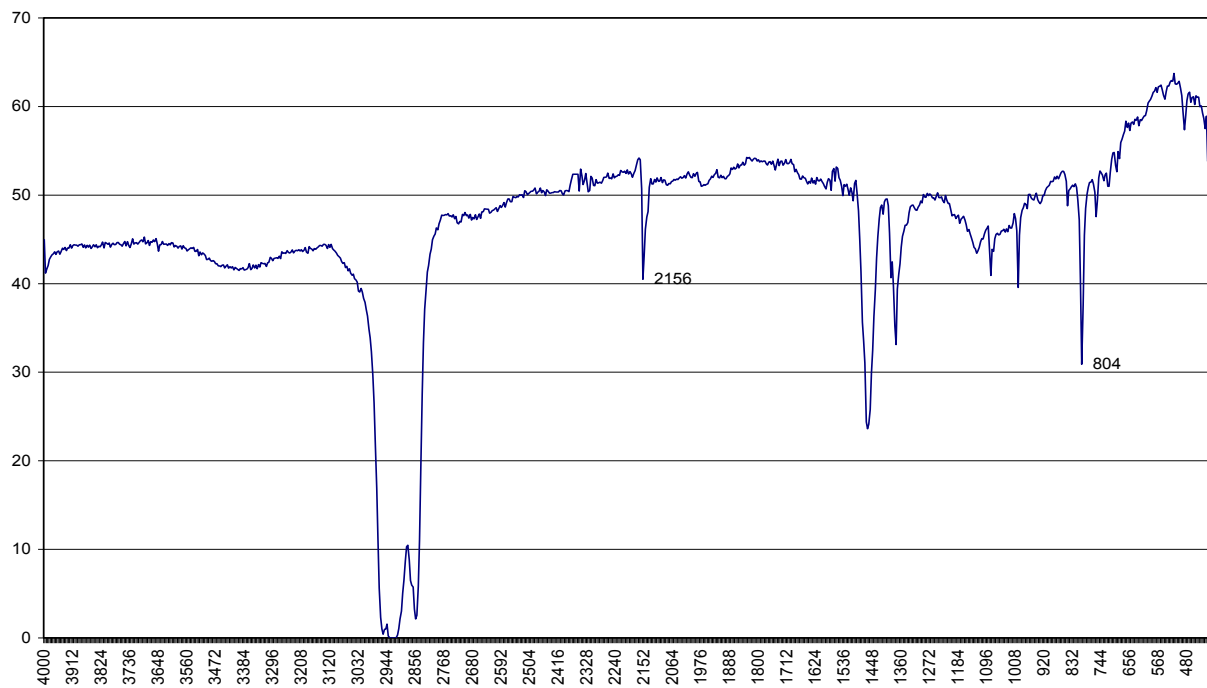


Рис. 2.1. ІЧ спектр 4,4'-дитіоціанатодифенілу (**1в**)  
(4000-400 см<sup>-1</sup>, нуйол, KBr)

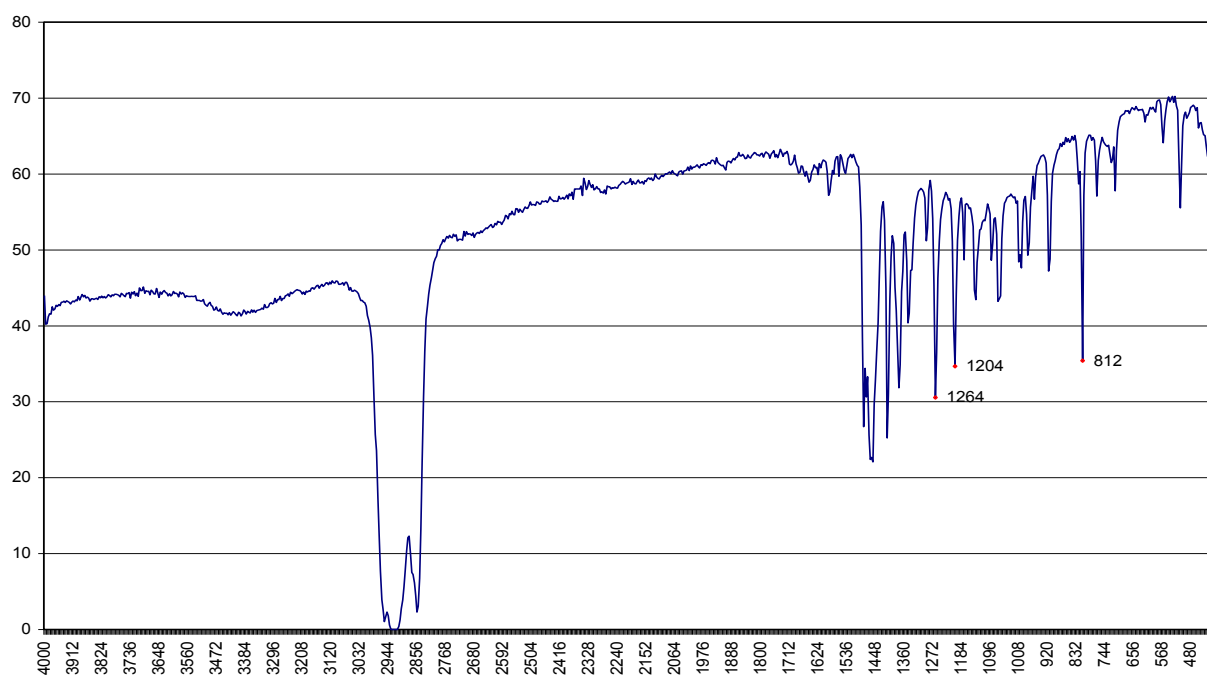


Рис. 2.2. ІЧ спектр 4,4'-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)дифенілу (**1г**)  
(4000-400 см<sup>-1</sup>, нуйол, KBr)

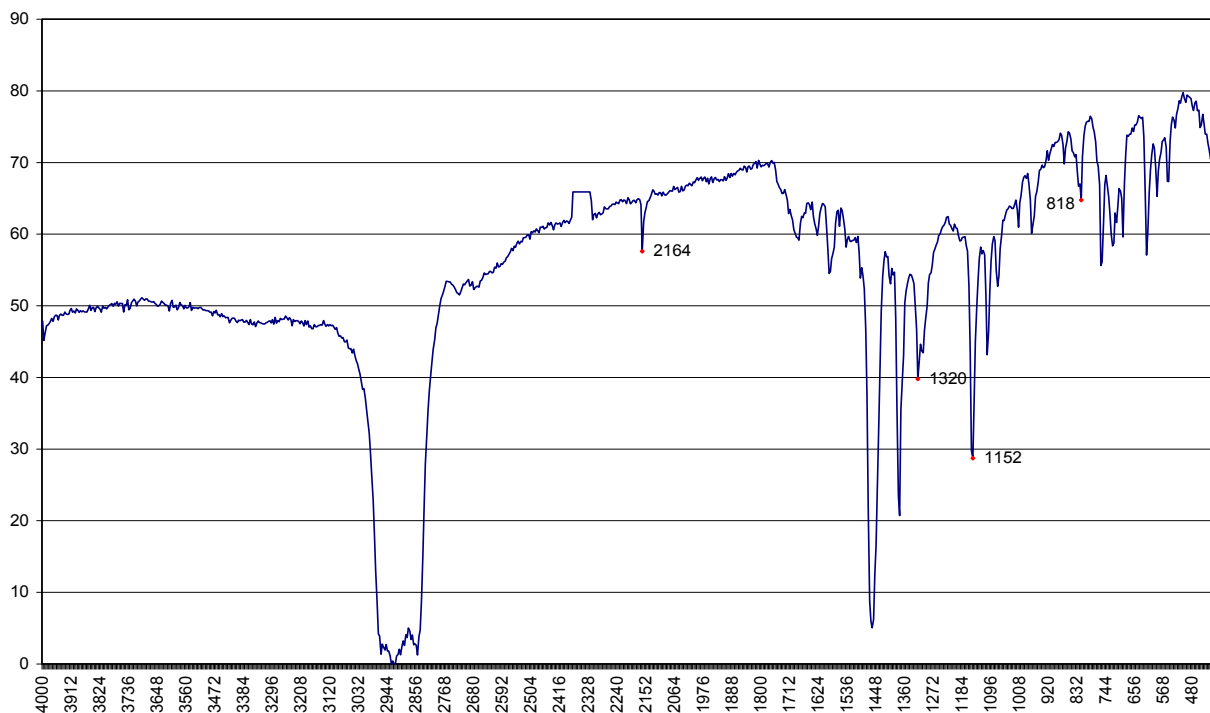


Рис. 2.3. ІЧ спектр 4,4'-дитіоціанатодифенілсульфону (**3в**)  
(4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , нуйол, KBr)

Для встановлення структури синтезованих сполук **1-4** нами проведено ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопічне дослідження. Аналіз ЯМР  $^1\text{H}$  спектру 4,4'-дитіоціанатодифенілу (**1в**) (рис. 2.4) вказує на наявність сигналів двох груп протонів: *орто*-протонів атомів гідрогену дифенілового фрагменту (положення 2,6,2',6') – дублет при 7.86 м.ч. і *мета*-протонів (положення 3,5,3',5') – дублет при 7.75 м.ч. Такий характер сигналів свідчить про симетричність молекули сполуки **1в** і дозволяє спростувати гіпотезу щодо утворення в процесі реакції похідних кватерфенілу. Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів складає 1:1 і підтверджує еквівалентну кількість *орто*- і *мета*-протонів.

ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4,4'-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)дифенілу (**1г**) (рис. 2.5) характеризується сигналами *орто*- і *мета*-протонів дифенілового фрагменту – дублети при 7.82 і 7.53 м.ч. з константами спінової взаємодії 8.4 і 7.6 Гц, протонів метиленових груп фрагменту  $\text{NEt}_2$  – кuartети при 3.97 і 3.88 м.ч. з константами спінової взаємодії 5.6 і 6.4 Гц та протонів метильних груп – триплети при 1.35 і 1.20 м.ч. з константами спіно-



спінової взаємодії 6.8 і 6.4 Гц. Співвідношення інтегральних інтенсивностей складає 2:2:3, що цілком надійно підтверджує структуру сполуки **1г**.

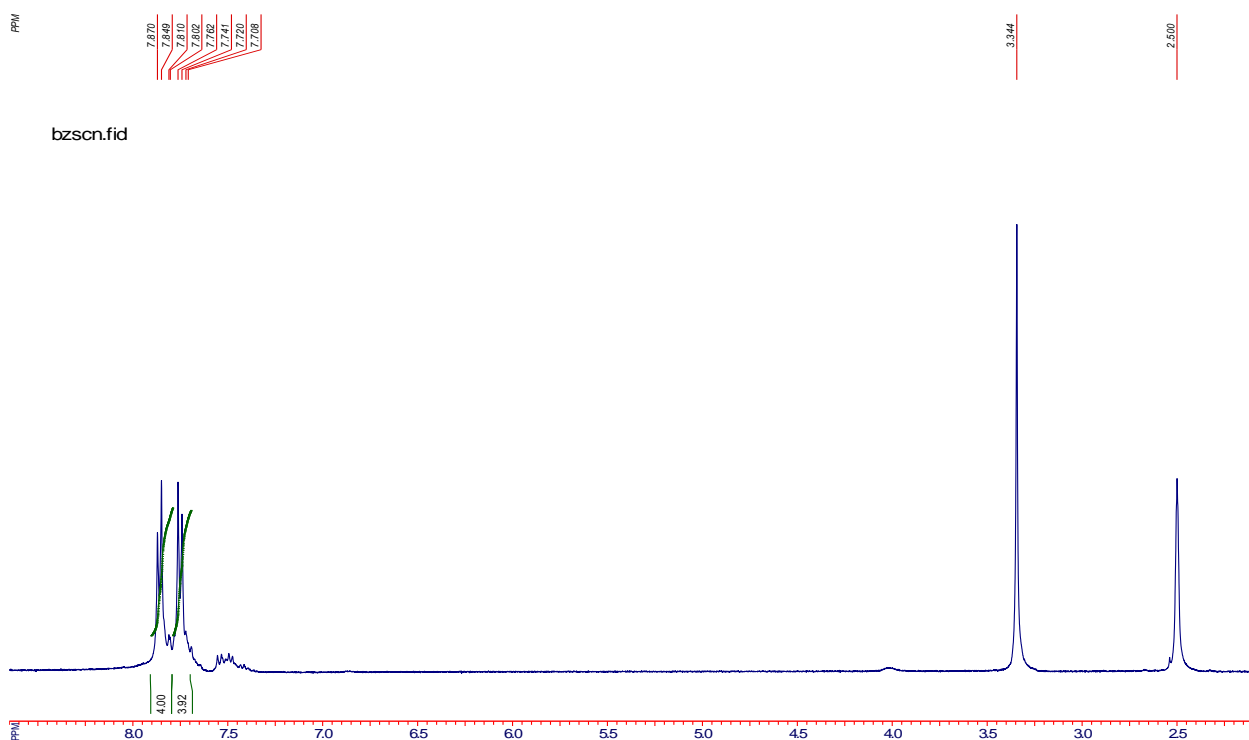


Рис. 2.4. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4,4'-дитіоціанатодифенілу (**1в**)

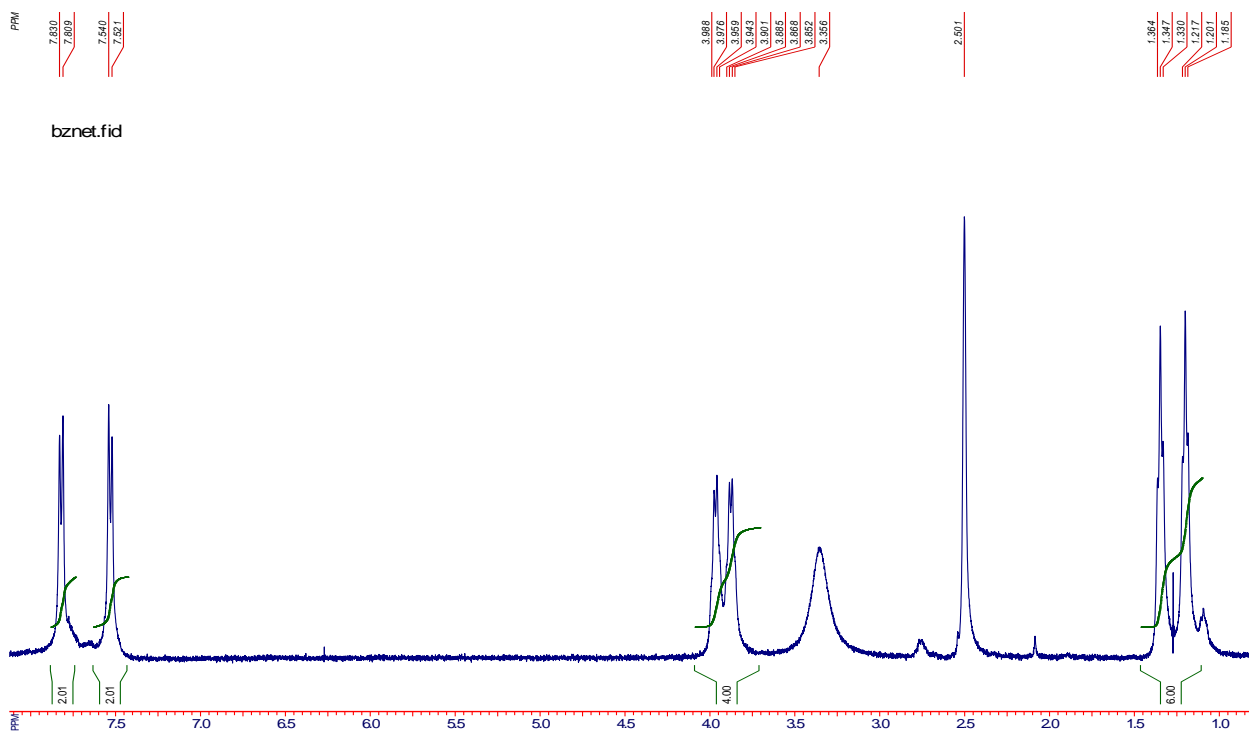


Рис. 2.5. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4,4'-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)дифенілу (**1г**)

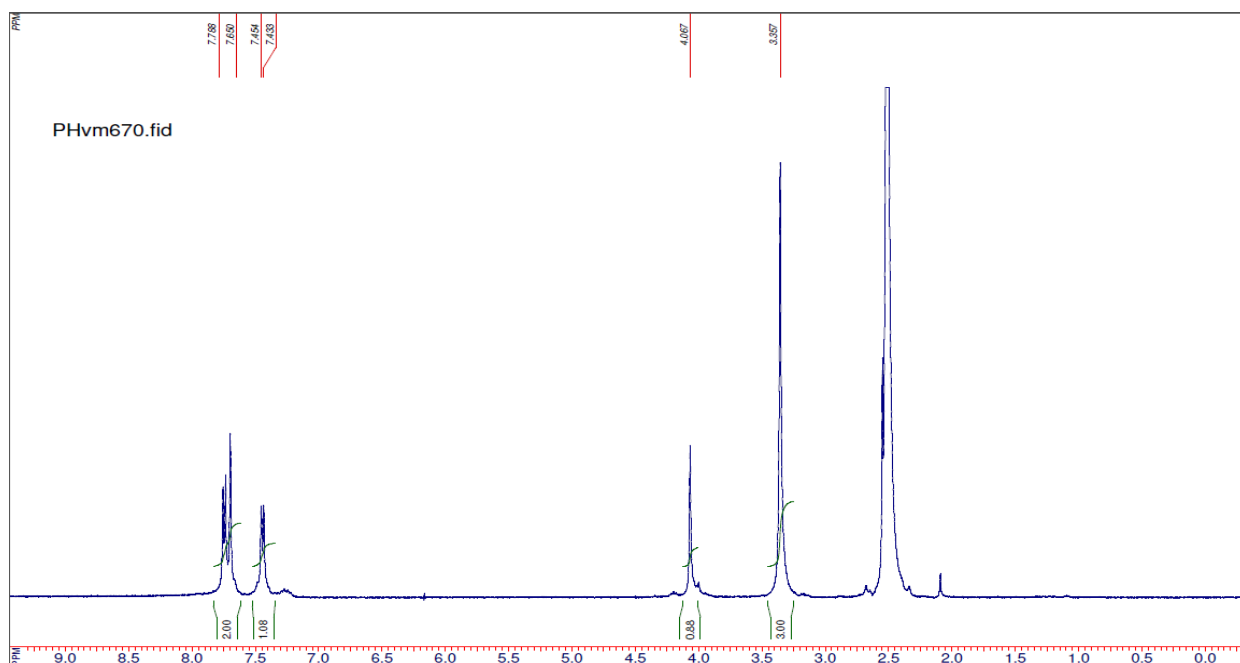


Рис. 2.6. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3,3'-дихлоро-4,4'-дитіоціанатодифенілметану (**4в**)

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрі 3,3'-дихлоро-4,4'-дитіоціанатодифенілметану (**4в**) (рис. 2.6) спостерігаються сигнали *орто*-протонів дифенілового фрагменту у вигляді двох дублетів при 7.78 і 7.45 м.ч, *мета*-протонів (синглет при 7.65 м.ч.) та протонів місткової метиленової групи (синглет при 4.06 м.ч.).

Аналіз виходів продуктів реакції дедіазоніювання свідчить, що зі збільшенням ступеня нуклеофільності аніоноїдного реагенту температурний діапазон каталітичної і некаталітичної взаємодії знижується та зближується, а виходи діаніондифенілів зростають (табл. 2.1). У випадку N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів реакція інтенсивно проходить в некаталітичних умовах, ймовірною причиною чого є утворення більш стійких, порівняно з роданідними, комплексів йонів купруму з даними аніонами.

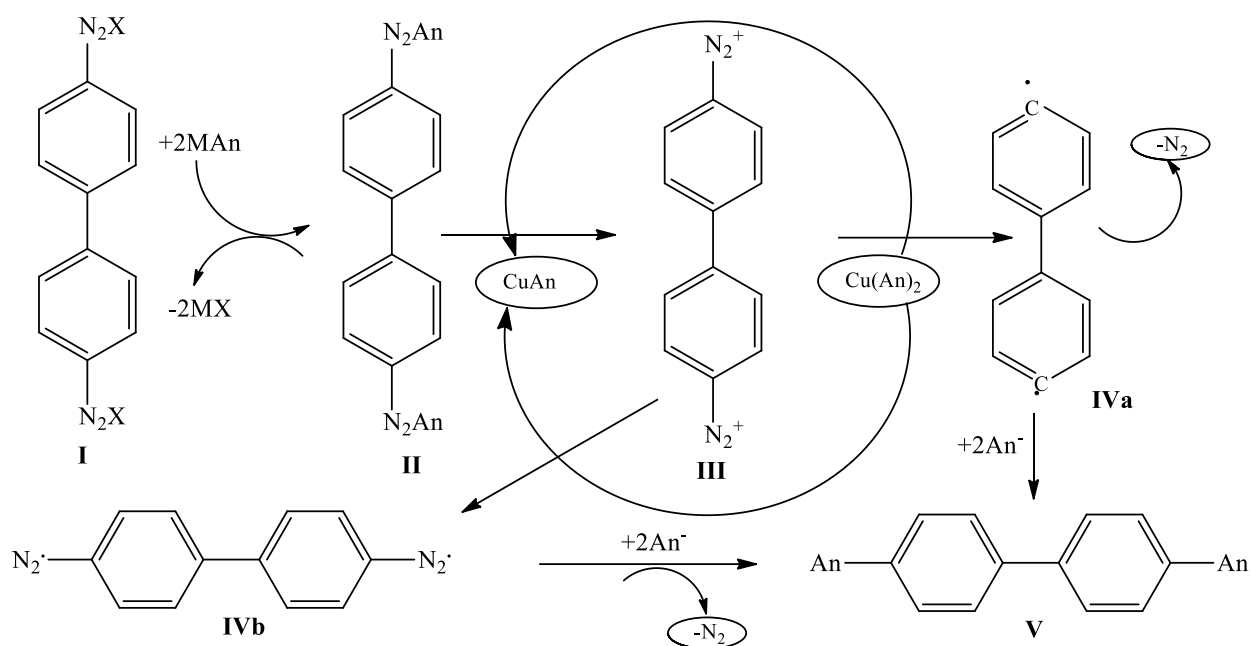
Комплексоутворення підвищує редокс-потенціал переходу Cu(II)/Cu(I), який забезпечує в каталітичних умовах більш швидке і ефективне окиснення діазоній-катиону, але, разом з тим, зв'язує частину аніоноїдного реагенту, що підтверджується виділенням з реакційних сумішей важкорозчинних діетилдитіокарбаматів купруму.

Отже, бісдіазонієві солі на основі бензидину та його похідних взаємодіють з нуклеофілами різної сили в умовах реакції Зандмейєра за участю двох діазогруп, а висока нуклеофільність аніоноідного реагенту визначає ефективний перебіг процесу в некаталітичних умовах.

З метою з'ясування можливості прояву амбідентності роданід-йоном в умовах дедіазоніювання тетрафлуороборату 4,4'-дифенілбісдіазонію нами проведено квантово-хімічний розрахунок основних параметрів молекул 4,4'-дитіоціанатодифенілу (**1в**) та 4,4'-діізотіоціанатодифенілу (**1'в**) [90, 91]. Дані розрахунків, представлені в додатку, свідчать, що молекули досліджуваних сполук є симетричними, а бензенові кільця дифенільного фрагменту та тіоціанатні (ізотіоціанатні групи) знаходяться в одній площині. Це дозволяє стверджувати про відсутність структурних перебудов дифенілового фрагменту та однакову реакційну здатність обох діазогруп в процесі взаємодії. Аналіз значень загальної енергії та дипольного моменту молекули сполуки **1в** та її ізотіоціанатного аналогу, дозволив зробити висновок, що ймовірність їх утворення є приблизно однаковою. Проте, значення теплоти утворення тіоціанату (**1а**) на 5,5 ккал/моль вище, ніж ізотіоціанату **1'в** і це зумовлює термодинамічний контроль проходження реакції, особливо при низьких температурах. Логічно передбачити, що 4,4'-дитіоціанатодифеніл **1в** домінуватиме в реакційній суміші внаслідок ентальпійного фактору, і це узгоджується з одержаними нами даними.

Одержані експериментальні дані дозволяють запропонувати ймовірні схеми механізму реакцій ароматичних солей бісдіазонію на основі бензидину та його похідних з солями неорганічних і органічних кислот.

Характер розриву зв'язку карбон-нітроген в катіоні арилдіазонію залежить головним чином від природи нуклеофільного реагенту. Гетероліз зв'язку C-N має місце при взаємодії з жорсткими нуклеофілами і проведенні реакції в розчинниках з електрофільними або слабонуклеофільними властивостями.



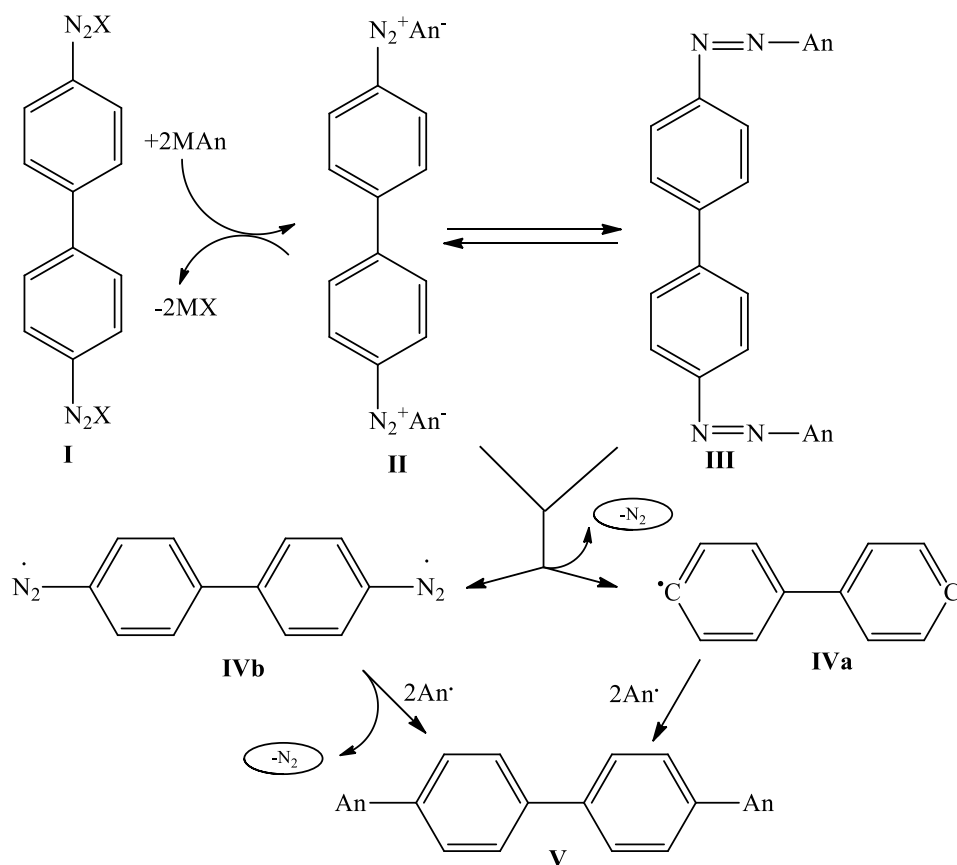
Початковою стадією є взаємодія солі діазонію (**I**) з аніоноїдним реагентом з утворенням діаніонарилбісдіазонію (**II**) за схемою реакції йонного обміну. В результаті цього катіон солі, що є джерелом нуклеофільного реагенту зв'язується з аніоном солі бісдіазонію X і в більшості випадків, за рахунок меншої розчинності солі MX в органічному середовищі, вона виводиться зі сфери реакції. Такі продукти нуклеофільного заміщення відомі і одержані в індивідуальному вигляді, про що свідчать дані робіт [59, 68, 69].

Новоутворена сіль бісдіазонію (**II**) вступає у взаємодію із сіллю купруму (I) -  $CuAn$ , яка легко утворюється відновленням із двовалентного купруму. Утворення комплексних солей купруму типу (**III**) з солями арилдіазонію доведене кондуктометричним [37] і полярографічним [92, 93] методами. Далі в результаті одноелектронного переносу від  $Cu$  (I) на діазоній-катіон відбувається його відновлення, яке приводить до утворення дифеніл-бірадикалу (**IVa**) або дифенілтетраазо-бірадикалу (**IVb**). Поляризуюча дія йонів купруму сприяє відновленню катіону бісдіазонію до бірадикалу (**IVa**) за одноелектронним механізмом. При цьому спостерігається переважно синхронне відновлення обох діазогруп з елімінуванням двох молекул азоту. Утворені радикали (**IVa** і **IVb**) надалі

взаємодіють з  $\text{Cu}(\text{An})_2$  з утворенням кінцевого продукту (**V**) заміщення обох діазогруп на аніон і регенерацією солі одновалентного купруму  $\text{CuAn}$ , яка вступає в наступний цикл перетворення.

Гомолітичному розриву зв'язку карбон-нітроген сприяє використання м'яких нуклеофільних реагентів, до яких відносяться неорганічні й органічні йони ( $\text{Hg}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $^-\text{SC}(\text{S})\text{NAlk}_2$ ), та ріст нуклеофільних властивостей розчинника. Вказані аніони є слабкими відновниками, що полегшує перехід електрона від реагенту до катіона арилдіазонію. Цю функцію в окремих випадках може виконувати і розчинник.

За відсутності каталізатора реакції дедіазоніювання солей бісдіазонію ймовірно проходять за наступною схемою:



В некаталітичних умовах сіль бісдіазонію (**II**) в органічному розчиннику знаходиться в рівновазі з її ковалентною формою (**III**), яка під його впливом розпадається гомолітично. У водному або водно-органічному середовищі сіль (**II**) перебуває практично в йонній формі і дисоціює з утворенням бісдіазоній-катіона і аніона-нуклеофілу  $\text{An}^-$ . Далі в результаті

одноелектронного переносу від  $An^-$  до діазоній-катиона утворюються дифеніл-бірадикал (**IVa**) або дифенілтетраазо-бірадикал (**IVb**) та аніон-радикал  $An^\bullet$ . Такому перебігу процесу сприяє суттєвий електронодонорний вплив нуклеофільного реагенту та висока електрофільність катиона бісдіазонію. Утворення кінцевого продукту відбувається внаслідок міжрадикальної взаємодії (**IVa** або **IVb**) з аніон-радикалом.

Наведені вище ймовірні схеми механізмів каталітичного і некаталітичного дедіазоніювання ароматичних солей бісдіазонію можна розглядати як інтерпретаційні, які стосуються вивчених в даній роботі нуклеофілів різної сили в досліджених умовах реакцій. Адже окремі літературні дані свідчать, що у випадку деяких нуклеофілів, таких як  $I^-$ ,  $NO_2^-$ , дана реакція за відсутності каталізатора може проходити також і за йон-радикальним механізмом [14, 17].

## 2.2. Дедіазоніювання солей феніленбісдіазонію в присутності нуклеофілів

В результаті систематичного дослідження реакцій дедіазоніювання ароматичних солей діазонію на основі моноамінів бензенового ряду в присутності нуклеофілів різної сили, встановлено що реакція Зандмейера є частковим випадком загальної реакції арилдіазонієвих солей з нуклеофілами [26].

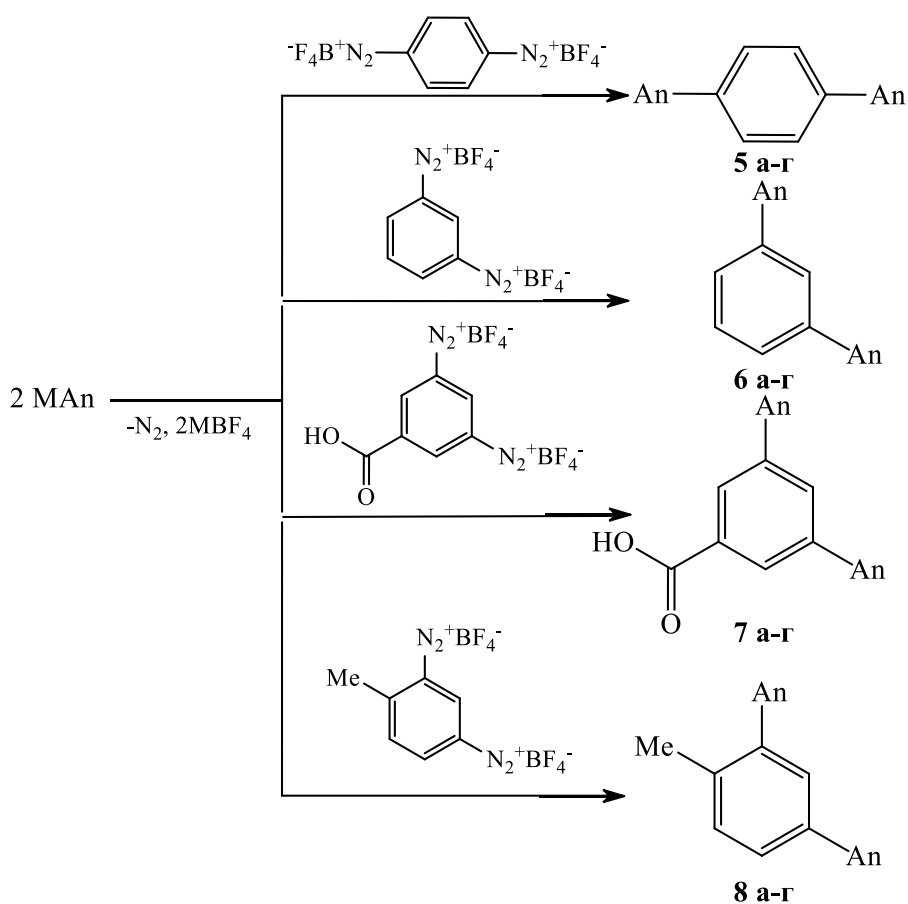
В розділі 2.1 нами встановлено, що тетрафлуороборати бісдіазонію на основі діамінів бензидинового ряду взаємодіють з нуклеофілами – хлорид, бромід-, роданід- та  $N,N$ -діетилдитіокарбамат-аніонами за участю двох діазогруп з утворенням відповідних 4,4'-дихлоро(бромо, тіоціанато,  $N,N$ -діетилдитіокарбамато)дифенілів. У випадку  $N,N$ -діетилдитіокарбамат-аніонів дедіазоніювання проходить практично однаково як в каталітичних, так і некаталітичних умовах, що зв'язано з достатньо високою нуклеофільністю даних аніонів [84].

Аналіз структури 4,4'-дифенілбісдіазоній-катиона приводить до висновку щодо відносної просторової роздільності та відокремленості

реакційних центрів (діазогруп) і їх незначний взаємний вплив, що і зумовлює поведінку арилюючих реагентів такого типу в реакціях з нуклеофілами, подібну до ароматичних діазосолей на основі моноамінів бензенового ряду. У випадку бісдіазонієвих солей на основі фенілендіамінів спостерігається більш суттєвий взаємовплив обох діазогруп, який сприяє підвищенню їх реакційної здатності в реакціях нуклеофільного заміщення [94-96].

В даному розділі представлені результати досліджень дедіазоніювання тетрафлуороборатів 1,4- та 1,3-феніленбісдіазонію та їх функціоналізованих похідних – 5-карбоксифенілен-1,3-бісдіазоній та 1-метил-2,4-феніленбісдіазоній тетрафлуороборатів в умовах реакції Зандмейера [97].

Встановлено, що купрокаталітичне дедіазоніювання феніленбісдіазоній тетрафлуороборатів у присутності хлорид-, бромід-, роданід- та N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів відбувається з елімінуванням азоту обох діазогруп і утворенням дигалогено(тіоціанато, N,N-діетилдитіокарбамато)бензенів (**5а-г** – **8а-г**) за схемою:



**5–8:** An = Cl (**a**), Br (**б**), SCN (**в**), SC(S)NEt<sub>2</sub> (**г**); M = K, Na

Для встановлення реакційної здатності феніленбідіазоній тетрафлуороборатів в каталітичних та некаталітичних умовах, нами як модельну сполуку було обрано тетрафлуороборат 1,4-феніленбідіазонію. Реакцію проводили у водно-ацетоновому (1:2) середовищі, співвідношення кількостей солі діазонію, аніоноідного реагенту в некаталітичних умовах складало 1:2, а в каталітичних умовах – 1 : 2 : 0,03-0,01 (каталізатор) [98].

Температурний режим реакцій і виходи цільових продуктів представлені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Умови дедіазоніювання 1,4-феніленбідіазоній тетрафлуороборату у присутності нуклеофілів

Аніоноідний реагент	Каталітичні умови	Оптимальна температура реакції	Вихід продукту, %
NaCl	–	+25 <sup>0</sup> C	–
	+	+20 <sup>0</sup> C	36
KBr	–	+10 <sup>0</sup> C	28
	+	0 <sup>0</sup> C	50
KSCN	–	–5 <sup>0</sup> C	53
	+	–15 <sup>0</sup> C	84
NaSC(S)NEt <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	–	–18 <sup>0</sup> C	71
	+	–25 <sup>0</sup> C	60

Аналіз виходів продуктів реакції дедіазоніювання тетрафлуороборату 1,4-феніленбідіазонію в присутності використаних нуклеофілів (табл. 2.3), свідчить, що зі збільшенням ступеня нуклеофільності аніоноідного реагенту в ряду Cl < Br < SCN < SC(S)NEt<sub>2</sub> температурний діапазон каталітичної і некаталітичної взаємодії знижується і зближується. У випадку хлорид-аніонів реакція практично не відбувається в некаталітичних умовах, а сіль діазонію зазнає конверсії за іншими маршрутами.



Проте, на відміну від досліджених раніше тетрафлуороборатів дифенілбісдіазонію [84], виходи дизамічених бензенів зростають в каталітичних умовах, а у випадку N,N-діетилдитіокарбамат-аніонів в каталітичних умовах є вищими, ніж у некаталітичних. Разом з тим, вихід 1,4-дитіоціанатобензену (**5в**) в каталітичних умовах є вищим, ніж у випадку 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензену (**5г**), що суперечить встановленим раніше закономірностям зв'язку ступеня нуклеофільності аніона і виходу цільового продукту дедіазоніювання. Ймовірним поясненням даного факту є достатньо висока реакційна здатність діазонієвого компонента, який в умовах купрокаталітичної взаємодії з нуклеофілами активно генерує арильні радикали, а у присутності сильних нуклеофілів, зокрема сульфуровмісних органічних аніонів, даний процес додатково ініціюється за рахунок нуклеофільного редокс-каталізу. Підтвердженням цього є також температурний режим дедіазоніювання тетрафлуороборату 1,4-феніленбісдіазонію, який на 5–10<sup>0</sup>С нижчий, ніж у випадку діазосолей на основі моноамінів бензенового та дифенілового ряду. Ймовірно, активне генерування арильних радикалів зумовлює проходження конкуруючих процесів як за участю діазосполуки (азосполучення, утворення фенолів тощо), так і за участю нуклеофільного реагенту. Особливо в даному аспекті вирізняється дитіокарбамат-аніон, який в умовах радикальних реакцій здатний утворювати похідні тіураму – алкілзаміщені тіурамдисульфіді [99].

Для синтезованих сполук визначені температури плавлення та встановлені масові частки сульфуру, нітрогену та відповідних галогенів. Температури плавлення і кипіння одержаних сполук співпадають з даними літератури [100, 101], що свідчить про їх ідентичність. Виходи, фізико-хімічні константи синтезованих речовин **5а-г** – **8а-г** подані в табл. 2.4.

Для з'ясування структури сполуки **5в** нами проведене ІЧ спектроскопічне дослідження. ІЧ спектр даної сполуки (рис. 2.7) містить характеристичну смугу поглинання тіоціанатної групи (2164 см<sup>-1</sup>), що відповідає її валентним коливанням, а широкій смугі в ділянці

характеристичних частот ізотіоціанатної групи (2070-2030  $\text{cm}^{-1}$ ) не спостерігається. Отже, результатом реакції дедіазоніювання тетрафлуороборату 1,4-феніленбідіазонію в присутності роданід-аніонів, як і у випадку дифенілбідіазонієвих солей, є дитіоціанатоарени.

ІЧ спектри сполук **5-8а** містять характеристичні смуги поглинання зв'язків C-Cl в ділянці 680-650  $\text{cm}^{-1}$ , броміди **5-8б** – C-Br (790-770  $\text{cm}^{-1}$ ), а тіоціанати **5-8в** – C-SCN (2164-2160  $\text{cm}^{-1}$ ). В ІЧ спектрах сполук **5-8г** наявні смуги поглинання дитіокарбонатного (–SC(S)–) фрагменту (1204, 1268 і 1488  $\text{cm}^{-1}$ ), а сполук **7а-г** – карбоксильної групи в ділянці (1712-1700  $\text{cm}^{-1}$ ).

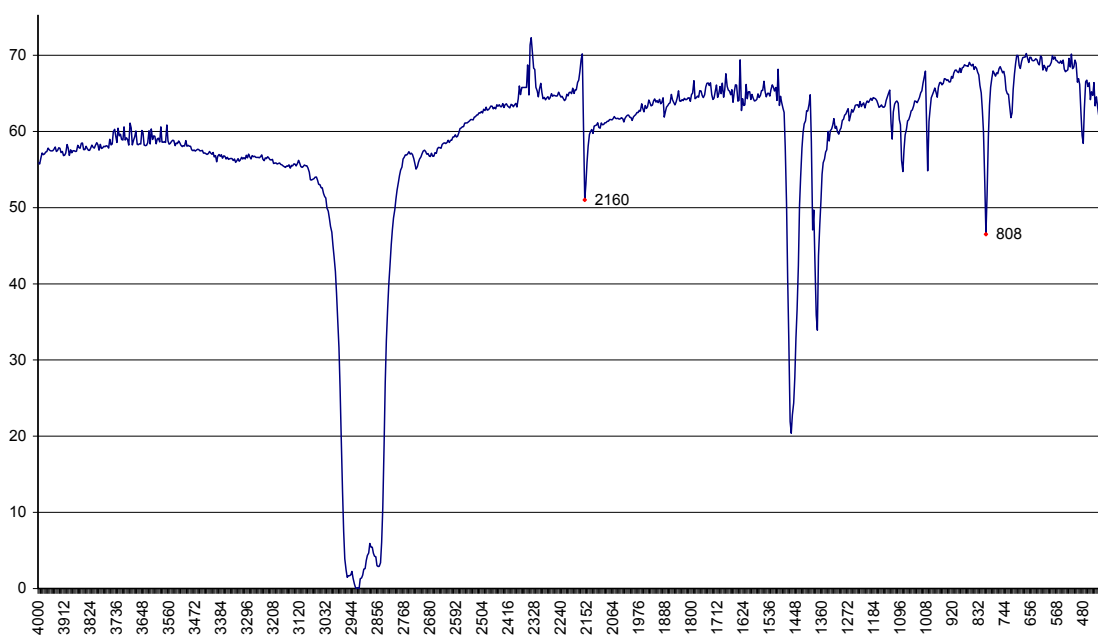


Рис. 2.7. ІЧ спектр 1,4-дитіоціанатобензену (**5а**) (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , нуйол, KBr)

ЯМР  $^1\text{H}$  спектри сполук **5а-г** містять сигнали чотирьох еквівалентних протонів *п*-феніленового фрагменту у вигляді синглету в ділянці 7.79-7.13 м.ч., а *м*-феніленовий фрагмент сполук **6а-г** характеризується двома синглетами та одним дублетом в ділянці 7.86-7.10 м.ч. В спектрах сполук **7а-г** спостерігаються сигнали трьох протонів феніленового фрагменту у вигляді двох синглетів в ділянці 7.95-7.34 м.ч. та сигналу протону карбоксильної групи (12.8-12.6 м.ч.). Протони феніленового фрагменту сполук **8а-г** утворюють синглет та два дуплети при 7.36-7.10 м.ч., а протони метильної групи – синглет в ділянці 2.46-2.42 м.ч.

Фізико-хімічні константи і дані елементного аналізу  
дихлоро(бромо, тіоціанато, N,N-діетилдитіокарбамато)бензенів **5а-г** – **8а-г**

Сполука	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Вихід, %	Знайдено, %			Обчислено, %			Формула
				S	N	Hal	S	N	Hal	
<b>5а</b>	54	–	36	–	–	48.33	–	–	48.23	$C_6H_4Cl_2$
<b>5б</b>	87	–	50	–	–	67.68	–	–	67.74	$C_6H_4Br_2$
<b>5в</b>	125	–	84	33.19	14.71	–	33.36	14.57	–	$C_8H_4N_2S_2$
<b>5г</b>	152	–	71	34.51	7.45	–	34.42	7.52	–	$C_{16}H_{24}N_2S_4$
<b>6а</b>	–	172	58	–	–	48.31	–	–	48.23	$C_6H_4Cl_2$
<b>6б</b>	–	219	61	–	–	67.65	–	–	67.74	$C_6H_4Br_2$
<b>6в</b>	–	210	77	33.40	14.44	–	33.36	14.57	–	$C_8H_4N_2S_2$
<b>6г</b>	–	231	59	34.50	7.68	–	34.42	7.52	–	$C_{16}H_{24}N_2S_4$
<b>7а</b>	185	–	64	–	–	37.19	–	–	37.12	$C_7H_4Cl_2O_2$
<b>7б</b>	218	–	68	–	–	57.16	–	–	57.09	$C_7H_4Br_2O_2$
<b>7в</b>	223	–	80	27.00	11.98	–	27.14	11.86	–	$C_9H_4N_2O_2S_2$
<b>7г</b>	232	–	73	30.80	6.59	–	30.78	6.72	–	$C_{17}H_{24}N_2O_2S_4$
<b>8а</b>	–	199	39	–	–	44.10	–	–	44.03	$C_7H_6Cl_2$
<b>8б</b>	–	244	42	–	–	64.21	–	–	63.94	$C_7H_6Br_2$
<b>8в</b>	–	214	48	31.00	13.49	–	31.09	13.58	–	$C_9H_6N_2S_2$
<b>8г</b>	–	251	44	33.29	7.25	–	33.17	7.24	–	$C_{17}H_{26}N_2S_4$

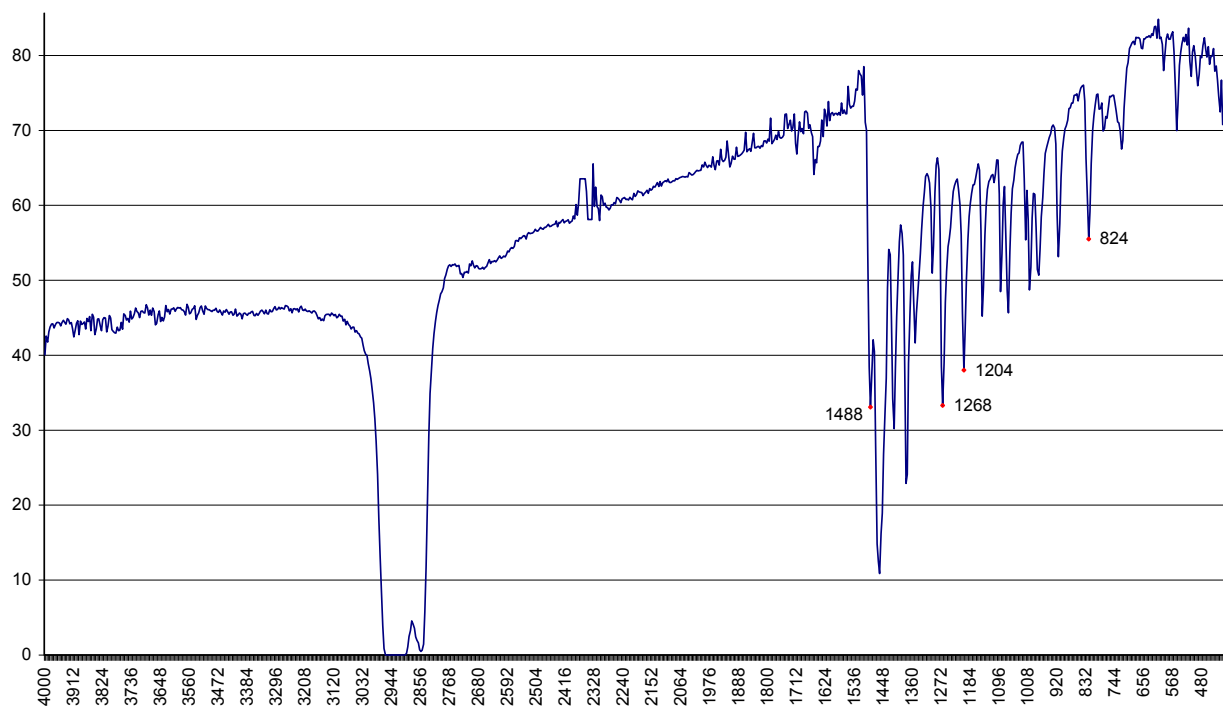


Рис. 2.8. ІЧ спектр 1-метил-2,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензену (8г)  
(4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , нуйол, KBr)

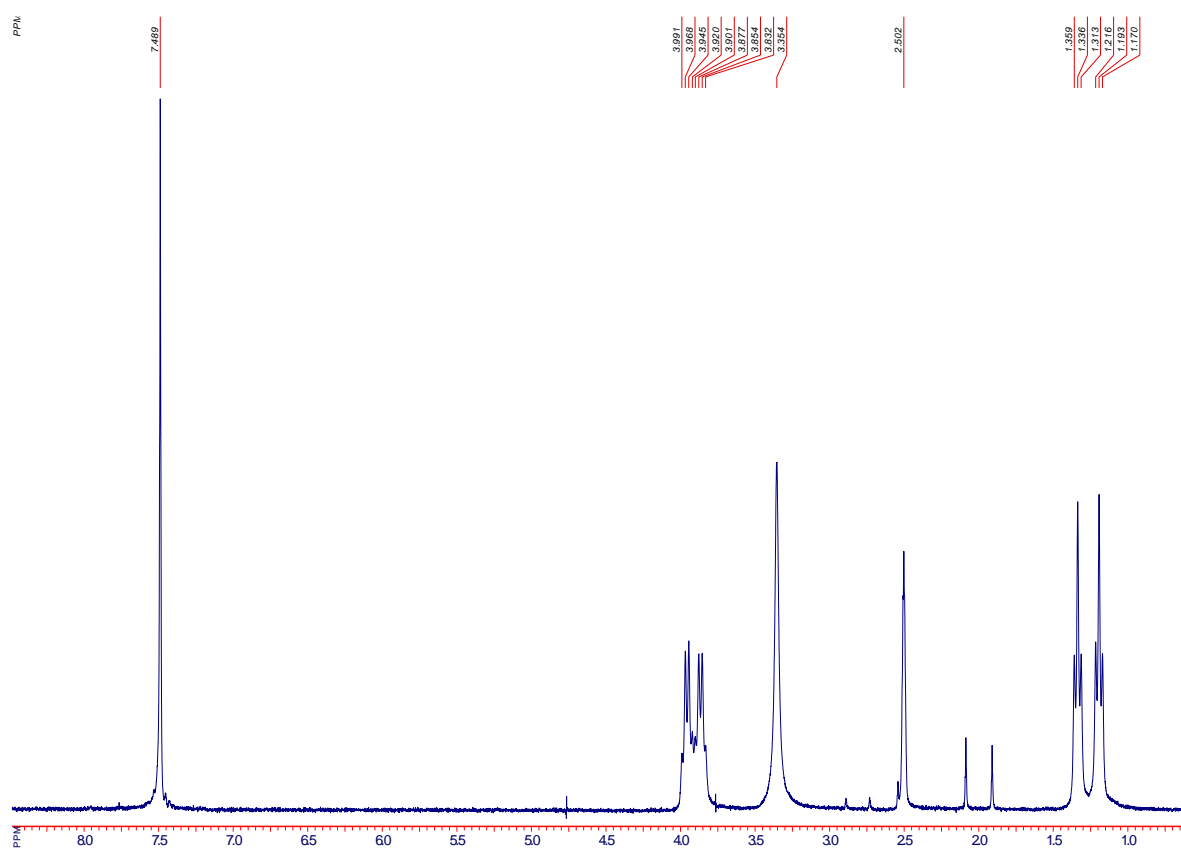


Рис. 2.9. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензену (5г)

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах біс(N,N-діетилдитіокарбамато)аренів **5-8г** додатково спостерігаються сигнали протонів метиленових груп етильних радикалів фрагменту  $\text{NEt}_2$  (квартети в ділянці 3.99-3.81 м.ч. з константами спін-спінової взаємодії 9.6-9.2 Гц) та метильних груп даного фрагменту (триплети при 1.42-1.19 м.ч. з константами спін-спінової взаємодії 9.6-9.4 Гц).

Досліджені нами реакції важливі не лише в плані з'ясування нових теоретичних закономірностей дедіазоніювання солей арилдіазонію в присутності нуклеofilів, але й практично цінні як синтетичний метод одержання біс(N,N-діетилдитіокарбамато)аренів. Синтез даних сполук можна проводити в умовах реакцій нуклеofilного заміщення, проте, як свідчить практика, виходи цільових продуктів є невисокими, а умови проведення реакцій достатньо жорсткими. Зокрема, заміщення галогенів в ароматичних дигалогенопохідних на діетилдитіокарбаматну групу відбувається при нагріванні в полярних розчинниках, що не сприяє кількісному проходженню реакції. Крім цього, заміщення галогенів в ароматичних галогенідах відбувається значно важче, ніж у випадку алкілгалогенідів, тому найчастіше використовуються бром- та йодарени.

Для синтезу дитіокарбаматів також використовуються солі діарилйодонію [101, 102]. Реакції нуклеofilного заміщення відбуваються при нагріванні, а побічними продуктами є йодарени. Зокрема, запропонований метод одержання 1,4-біс(N,N-діалкіл(діарил)дитіокарбамато)бензенів реакцією дитрифлату (трифлуорометилсульфонату) 1,4-феніленбіс(фенілйодонію) з N,N-діалкіл(діарил)дитіокарбаматами калію в середовищі дихлорометану  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при нагріванні [101]. Виходи відповідних біс(N,N-діетилдитіокарбаматів) складають близько 70%.

Розроблений нами метод має ряд переваг порівняно з використанням арилйодонієвих солей, і характеризується відносною доступністю і легкістю одержання арилюючого реагенту (солі бісдіазонію), м'яким температурним режимом реакції та можливістю її кінетичного контролю.

Синтезовані біс(N,N-діетилдитіокарбамато)арени представляють інтерес не лише як синтони, а і як біологічно активні речовини [103] та, за рахунок досить високого відсоткового вмісту сульфуру, – як присадки до мастил [104].

Таким чином, синтетичне використання реакції Зандмейєра для одержання біс(N,N-діетилдитіокарбамато)аренів є перспективним в плані синтезу сполук такого типу і жодним чином не поступається, а в окремих аспектах і переважає загальноживані препаративні методки.

## РОЗДІЛ 3

### БІСДІАЗОНІЄВІ СОЛІ ЯК АРИЛЮЮЧІ РЕАГЕНТИ В РЕАКЦІЯХ АНІОНАРИЛЮВАННЯ МОНОЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК

#### 3.1. Дедіазоніювання дифенілбідіазонієвих солей в умовах галогено- і тіоціанатоарилування функціоналізованих акрилатів

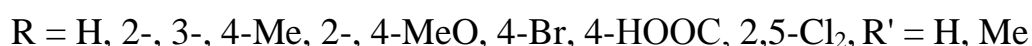
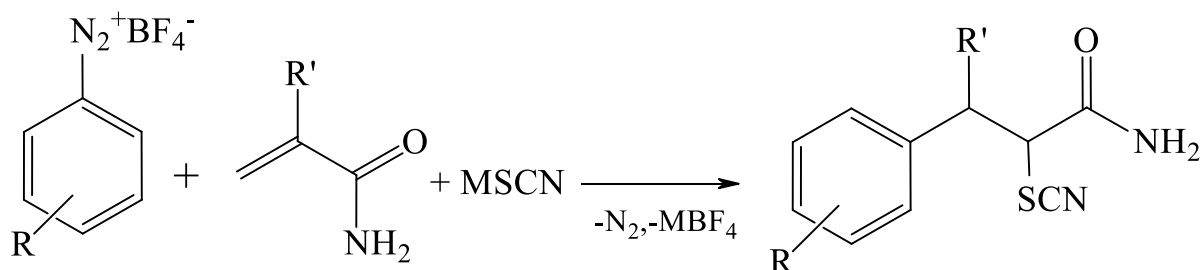
Одним із важливих напрямків дослідження реакції аніонариллювання моноенасичених сполук є пошук нових ефективних арилуючих реагентів. В даному аспекті перспективними є солі бідіазонію на основі бензидину та його похідних, які детально вивчені тільки в умовах реакції Меєрвейна та хлорарилування [43, 44, 59, 60].

В роботі [60] показано, що хлориди бідіазонію на основі бензидину, діамінодифенілметану(оксиду) взаємодіють з естерами акрилової та метакрилової кислот, акрилонітрилом з утворенням продуктів хлорарилування за участю двох діазогруп. При використанні тетрафлуороборатів 4,4'-дифеніл(метан, оксид)бідіазонію у присутності хлорид-аніонів регіонаправленість реакції практично не змінюється, за винятком хлорарилування стирену і його похідних для яких характерне утворення продуктів арилування за участю однієї діазогрупи з паралельним нуклеофільним заміщенням іншої на хлор за маршрутом реакції Зандмейера [62].

Введення замісників в ароматичні ядра солей діазонію не впливає на регіоселективність реакції хлорарилування акрилатів, метакрилатів та акрилонітрилу. Так, при використанні хлориду 3,3'-дихлородифенілметан-4,4'-бідіазонію реакція проходить з утворенням адуктів бисхлорарилування [63].

З метою розширення синтетичних можливостей реакції аніонариллювання нами використані як арилуючі реагенти тетрафлуороборати бідіазонію на основі бензидину та його похідних.

В роботах [105-108] встановлено, що арилдіазоній тетрафлуороборати взаємодіють з амідами акрилової та метакрилової кислот у присутності роданідів з утворенням амідів 3-арил-(2-метил)-2-тіоціанатопропанових кислот, які становлять інтерес як біологічно активні речовини [109-111].



Наявність в структурі молекул даних сполук тіоціанатної, амідної та нітрильної груп розкриває можливості для конструювання нових гетероциклічних систем, зокрема 5-заміщених похідних тіазол-4-ону [112-114]. Тому коло ароматичних діазосполук, введених в реакцію тіоціанатоарилування амідів ненасичених кислот, нещодавно було суттєво розширене [115]. Разом з тим, дослідження біологічної активності 2-тіоціанато-3-арилпропанамідів та, одержаних на їх основі 5-арилзаміщених ацетильних та амінопохідних тіазол-4-ону, визначило їх ефективність в плані протигрибкової, а особливо антикандидозної дії [116].

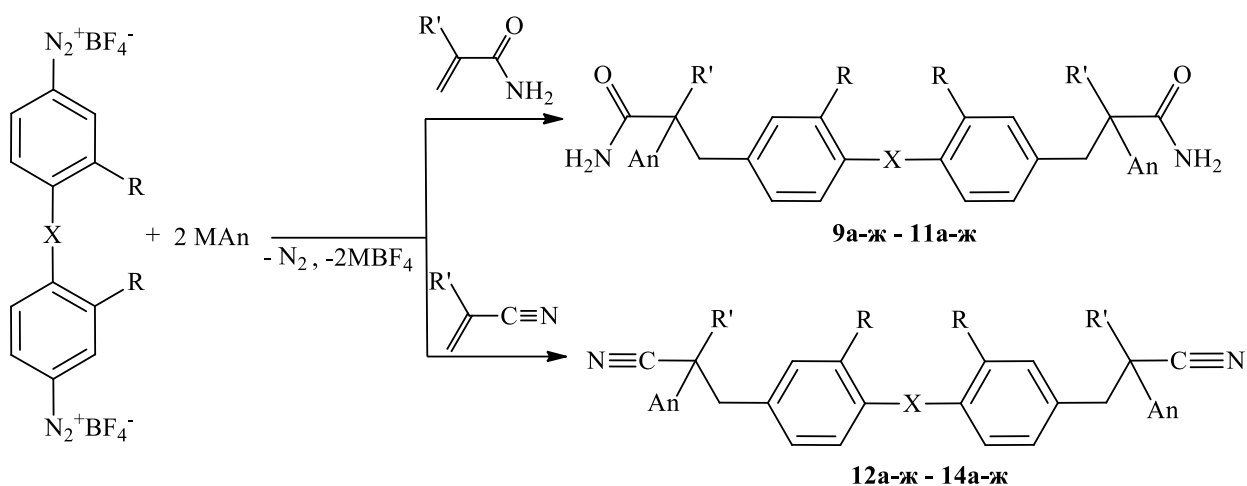
В зв'язку з цим, нами в реакції аніонарилювання ненасичених сполук вивчені солі 4,4'-дифенілбісдіазонію та його похідних. Використання таких арилюючих реагентів, які містять дві діазогрупи, розкриває можливості одержання продуктів бістіоціанатоарилування, що становить значний практичний інтерес для синтезу нових ациклічних попередників  $S,N$ -гетероциклів та дозволить з'ясувати нові теоретичні закономірності реакцій аніонарилювання ненасичених сполук бісдіазонієвими солями.

Як модельні сполуки нами вибрані амідні та нітрильні акрилової і метакрилової кислот, реакційна здатність яких в раніше досліджених реакціях аніонарилювання виявилась доволі високою [105, 108, 117].

Встановлено, що тетрафлуороборати 4,4'-дифеніл(метан, сульфон)- та 3,3'-дихлородіамінодифенілметанбісдіазонію взаємодіють з акриламідом,



метакриламідом, акрилонітрилом та метакрилонітрилом у присутності хлорид-, бромід- та тіоціанат-аніонів з елімінуванням азоту обох діазогруп і утворенням 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)біс(2-хлоро(бромо, тіоціанато)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)] **9-14** за схемою [118-120]:



**9-14:** An = Cl (**9**, **12**), Br (**10**, **13**); SCN (**11**, **14**); X = –, R = H, R' = H (**а**);  
 X = –, R = H, R' = Me (**б**); X = CH<sub>2</sub>, R = H, R' = H (**в**); X = CH<sub>2</sub>, R = H,  
 R' = Me (**г**); X = SO<sub>2</sub>, R = H, R' = H (**д**); X = SO<sub>2</sub>, R = H, R' = Me (**е**),  
 X = CH<sub>2</sub>, R = Cl, R' = H (**є**); X = CH<sub>2</sub>, R = Cl, R' = Me (**ж**); M = Na, K

Галогенарилування амідів акрилової та метакрилової кислот проходить у водно-ацетоновому (1:2) середовищі в присутності натрій хлориду або калій броміду відповідно а також каталітичних кількостей купрум (II) хлориду або броміду при 15÷30<sup>0</sup>С. Тіоціанатоарилування проходить у водно-ацетоновому (1:3) середовищі при –25÷–10<sup>0</sup>С в присутності калій роданіду та каталізатора – купрум (II) тетрафлуороборату.

Купрокаталітичне галогенарилування нітрилів відбувається у водно-диметилсульфоксидному (1:2-3) середовищі при –5÷10<sup>0</sup>С, а тіоціанатоарилування – при –15÷–5<sup>0</sup>С.

Виходи продуктів аніонарилування складають 38-79% і є дещо нижчими, ніж за умов використання діазосолей на основі ароматичних моноамінів (аніліну, *n*-толуїдину, *n*-анізидину та ін.). Це, насамперед, залежить від нуклеофільності аніоноідного реагенту, яка зростає в ряду Cl –

Br – SCN. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль бисдiazонію : ненасичена сполука : аніоноідний реагент : каталізатор – 1 : 2.1 : 2.1 : 0.1

Наявність метиленової, сульфогрупи або ароматичного хлору в солях дифенілбисдiazонію не впливає на виходи цільових продуктів та регіонаправленість реакцій аніонарилювання досліджених функціоналізованих акрилатів і метакрилатів.

Аніонарилювання ненасичених амідів та нітрилів супроводжується утворенням 4,4'-дихлоро(бромо, тіоціанато)дифенілів в кількості 15-30% в перерахунку на сіль діазонію за маршрутом конкуруючої реакції Зандмейера.

Слід відмітити, що двократне зменшення кількості ненасиченої сполуки не приводить до утворення продуктів аніонарилювання за участю однієї діазогрупи.

Виходи, константи та данні ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)-біс(2-хлоро(бромо,тіоціанато)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)] (**9a-ж** – **14a-ж**) наведені в табл. 3.1 та 3.2.

Будову отриманих адуктів **9-14** підтверджено даними ІЧ та ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів.

В ІЧ спектрах цих сполук містяться смуги поглинання карбонільної та амідної груп відповідно в ділянках 1676-1660 та 3412-3386  $\text{cm}^{-1}$  а смуги поглинання нітрильної групи при 2228-2224  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  продуктів аніонарилювання **9-14** містять сигнали протонів ароматичних ядер в ділянці 7.95-7.40 и 7.53-7.10 м.ч. (два дублети), що відповідають *орто*- и *мета*-протонам дифенільного фрагменту. У випадку сполук **9-14є,ж** сигнали протонів ароматичних ядер проявилися в ділянці 7.95-7.40 и 7.53-7.10 м.ч. Протони метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами, у випадку похідних акриламідів утворюють два дублети дублетів із хімічними зсувами 3.37-3.12 и 3.18-2.92 м.ч., а для продуктів аніонарилювання метакриламідів – два дублети в ділянці 3.33-2.93 м.ч. Протони метинових груп, зв'язаних з атомами галогену або тіоціанатною

групою, утворюють триплети (4.62-4.21 м.ч.), а метильні протони метакрилового фрагменту – синглети (1.87-1.83 м.ч.).

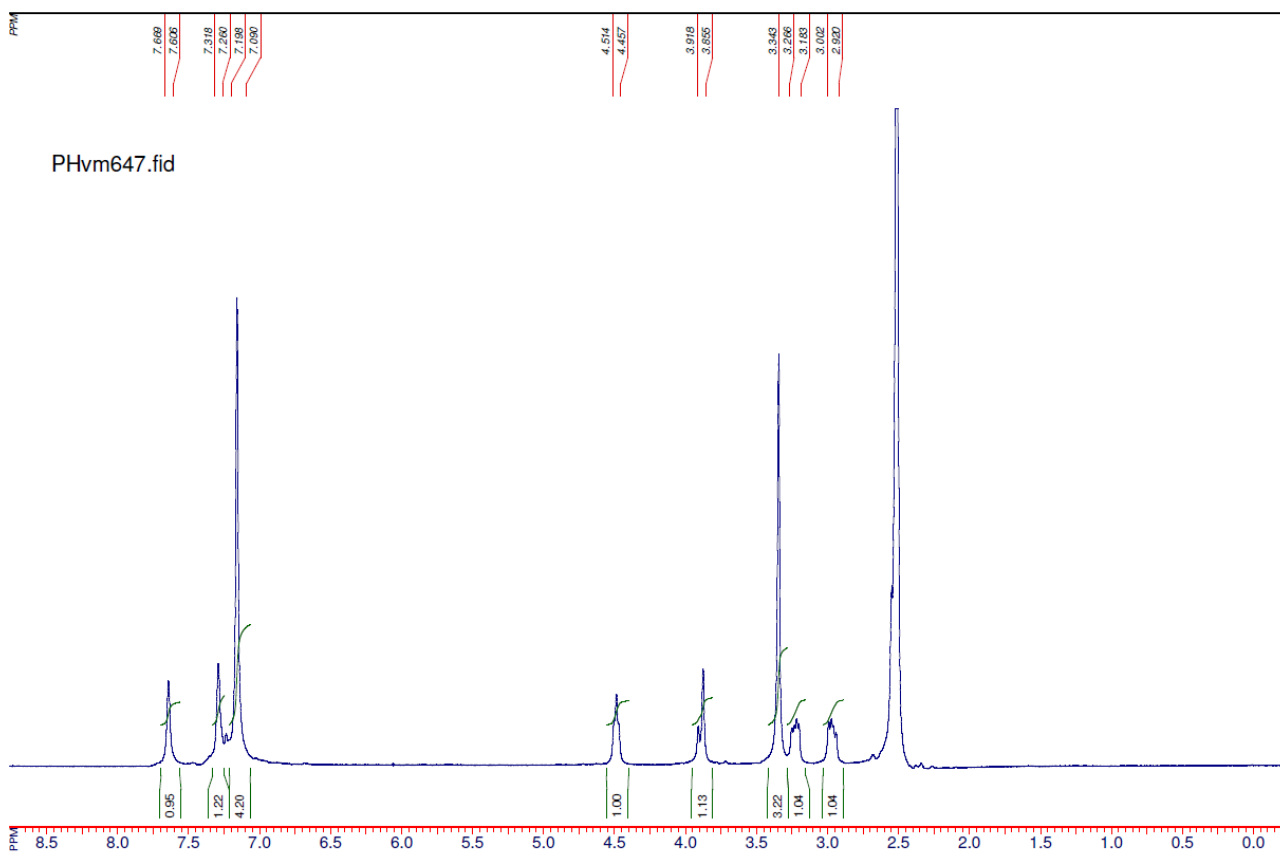


Рис. 3.1 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4,4'-дифенілметанбіс(2-бромпропанаміду) (**10в**)

Одержані експериментальні дані засвідчують, що аніонарилювання амідів та нітрилів  $\alpha,\beta$ -ненасичених карбонових кислот за умов використання як арилюючих реагентів солей бісдіазонію на основі бензидину та його похідних, відбувається за участю двох діазогруп. При цьому структура арильного фрагменту не впливає на хемоселективність реакції, яка за умовами та виходами цільових продуктів практично не відрізняється від фенілдіазонієвих солей. Пояснення цього, насамперед, криється у просторовій відокремленості та фактичній відсутності взаємовпливу діазогруп арилюючого реагенту за рахунок наявності дифенілового фрагменту.

Таблиця 3.1

Виходи та константи 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)біс(2-хлоро(бромо,тіоціанато)-  
(2-метил)пропанамідів(нітрилів)] **9а-ж – 14а-ж**

Сполука	An	X	R	R <sup>1</sup>	Вихід, %*	T.пл., °C**	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
							N	Hal	S		N	Hal	S
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
<b>9а</b>	Cl	–	H	H	46	190	7.58	19.49	–	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.67	19.41	–
<b>9б</b>	Cl	–	CH <sub>3</sub>	H	51	197	7.21	17.97	–	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.12	18.03	–
<b>9в</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	H	H	42	206	7.32	18.75	–	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.39	18.69	–
<b>9г</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	39	223	6.94	17.50	–	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.88	17.41	–
<b>9д</b>	Cl	SO <sub>2</sub>	H	H	38	208	6.59	16.47	7.52	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6.53	16.52	7.47
<b>9е</b>	Cl	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	43	211	6.19	15.56	6.94	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	6.12	15.50	7.01
<b>9є</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	H	Cl	51	196	6.18	31.60	–	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.25	31.64	–
<b>9ж</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	47	200	5.90	29.80	–	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.88	29.78	–
<b>10а</b>	Br	–	H	H	55	195	6.10	35.26	–	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.17	35.19	–
<b>10б</b>	Br	–	CH <sub>3</sub>	H	58	201	5.89	33.22	–	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.81	33.14	–
<b>10в</b>	Br	CH <sub>2</sub>	H	H	47	205	6.04	34.22	–	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.98	34.13	–
<b>10г</b>	Br	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	52	214	5.59	32.14	–	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.65	32.20	–
<b>10д</b>	Br	SO <sub>2</sub>	H	H	43	212	5.49	30.77	6.12	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	5.41	30.84	6.19
<b>10е</b>	Br	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	41	219	5.06	29.36	5.94	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	5.13	29.25	5.87
<b>10є</b>	Br	CH <sub>2</sub>	H	Cl	53	198	5.28	42.95	–	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.22	42.96	–
<b>10ж</b>	Br	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	40	202	5.00	41.08	–	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.96	40.83	–
<b>11а</b>	SCN	–	H	H	58	138	13.71	–	15.60	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	13.65	–	15.62
<b>11б</b>	SCN	–	CH <sub>3</sub>	H	61	155	12.50	–	14.69	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	12.78	–	14.62
<b>11в</b>	SCN	CH <sub>2</sub>	H	H	55	141	13.32	–	15.00	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	13.20	–	15.11
<b>11г</b>	SCN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	49	164	12.40	–	14.24	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	12.38	–	14.17
<b>11д</b>	SCN	SO <sub>2</sub>	H	H	63	179	11.93	–	20.35	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	11.81	–	20.27
<b>11е</b>	SCN	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	58	196	11.02	–	19.21	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	11.15	–	19.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
11ε	SCN	CH <sub>2</sub>	H	Cl	39	183	11.04	14.48	13.55	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	11.35	14.37	13.00
11ж	SCN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	44	199	10.59	12.90	13.02	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	10.74	13.60	12.30
12а	Cl	–	H	H	57	–*	8.32	21.60	–	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	8.51	21.54	–
12б	Cl	–	CH <sub>3</sub>	H	61	–	7.98	20.00	–	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	7.84	19.85	–
12в	Cl	CH <sub>2</sub>	H	H	64	–	8.19	20.92	–	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	8.16	20.66	–
12г	Cl	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	62	–	7.04	19.21	–	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	7.54	19.10	–
12д	Cl	SO <sub>2</sub>	H	H	73	–	7.16	17.88	8.23	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	7.12	18.03	8.15
12е	Cl	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	78	–	6.84	16.88	7.42	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	6.65	16.83	7.61
12ε	Cl	CH <sub>2</sub>	H	Cl	68	–	6.75	34.49	–	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	6.80	34.41	–
12ж	Cl	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	65	–	6.41	32.14	–	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	6.36	32.22	–
13а	Br	–	H	H	59	–	6.81	38.32	–	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6.70	38.22	–
13б	Br	–	CH <sub>3</sub>	H	62	–	6.34	35.88	–	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6.28	35.82	–
13в	Br	CH <sub>2</sub>	H	H	55	–	6.54	36.90	–	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6.48	36.98	–
13г	Br	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	50	–	6.10	34.70	–	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6.09	34.73	–
13д	Br	SO <sub>2</sub>	H	H	79	–	5.85	33.15	6.70	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	5.81	33.14	6.65
13е	Br	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	72	–	5.45	31.25	6.12	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	5.49	31.32	6.28
13ε	Br	CH <sub>2</sub>	H	Cl	65	–	5.73	45.97	–	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	5.59	46.05	–
13ж	Br	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	60	–	5.38	43.60	–	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	5.29	43.60	–
14а	SCN	–	H	H	57	–	15.02	–	17.00	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	14.96	–	17.12
14б	SCN	–	CH <sub>3</sub>	H	64	–	13.79	–	15.58	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	13.92	–	15.93
14в	SCN	CH <sub>2</sub>	H	H	51	–	14.35	–	16.62	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	14.42	–	16.51
14г	SCN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	55	–	13.48	–	15.51	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	13.45	–	15.40
14д	SCN	SO <sub>2</sub>	H	H	73	–	12.52	–	22.01	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	12.78	–	21.93
14е	SCN	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	78	–	11.87	–	20.66	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	12.01	–	20.62
14ε	SCN	CH <sub>2</sub>	H	Cl	66	–	12.35	15.63	14.00	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	12.25	15.50	14.02
14ж	SCN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	70	–	11.41	14.68	13.33	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	11.54	14.61	13.21

Примітка \* – в'язкі мастилоподібні речовини 12-14а-ж

### 3.2 Аніонарилювання похідних акрилової та метакрилової кислот тетрафлуороборатами феніленбідіазонію

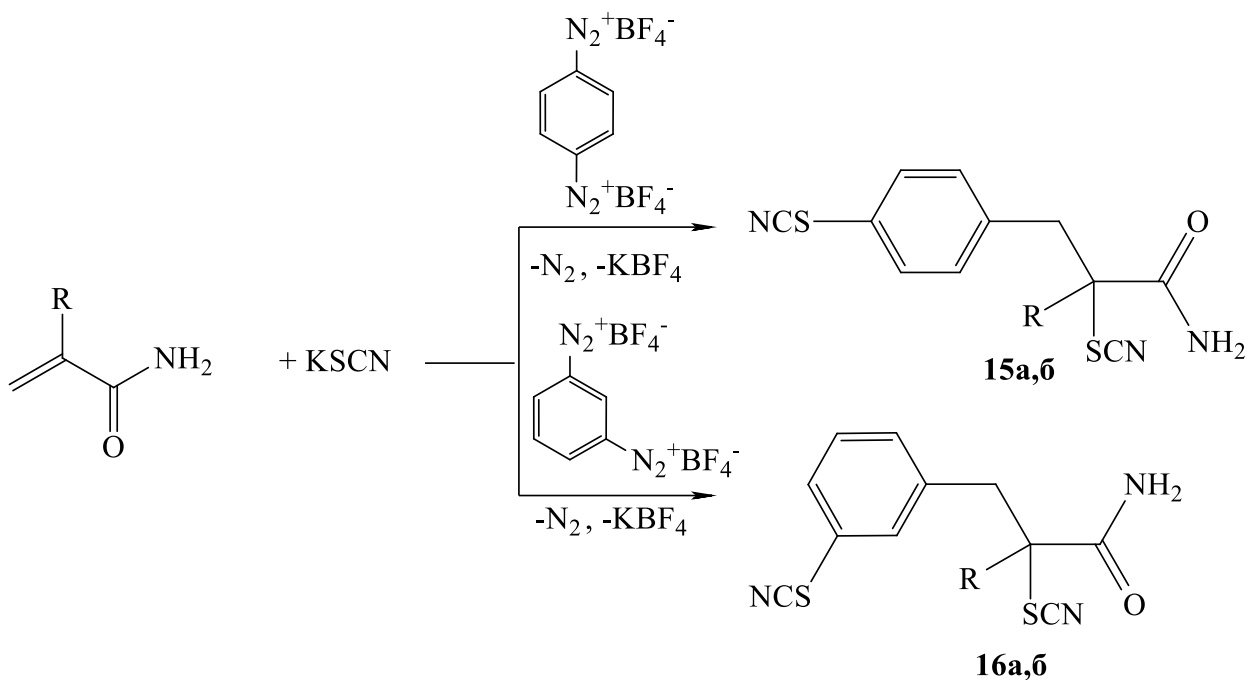
Використання солей бідіазонію, як арилюючих реагентів в реакціях Мервейна і аніонарилювання ненасичених сполук є зручним методом їх регіоселективної модифікації з метою одержання функціоналізованих похідних за участю однієї або двох діазогруп [60-63, 120].

В розд. 3.1 нами досліджено реакції галогено- і тїоціанатоарилування тетрафлуороборатів бідіазонію на основі бензидину, діамінодифенілметану, діамінодифенілсульфону та 3,3'-дихлордіамінодифенілметану, що утворюють продукти аніонарилювання амідів та нітрїлів акрилової і метакрилової кислот за участю обох діазогруп [120].

В даному розділі наведено результати досліджень взаємодії тетрафлуороборатів *n*- і *m*-феніленбідіазонію з амїдами та нітрилами акрилової і метакрилової кислот в умовах реакцій хлоро-, бромо- і тїоціанатоарилування. Використання цих діазосполук як арилюючих реагентів дозволяє змінити хемоселективність та регіонаправленість реакції аніонарилювання, за рахунок суттєвого впливу однієї діазогрупи на іншу, що передається через систему ароматичного ядра. Слід відзначити, що тетрафлуороборати феніленбідіазонію в реакціях з ненасиченими сполуками практично не вивчені, за винятком роботи [46], в якій описано взаємодію тетрафлуороборату *m*-феніленбідіазонію з акрилонїтрилом, стиреном, естерами акрилової і метакрилової кислот у присутності натрій хлориду і  $\text{CuCl}_2$ . В результаті реакції з невисокими виходами утворюються продукти хлорарилування за участю однієї діазогрупи з одночасним заміщенням другої на атоми хлору, що є основним напрямком процесу.

Нами встановлено, що тетрафлуороборати *n*- і *m*-феніленбідіазонію взаємодіють з акриламідом і метакриламідом у присутності роданїд-анїонів з утворенням продуктів тїоціанатоарилування за участю однієї і нуклеофільного заміщення другої діазогрупи на тїоціанатну – 2-тїоціанато-

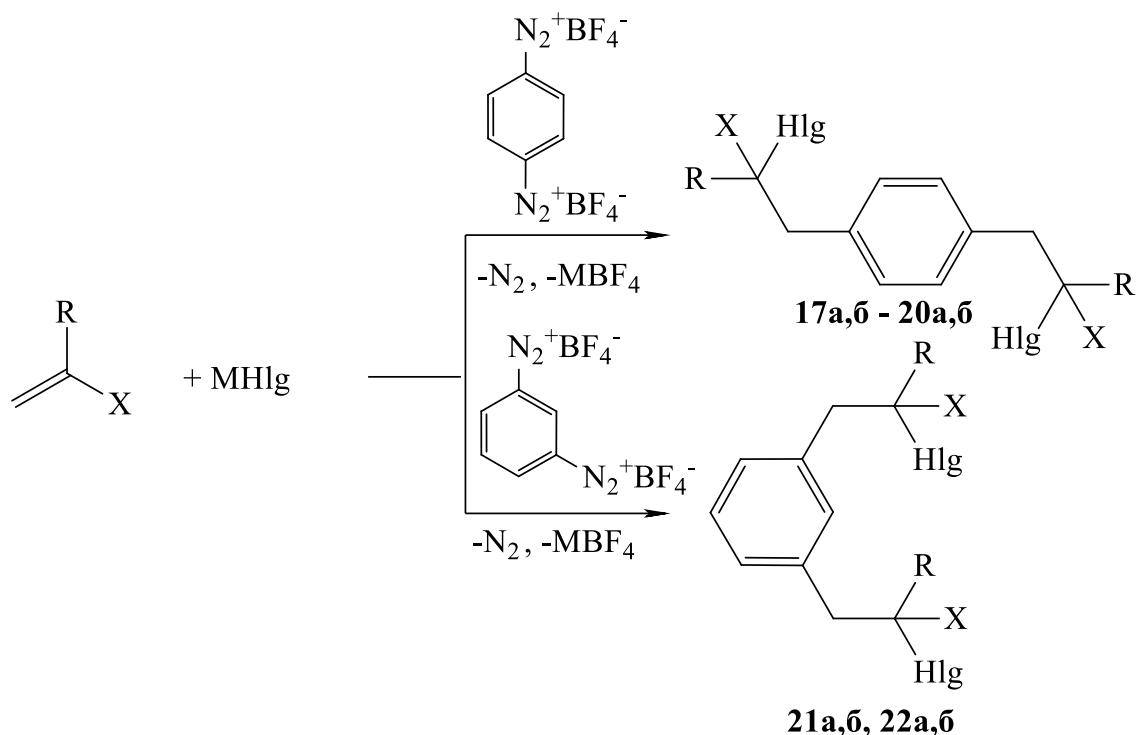
(2-метил)-3-(4-(3-)тіоціанатофеніл)пропанамідів **15a,б**, **16a,б** за схемою [121, 122]:



**15, 16:** R = H (**a**), Me (**б**)

Тіоціанатоарилування проходить у водно-ацетоновому (1:2.5) середовищі в присутності каталітичних кількостей купрум (II) тетрафлуороборату при  $-30 \div -25^{\circ}\text{C}$ . Оптимальне співвідношення реагентів - сіль феніленбїсдіазонію: амід: аніоноїдний реагент: каталізатор складає 1.0 : 2.2 : 2.2 : 0.03. Виходи тіоціанатоамідів **15**, **16** складають 44-63%. Реакція також супроводжується утворенням *n*-і *m*-дитіоціанатобензенів в кількості 20-25% (у розрахунку на сіль діазонію) і смолоподібних продуктів невстановленої будови. Проведення реакції в різних системах розчинників (ацетоні, диметилформаміді, ацетонітрилі і їх сумішах з водою), зміна співвідношення реагентів (збільшення кількостей ненасиченого амїду або нітрилу), а також послідовності їх введення в реакційну суміш не призводять до утворення продуктів тіоціанатоарилування за двома діазогрупами. З метою порівняння впливу ступеня нуклеофільності аніона на регіонаправленість реакції аніонарилування нами вивчено хлор- і бромарилування амідів і нітрилів акрилової і метакрилової кислот тетрафлуороборатами феніленбїсдіазонію. Встановлено, що основним

напрямком реакції є утворення продуктів галогенарилування за участю двох діазогруп – 3,3'-[1,4-(1,3-)фенілен]біс(2-хлоро(бромо)-(2-метил)пропанамідів(нітрилів)] **17a,б – 22a,б** за схемою:



**17-22:** Hlg = Cl (**17, 18, 21**), Br (**19, 20, 22**); X = C(O)NH<sub>2</sub> (**17, 19, 21, 22**),  
CN (**18, 20**); R = H (**a**), CH<sub>3</sub> (**б**)

Реакції проходять у водно-ацетоновому (1:2.5) середовищі при 0-25<sup>0</sup>С у присутності натрій хлориду або калій броміду і каталізатора – купрум (II) тетрафлуороборату. Виходи бісгалогенамідів та нітрилів **17-22** складають 20-51%. В процесі реакції також утворюються *n*- і *m*-дихлоро(бромо)бензени в кількостях до 40%.

У випадку реакції тетрафлуороборату *m*-феніленбісдіазонію з ненасиченими нітрилами цільові бісгалогенонітрили утворюються в слідових кількостях (до 5% за даними ЯМР <sup>1</sup>Н спектрів), а основним напрямком процесу є нуклеофільне заміщення діазогрупи на галогенід-йони. Крім цього, у випробуваних умовах спостерігається значне смолоутворення, що, ймовірно, зумовлене олігомеризацією ненасичених нітрилів в процесі реакції.



Виходи, константи і дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-)тіоціанатофеніл)пропанамідів **15**, **16** і 3,3'-(1,4-(1,3-)-фенілен)біс[2-хлоро(бромо)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)] **17-22** представлені в табл. 3.3 та 3.4.

Встановлено, що при проведенні тіоціанатоарилування метакриламиду у водно-диметилсульфоксидному (1:3) середовищі підвищується температура дедіазоніювання до  $-15^\circ\text{C}$ , зростають виходи цільового продукту і 1,4-дитіоціанатобензену та зменшується смолоутворення в реакційній суміші.

Будова одержаних продуктів аніонарилування **15-22** підтверджуються даними ІЧ і ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів. В ІЧ спектрах галогено(тіоціанато)амідів **15-17**, **19**, **21**, **22** містяться смуги поглинання карбонільної і амідної груп відповідно в областях 1688-1652 і 3404-3374  $\text{cm}^{-1}$ . Тіоціанатоаміди **15**, **16** додатково містять смуги поглинання тіоціанатної групи в ділянці 2168-2152  $\text{cm}^{-1}$ . Нітрильна група в ІЧ спектрах сполук **18**, **20** проявляється смугою поглинання в ділянці 2236-2224  $\text{cm}^{-1}$ . Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  адуктів **15-22** містять сигнали протонів ароматичних ядер в ділянці 7.63-7.04 м.ч., які для *p*-феніленового фрагменту утворюють два дублети, а *m*-феніленового – два дублети і мультиплет між ними. Протони метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами, для акрилатів утворюють два дублети дублетів з хімічними зсувами 3.40-3.13 і 3.29-2.99 м.ч., а у випадку метакрилатів проявляються двома дублетами в ділянці 3.50-3.16 м.ч. Протони метинових груп, зв'язаних з атомами галогену або тіоціанатною групою, утворюють триплети при 4.57-4.19 м.ч. (для похідних акрилонітрилу – 5.54-5.37 м.ч.), а метильні протони метакрилового фрагменту – синглети (1.91-1.72 м.ч.).

Виходи, константи і дані елементного аналізу 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-)тіоціанатофеніл)пропанамідів **15a,б**, **16a,б** та 3,3'-(1,4-(1,3-)-фенілен)біс[2-хлоро(бромо)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)] **17a,б** – **22a,б**

Сполука	An	X	Ar	R	Вихід, %*	T.пл., °C**	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
							N	Cl(Br)	S		N	Cl(Br)	S
<b>15a</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	51(56)	148	16.07	–	24.41	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	15.96	–	24.35
<b>15б</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	63 (71)	151	15.23	–	23.07	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	15.15	–	23.12
<b>16a</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	40 (42)	119	15.86	–	24.28	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	15.96	–	24.35
<b>16б</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	44 (48)	128	15.21	–	23.19	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	15.15	–	23.12
<b>17a</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	24	185	9.60	24.60	–	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.69	24.52	–
<b>17б</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	29	194	8.92	22.47	–	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.83	22.35	–
<b>18a</b>	Cl	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	25	180	11.00	28.12	–	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	11.07	28.01	–
<b>18б</b>	Cl	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	20	172	10.01	25.13	–	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	9.96	25.22	–
<b>19a</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	43	198	7.49	42.36	–	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.41	42.27	–
<b>19б</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	51	205	6.93	39.47	–	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.90	39.35	–
<b>20a</b>	Br	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	38	178	8.14	46.77	–	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	8.19	46.72	–
<b>20б</b>	Br	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	43	169	7.64	43.12	–	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	7.57	43.18	–
<b>21a</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	23	177	9.62	24.59	–	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.69	24.52	–
<b>21б</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	27	161	8.80	22.36	–	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8.83	22.35	–
<b>22a</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	35	153	7.34	42.36	–	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7.41	42.27	–
<b>22б</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	42	163	6.95	39.30	–	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.90	39.35	–

**Примітка.** а) Речовини перекристалізовані з метанолу. б) для сполук **15, 16** в дужках вказані виходи у водно-диметилсульфоксидному (1:3) середовищі.

Таблиця 3.4

Дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-тіоціанатофеніл)пропанамідів **15a,б**, **16a,б** та 3,3'-(1,4-(1,3-фенілен)біс[2-хлоро(бромо)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)] **17a,б** – **22a,б**

Сполука	Ar	-NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Ar	R
<b>15a</b>	7.59 д, 7.35 д	8.00 с, 7.76 с	3.39 дд, 3.07 дд	4.25 т
<b>15б</b>	7.63 д, 7.38 д	8.18 с, 7.93 с	3.50 д, 3.16 д	1.84 с
<b>16a</b>	7.44 д, 7.39-7.34 м, 7.27 д	6.01 с, 5.78 с	3.23 дд, 2.99 дд	4.19 т
<b>16б</b>	7.48 д, 7.44-7.38 м, 7.32 д	6.07 с, 5.88 с	3.38 д, 3.31 д	1.80 с
<b>17a</b>	7.54 д, 7.29 д	7.73 с, 7.36 с	3.18 дд, 3.10 дд	4.57 т
<b>17б</b>	7.18 с	7.52 с, 7.45 с	3.27 д, 3.20 д	1.90 с
<b>18a</b>	7.43 д, 7.37 д	–	3.37 дд, 3.20 дд	5.54 т
<b>18б</b>	7.36 с	–	3.34 д, 3.25 д	1.91 с
<b>19a</b>	7.50 д, 7.22 д	7.66 с, 7.24 с	3.13 дд, 3.06 дд	4.51 т
<b>19б</b>	7.60 д, 7.36 д	8.16 с, 7.93 с	3.50 д, 3.18 д	1.84 с
<b>20a</b>	7.36 с	–	3.40 дд, 3.29 дд	5.37 т
<b>20б</b>	7.49 д, 7.25 д	–	3.45 д, 3.36 д	1.78 с
<b>21a</b>	7.29-7.09 д	7.49 с, 7.36 с	3.30 дд, 3.21 дд	4.52 т
<b>21б</b>	7.31-7.18 м	7.66 с, 7.52 с	3.50 д, 3.35 д	1.86 с
<b>22a</b>	7.22-7.04 м	7.52 с, 7.27 с	3.24 дд, 3.17 дд	4.48 т
<b>22б</b>	7.27-7.11 м	7.60 с, 7.42 с	3.47 д, 3.33 д	1.72 с

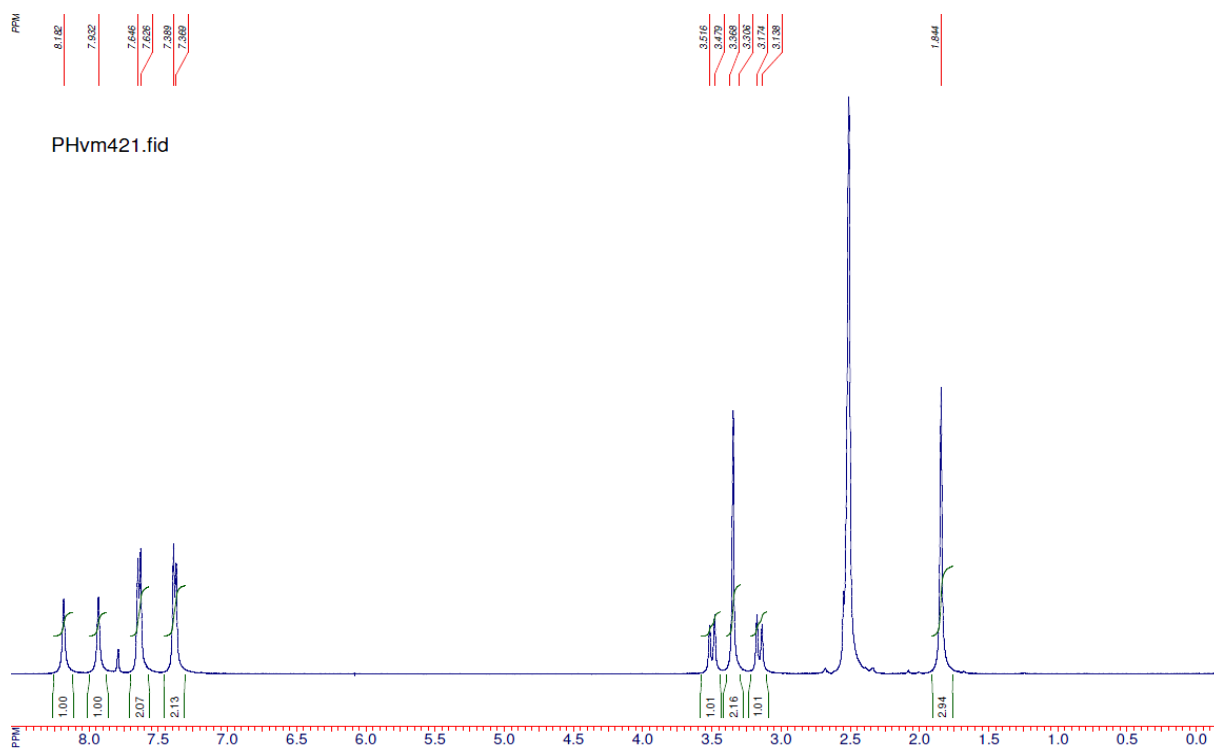


Рис. 3.2. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанаміду (**156**)

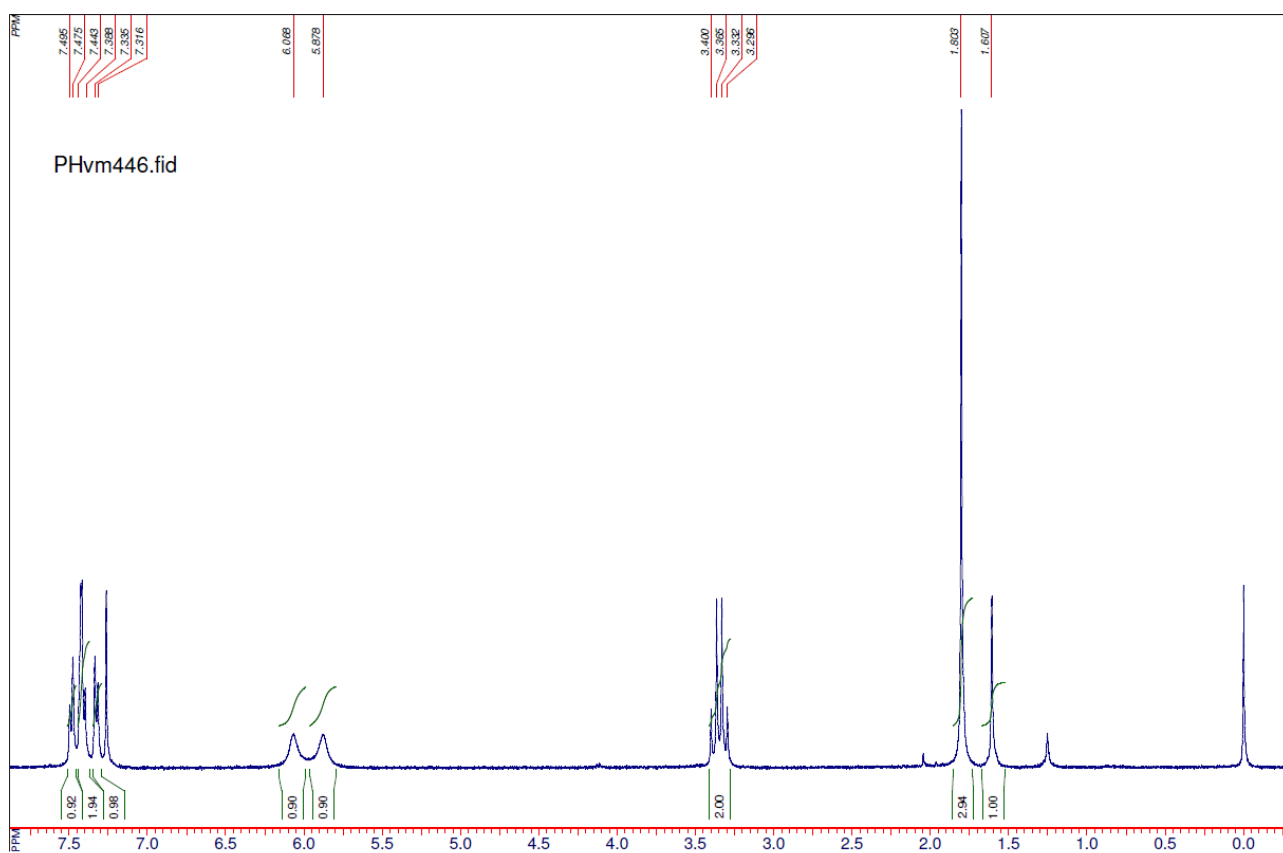


Рис. 3.3. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 2-тіоціанато-(2-метил)-3-((3-тіоціанатофеніл)пропанаміду ( $\text{CDCl}_3$ ) (**166**)

Основними чинниками, які впливають на перебіг реакції аніонарилювання є кількість каталізатора, співвідношення реагентів, температурний режим та реакційне середовище.

Нами вивчено вплив кількісного співвідношення реагентів та природи розчинника на перебіг реакції тіоціанатоарилювання на прикладі взаємодії тетрафлуороборату *n*-феніленбісдіазонію з акриламідом у присутності калій роданіду.

Емпірично встановлено, що співвідношення кількості каталізатора в реакціях аніонарилювання до солі діазонію становить 10% [35, 39]. Нами в реакцію було введено 20% каталізатора згідно стехіометричних розрахунків (дві діазогрупи) в результаті чого спостерігалось бурхливе виділення азоту при температурі нижче  $-35^{\circ}\text{C}$ . Аналіз продуктів реакції в цих умовах показав, що лише 15% становить 1,4-дитіоціанатобензен, інша частина – це діазобарвники та смолоподібні полімерні речовини невідомого складу. Продуктів тіоціанатоарилювання виявлено не було. Позитивних результатів не було отримано і при зменшенні кількості каталізатора до 10%. При введенні каталізатора в реакційну суміш 3% від солі бісдіазонію нами одержано продукт тіоціанатоарилювання **15a** в кількості 59% та 24% 1,4-дитіоціанатобензену **5b**, при цьому температура реакції становила  $-22^{\circ}\text{C} \div -20^{\circ}\text{C}$ , а азот виділявся рівномірно. Зменшення кількості каталізатора до 1% призводило до підвищення температури дедіазоніювання ( $-10^{\circ}\text{C}$ ), збільшення виходу продукту конкуруючої реакції Зандмейєра до 40% та зменшення виходу цільового тіоціанатоаміду **15a** до 27%.

Нами було проведено пошук оптимального співвідношення реагентів – сіль бісдіазонію : ненасичена сполука : аніоноідний реагент. Найбільш оптимальним виявилось співвідношення 1 : 2.2 : 2.2 при якому вихід продукту аніонарилювання склав 63%.

Збільшення кількості ненасиченої сполуки та аніоноїдного реагенту до співвідношення 1 : 3.0 : 3.0 приводить до значної полімеризації та зниження виходу продукту тіоціанатоарилювання, а зменшення кількості цих реагентів

до співвідношення 1 : 1.0 : 1.0 – до зниження виходу тіоціанатоаміду **15a** і збільшення частки 1,4-дитіоціанатобензену.

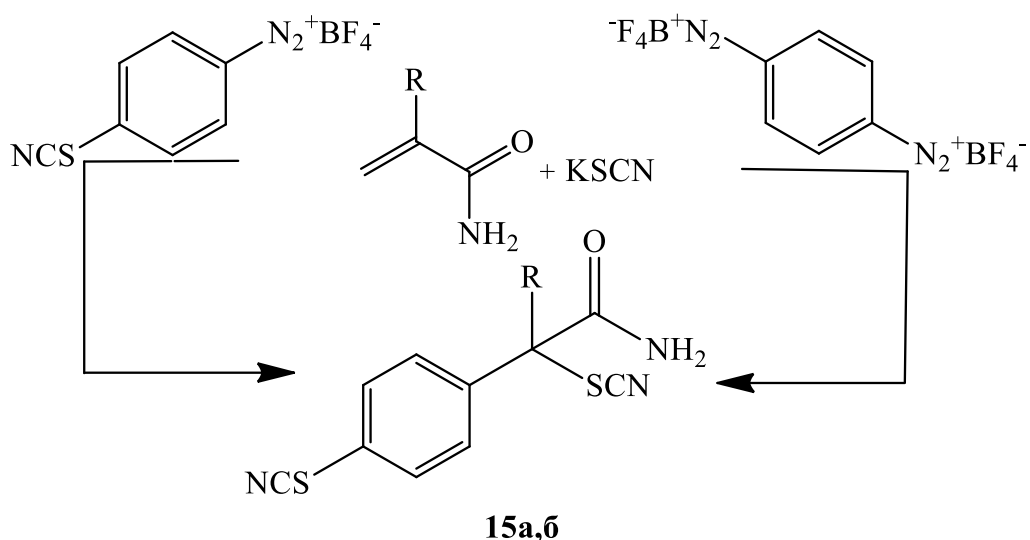
Проведення реакції в різних системах розчинників (ацетоні, ДМФА, ДМСО, ацетонітрилі та їх сумішах з водою) не призводять до утворення продуктів тіоціанатоарилування за участю обох діазогруп. Реакційне середовище впливає лише на температуру дедіазоніювання та визначає співвідношення між продуктами тіоціанатоарилування і нуклеофільного заміщення діазогрупи. Результати даних досліджень наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5.

Виходи 2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанаміду **15a** та 1,4-дитіоціанатобензену **5в**, залежно від реакційного середовища

Розчинник	Оптимальна температура дедіазоніювання, °С	Вихід, %	
		Продукт тіоціанатоарилування <b>15 a</b>	1,4-дитіоціанатобензен <b>5в</b>
Ацетон-вода (2:1)	-20°C	63	24
Ацетон	-29°C	41	35
Ацетонітрил-вода (2:1)	-22°C	48	36
Ацетонітрил	-27°C	23	50
ДМСО	-24°C	54	33
ДМСО-вода (3:1)	-15°C	71	29
ДМФА	-30°C	61	31
ДМФА-вода (3:1)	-18°C	68	22

Структуру тіоціанатоамідів **15a**, **б** нами доведено також за допомогою зустрічного синтезу з діазотованого 4-тіоціанатоаніліну за схемою:



4-Тіоціанатоанілін діазотували та одержаний тетрафлуороборат 4-тіоціанатофенілдіазонію вводили в реакцію тіоціанотоарилування. Встановлено, що дана реакція проходить у водно-ацетоновому (1:2.5) середовищі у присутності калій роданіду і каталітичних кількостей купрум (II) тетрафлуороборату при  $-15^{\circ}\text{C}$ – $-10^{\circ}\text{C}$ . Виходи тіоціанатоамідів **15a,б** в цих умовах на 10-15% вищі, ніж у випадку використання тетрафлуороборату 1,4-феніленбїсдіазонію.

Таким чином, солі діазонію на основі *n*- і *m*-фенілендіамінів характеризуються достатньо високою реакційною здатністю в реакціях дедіазоніювання. На відміну від тетрафлуороборатів дифенілбїсдіазонію для них більш характерні реакції нуклеофільного заміщення діазогрупи, що особливо проявляється за умов використання сильних нуклеофілів. Сукупність наведених факторів, а також те, що реакції аніонарилювання і Зандмейєра проходять приблизно при однаковій температурі, дозволяє одночасно поєднувати ці процеси в межах одного арилюючого реагенту.

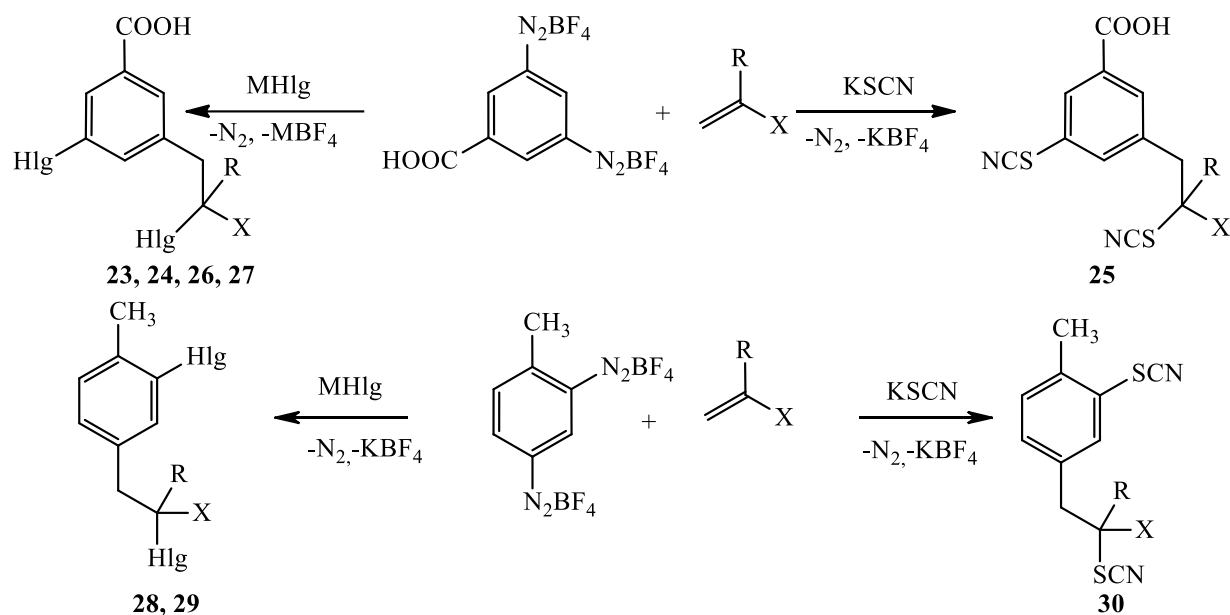
### 3.3. Солі бісдіазонію на основі заміщених *m*-фенілендіамінів в реакціях хлоро-, бромо-, та тіоціанатоарилування амідів та нітрилів акрилової та метакрилової кислот

Хлориди *m*-феніленбісдіазонію в умовах реакції Меєрвейна утворюють продукти хлорарилування ненасичених сполук за участю однієї діазогрупи, що найбільш ймовірно обумовлено електронними та стеричними ефектами [46]. Аналогічна регіонаправленність спостерігається у випадку тіоціанатоарилування акриламідів і метакриламідів тетрафлуороборатами *n*- і *m*-феніленбісдіазонію [122].

З метою з'ясування нових закономірностей і розширення синтетичних можливостей реакції аніонарилування нами запропоновано введення в неї солей бісдіазонію, отриманих на основі монозаміщених *m*-фенілендіамінів – тетрафлуороборатів 5-карбоксифенілен-1,3-бісдіазонію та 4-метилфенілен-1,3-бісдіазонію. Дані щодо їх використання, як арилюючих реагентів в літературі відсутні [31–33, 35, 39, 40].

Нами встановлено, що взаємодія тетрафлуороборатів 5-карбоксифенілен-1,3-бісдіазонію з амидами, нітрилами акрилової і метакрилової кислот у присутності хлорид-, бромід- або роданід-аніонів проходить з утворенням продуктів аніонарилування за участю однієї діазогрупи і паралельного заміщення другої на атоми галогену або тіоціанатну групу – 3- [3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойних кислот **23-27**. Тетрафлуороборат 4-метилфенілен-1,3-бісдіазонію в умовах реакції аніонарилування акриламідів і метакриламідів утворює 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанаміди **28-30** [123-125]:





**23-30:** X = C(O)NH<sub>2</sub> (**23-25**, **28-30**), CN (**26**, **27**); Hlg = Cl (**23**, **26**, **28**),

Br (**24**, **27**, **29**); R = H (**a**), Me (**б**); M = Na, K

Реакції проходять у водно-ацетоновому (1:2.5) середовищі при  $-25 \div +10^\circ\text{C}$  в присутності каталізатора – купрум (II) тетрафлуороборату. Оптимальне співвідношення реагентів – сіль феніленбїсдіазонію: амід: аніоноідний реагент: каталізатор – 1.0 : 2.2 : 2.2 : 0.03.

Виходи продуктів аніонарилювання складають 33-71%. Реакції також супроводжуються утворенням продуктів нуклеофільного заміщення діазогрупи - 3,5-дихлоро(бромо, тіоціанато)бензойних кислот і 4-метил-1,3-дихлоро(бромо, тіоціанато)бензенів (10-30%) та смолоподібних речовин невстановленої будови. Спроби реалізувати реакції аніонарилювання нітрїлів акрилової і метакрилової кислот з використанням тетрафлуороборату 4-метилфенілен-1,3-бїсдіазонію виявилися невдалими. Аналогічний результат спостерїгався за умов тіоціанатоарилювання ненасичених нітрїлів тетрафлуороборатом 5-карбоксіфенілен-1,3-бїсдіазонію. В умовах реакцій основними продуктами є 4-метил-1,3-дихлоро(бромо, тіоціанато)бензени і 3,5-дитіоціанатобензойна кислота. Ймовїрним поясненням цього факту є те, що реакція Зандмейєра зазвичай проходить при більш високїй температурї, нїж аніонарилювання, але у випадку сильних нуклеофїлів, таких як тіоціанат-

аніон, і активних арилюючих реагентів температурний режим конкуруючих процесів практично співпадає.

Виходи, константи і дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 3- [3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)-бензойних кислот **23-27** і 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанамідів **28-30** представлені в табл. 3.4-3.5. Будову продуктів аніонарилювання **23-30** підтверджують дані ІЧ і ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопії. В ІЧ спектрах сполук **23-25**, **28-30** спостерігаються смуги поглинання карбонільної і амідної груп в ділянках 1688-1660 і 3404-3386  $\text{cm}^{-1}$  відповідно. Смуги поглинання нітрильної групи сполук **26**, **27** проявляються при 2244-2232  $\text{cm}^{-1}$ . Тіоціанатоаміди **25**, **30** додатково характеризуються смугами поглинання тіоціанатних груп (2164-2152  $\text{cm}^{-1}$ ). ЯМР  $^1\text{H}$  спектри галогено(тіоціанато)амідів(нітрілів) **23-30** містять сигнали протонів ароматичних ядер (три синглети в ділянці 8.07-7.28 м.ч.). Протони метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами для похідних акрилової кислоти утворюють два дублети дублетів (3.56-3.29 і 3.47-3.15 м.ч.), а для метакрилатів – два дублети (3.55-3.41 і 3.49-3.13 м.ч.). Протони  $\text{NH}_2$ -груп амідного фрагменту сполук **23-25**, **28-30** проявляються двома синглетами в ділянці 8.19-7.52 м.ч., метинові протони сполук **23-30a** – триплетами (5.52-4.27 м.ч.), а метильні протони сполук **23-30b** – синглетами (1.97-1.76 м.ч.). Протони карбоксильної групи сполук **23-27** утворюють широкі синглети в ділянці слабого поля (~ 13.4-13.2 м.ч.), а протони метильної групи, зв'язаної з ароматичним ядром, сполук **28-30** – синглети (2.44-2.40 м.ч.). Співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів вказує на наявність у структурі молекул сполук **23-30** лише одного пропанамідного (нітрильного) фрагменту, тим самим підтверджуючи утворення в процесі реакції продуктів аніонарилювання за участю однієї діазогрупи.

Виходи, константи і дані елементного аналізу 3-[3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойних кислот **23-27** і 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанамідів **28-30**

Сполука	An	X	R	Вихід, %*	<i>T.пл., °C</i> *	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
						N	Cl(Br)	S		N	Cl(Br)	S
<b>23a</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	H	40	165	5.48	27.19	–	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	5.34	27.05	–
<b>23б</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	45	139	5.21	26.00	–	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	5.07	25.68	–
<b>24a</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	H	58	174	4.11	45.41	–	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	3.99	45.53	–
<b>24б</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	51	162	3.95	43.80	–	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	3.84	43.78	–
<b>25a</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	H	63	197	12.45	–	20.01	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	12.53	–	19.12
<b>25б</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	71	191	12.39	–	18.11	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	12.03	–	18.35
<b>26a</b>	Cl	CN	H	33	121	5.81	29.15	–	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5.74	29.05	–
<b>26б</b>	Cl	CN	CH <sub>3</sub>	38	148	5.43	27.52	–	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	5.43	27.47	–
<b>27a</b>	Br	CN	H	50	149	4.38	48.25	–	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4.21	47.99	–
<b>27б</b>	Br	CN	CH <sub>3</sub>	53	155	4.15	46.11	–	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4.04	46.05	–
<b>28a</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	H	36	116	6.18	29.99	–	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	6.03	30.55	–
<b>28б</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	40	134	5.89	29.00	–	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO	5.69	28.81	–
<b>29a</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	H	44	129	4.30	50.00	–	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> NO	4.36	49.78	–
<b>29б</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	53	144	4.00	47.75	–	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> NO	4.18	47.70	–
<b>30a</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	H	59	169	13.84	–	21.54	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	13.76	–	21.00
<b>30б</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	65	164	13.24	–	20.97	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>2</sub>	13.15	–	20.08

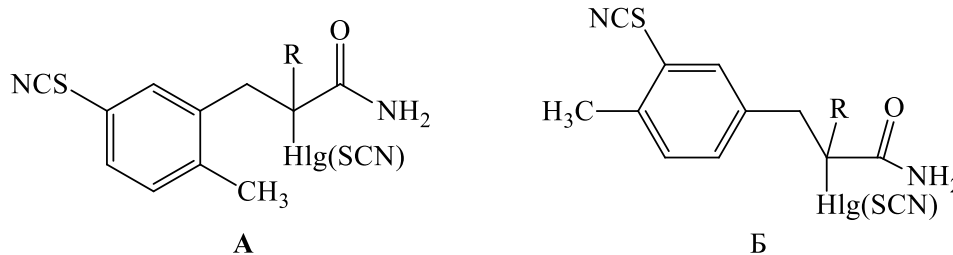
Таблиця 3.7

Дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 3-[3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойних кислот **23-27** і 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанамідів **28-30**

Сполука	An	X	R	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.ч.
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>23a</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	H	13.27 ш. с (1H, HOOC), 7.72 с, 7.51 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.83 с, 7.80 с, 7.62 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 4.57 т (1H, CH(Cl)), 3.52 дд, 3.33 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
<b>23б</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	13.19 ш. с (1H, HOOC), 7.70 с, 7.52 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.91 с, 7.89 с, 7.70 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.55 д, 3.49 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.83 с (3H, CH <sub>3</sub> )
<b>24a</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	H	13.41 ш. с (1H, HOOC), 7.66 с, 7.59 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.89 с, 7.82 с, 7.69 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 4.49 т (1H, CH(Br)), 3.46 дд, 3.27 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
<b>24б</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	13.34 ш. с (1H, HOOC), 7.63 с, 7.55 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.93 с, 7.88 с, 7.73 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.52 д, 3.45 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.76 с (3H, CH <sub>3</sub> )
<b>25a</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	H	13.45 ш. с (1H, HOOC), 7.77 с, 7.52 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 8.04 с, 7.96 с, 7.80 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 4.30 т (1H, CH(SCN)), 3.42 дд, 3.21 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ).
<b>25б</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	13.27 ш. с (1H, HOOC), 8.19 с, 8.00 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 8.07 с, 7.92 с, 7.70 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.55 д, 3.23 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.87 с (3H, CH <sub>3</sub> )
<b>26a</b>	Cl	CN	H	13.30 ш. с (1H, HOOC), 8.03 с, 7.99 с, 7.74 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 5.52 т (1H, CH(Cl)), 3.50 дд, 3.41 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
<b>26б</b>	Cl	CN	CH <sub>3</sub>	13.18 ш. с (1H, HOOC), 7.99 с, 7.96 с, 7.72 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.60 д, 3.47 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.97 с (3H, CH <sub>3</sub> )

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>27a</b>	Br	CN	H	13.42 ш. с (1H, HOOC), 7.98 с, 7.96 с, 7.87 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 5.43 т (1H, CH(Br)), 3.56 дд, 3.47 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
<b>27б</b>	Br	CN	CH <sub>3</sub>	13.38 ш. с (1H, HOOC), 8.02 с, 7.99 с, 7.91 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.53 д, 3.44 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.82 с (3H, CH <sub>3</sub> )
<b>28a</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	H	8.03 с, 7.80 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.45 с, 7.30 с, 7.22 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 4.52 т (1H, CH(Cl)), 3.38 дд, 3.25 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 2.42 с (3H, CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
<b>28б</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	8.06 с, 7.88 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.48 с, 7.34 с, 7.25 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.41 д, 3.22 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 2.44 с (3H, CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.80 с (3H, CH <sub>3</sub> )
<b>29a</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	H	8.10 с, 7.95 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.51 с, 7.40 с, 7.32 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 4.46 т (1H, CH(Br)), 3.36 дд, 3.19 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 2.41 с (3H, CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
<b>29б</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	8.14 с, 7.98 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.55 с, 7.44 с, 7.32 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.42 д, 3.18 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 2.40 с (3H, CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.84 с (3H, CH <sub>3</sub> )
<b>30a</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	H	8.17 с, 7.91 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.50 с, 7.36 с, 7.28 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 4.27 т (1H, CH(SCN)), 3.29 дд, 3.15 дд (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 2.44 с (3H, CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )
<b>30б</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	8.17 с, 7.94 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 7.53 с, 7.40 с, 7.29 с (3H, C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 3.47 д, 3.13 д (2H, -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 2.42 с (3H, CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ), 1.83 с (3H, CH <sub>3</sub> )

Дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів не дозволили однозначно визначити структуру амідів **28-30**, оскільки аніонарилювання може проходити за участю діазогрупи в *орто*- та *пара*-положенні відносно метильної групи. Ймовірні структурні ізомери сполук **28-30** мають близькі спектральні характеристики:



З метою підтвердження будови тіоціанатоаміду **30б** нами був проведений комплексний ЯМР аналіз (NOESY, COSY, HSQC, HMBC). Результати віднесення сигналів ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  представлені на рис. 3.4, а повний перелік знайдених кореляцій - в табл. 3.8. Крос-піки в спектрах NOESY даної сполуки 3.13  $\leftrightarrow$  7.29, 3.13  $\leftrightarrow$  7.53, 3.47  $\leftrightarrow$  7.29, 3.47  $\leftrightarrow$  7.53, 2.42  $\leftrightarrow$  7.40, а також у спектрах HMBC 2.42  $\leftrightarrow$  123.75, 2.42  $\leftrightarrow$  131.71, 3.13  $\leftrightarrow$  132.30, 3.13  $\leftrightarrow$  133.67, 3.47  $\leftrightarrow$  132.30, 3.47  $\leftrightarrow$  133.67 підтверджують, що сполука **30б** відповідає структурі 3-(4-метил-3-тіоціанатофеніл)-2-метил-2-тіоціанатопропанаміду. Слід зазначити, що в спектрі HMBC не проявилися кореляції з сигналами  $^{13}\text{C}$  113.92 і 111.34, тому співвідношення цих сигналів відповідає загальним уявленням про розподіл електронної густини.

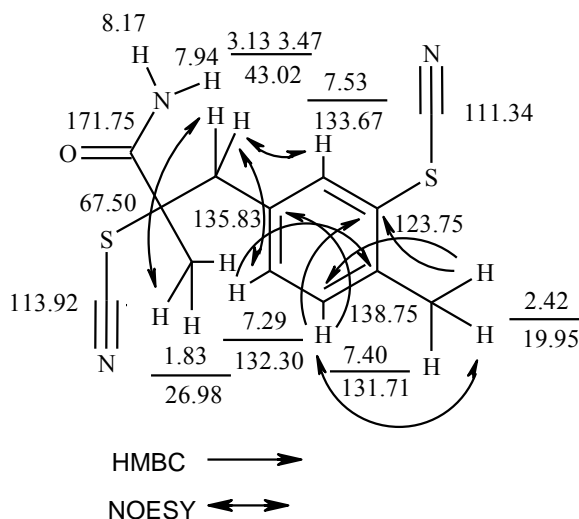


Рис. 3.4. Основні кореляції (показані стрілками), співвідношення сигналів (м.ч.) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  сполуки **30б**

Таблиця 3.8

Перелік кореляцій, знайдених в спектрах COSY, NOESY, HSQC, HMBC сполуки **306**

$^1\text{H}, \delta$	$^1\text{H}, \delta$		$^{13}\text{C}, \delta$	
	<i>COSY</i>	<i>NOESY</i>	<i>HSQC</i>	<i>HMBC</i>
1.83	-	3.13, 3.47, 7.29, 7.53, 7.94, 8.17	26.98	43.02, 171.75
2.42	7.40	7.40	19.95	123.75, 138.75
3.13	3.47	1.83, 3.47, 7.29, 7.53	43.02	67.50, 171.75, 135.83, 132.30, 133.67
3.47	3.13	1.83, 3.13, 7.29, 7.53, 7.94, 8.17	43.02	67.50, 171.75, 135.83, 132.30, 133.67
7.29	7.53, 7.40	1.83, 3.13, 3.47, 7.40, 7.53, 7.94, 8.17	132.30	133.67, 138.75
7.40	7.29, 2.42	2.42, 7.29	131.71	123.75, 135.83
7.53	7.29	1.83, 3.13, 3.47, 7.29, 7.94, 8.17	133.67	138.75, 132.30
7.94	-	1.83, 3.47, 7.53, 7.29	-	67.50
8.17	-	1.83, 3.47, 7.53, 7.29	-	-

Таким чином, за умов використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 4-метилфенілен-1,3-бисдіазонію тіоціанатоарильовання і реакція Зандмейера проходить за участю діазогруп, які знаходяться в *para*- і *ortho*-положеннях відповідно.

Отже, взаємодія тетрафлуороборатів 5-карбоксіфенілен- і 4-метилфенілен-1,3-бисдіазонію з амідами, нітрилами акрилової і метакрилової кислот у присутності галогенід- або тіоціанат-аніонів проходить з утворенням моноаніонарильованих похідних. Така хемоселективність реакцій, ймовірно, визначається високою реакційною здатністю арилюючих реагентів і нуклеофільністю аніонів, що узгоджується з даними робіт [26, 37-41].

**РОЗДІЛ 4**  
**НАПРЯМКИ СИНТЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ**  
**АНІОНАРИЛЮВАННЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК**  
**БІСДІАЗОНІЄВИМИ СОЛЯМИ**

**4.1 Синтез азидів, N,N-діетилдитіокарбаматів та O-етилдитіокарбонатів**  
**на основі продуктів бромарилювання**

Органічні азиди займають важливе місце в хімії енергоємних сполук. Азидогрупа істотно (на 250 - 330 кДж / моль) підвищує ентальпію утворення сполуки і вміст нітрогену. Тому органічні азиди знаходять широке застосування як високоенергетичні добавки і компоненти, що підвищують швидкість горіння. Оскільки введення в структуру молекули азидогрупи істотно знижує температуру плавлення сполук, вони часто розглядаються як активні пластифікатори [125]. Різноманітні полімери, що містять азидогрупу, використовуються як активні сполучні компоненти для твердих ракетних палив. Органічні азиди так само цікаві як проміжні продукти для синтезу гетероциклічних сполук, важливе місце серед яких займають похідні 1,2,3-триазолу. Вони знаходять широке застосування при розробці лікарських препаратів, інсектицидів, фунгіцидів, інгібіторів корозії, оптичних відбілювачів і хемілюмінесцентних матеріалів.

Тривалий час азиди залишалися важкодоступним класом органічних сполук. За останні двадцять років становище кардинально змінилося в результаті впровадження в практику органічного синтезу біполярних апротонних розчинників і міжфазного каталізу. На даний час первинні та вторинні азиди одержують за допомогою звичайних реакцій бімолекулярного нуклеофільного заміщення з участю азид-йона [126, 127]. Ароматичні азиди синтезують взаємодією солей діазонію з азидом натрію [128] або за нітרוзуванням арилгідразинів [129].

Важливе місце з-поміж органічних азидів займають азидокарбонільні похідні, інтерес до яких останнім часом суттєво зріс. Зокрема, ацилазиди широко використовуються для одержання ізоціанатів, оскільки в даному



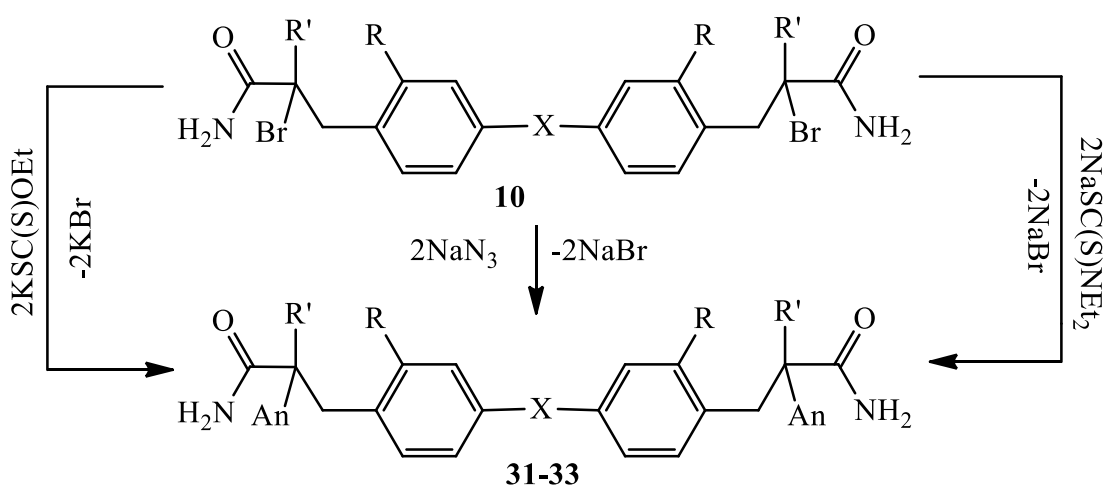
випадку не застосовують небезпечний фосген і реакція термічного перегрупування (реакція Курціуса) відбувається у м'яких умовах.

Нещодавно з'ясована можливість прямої лактимізації азидної та амідної груп в умовах відновної циклізації за типом реакції Штаудінгера, що дозволяє конструювати піролопіперазинові похідні, які використовуються для синтезу бромопірольних алкалоїдів. Амідні в комбінації з азидами також були апробовані в синтезі циклічних іміносполук за допомогою внутрішньомолекулярної реакції *aza*-Віттіга [125].

Наведені приклади підтверджують актуальність використання азидамідів як лабільних синтонів для одержання гетероциклічних сполук.

З метою синтезу арилалкільних біс(азидоамідів) нами реалізований двостадійний процес через проміжну стадію галогеноамідів [130, 131].

На першій стадії були синтезовані продукти бромарилування акриламідів і метакриламідів солями бісдіазонію на основі бензидину та його похідних – 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)- біс(2-бromo-(2-метил)пропанамід)], які надалі перетворені в біс(2-азидо-(2-метил)пропанамід) **10а-ж** реакцією нуклеофільного заміщення під дією натрій азиду, натрій *N,N*-діетилдитіокарбамату або калій етилксантогенату.



**31-33:** An= N<sub>3</sub> (**31а-ж**), SC(S)NEt<sub>2</sub> (**32а, б**), SC(S)OEt (**33а, б**); X = – (**10а, б**, **31а, б**, **32 а, б**), CH<sub>2</sub> (**10в, г, є, ж**, **31в, г, є, ж**, **33а, б**), SO<sub>2</sub> (**10д, е**, **31д, е**); R = H (**10а-е**, **31а-е**, **32а, б**), Cl (**10є-ж**, **31є-ж**, **33 а, б**); R' = H (**а, в, д, є**), Me (**б, г, е, ж**)

Таблиця 4.1

Виходи, температури плавлення, дані елементного аналізу і ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)біс(2-азидо(N,N-діетилдитіокарбамато, O-етилдитіокарбонато)-(2-метил)-пропанамідів)] **31-33**

Сполука	Вихід, %	Т.пл., $^{\circ}\text{C}$ *	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %		Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.ч.
			N	S (Cl)		N	S (Cl)	
<b>31a</b>	90	148-150	29.81	–	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_2$	29.61	–	7.95 с, 7.67 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.63 д, 7.36 д (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.02 т (2H, $\text{CHN}_3$ ); 3.12 дд, 2.97 дд (4H, $\text{CH}_2$ )
<b>31б</b>	92	153-154	27.32	–	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_2$	27.57	–	7.88 с, 7.64 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.60 д, 7.38 д (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.15 д, 3.02 д (4H, $\text{CH}_2$ ); 1.66 с (6H, $\text{CH}_3$ )
<b>31в</b>	82	187-190	28.50	–	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2$	28.55	–	7.65 с, 7.34 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.18 с (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.93 т (2H, $\text{CHN}_3$ ); 3.89 с (2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.04 дд, 2.87 дд (4H, $\text{CH}_2$ )
<b>31г</b>	84	191-193	26.77	–	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_2$	26.65	–	7.72 с, 7.40 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.15 с (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.90 с (2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.18 д, 3.00 д (4H, $\text{CH}_2$ ); 1.70 с (6H, $\text{CH}_3$ )
<b>31д</b>	89	200-202	25.41	7.30 (S)	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}$	25.33	7.25 (S)	7.82 с, 7.59 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.86 д, 7.53 д (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.00 т (2H, $\text{CHN}_3$ ); 3.22 дд, 3.10 дд (4H, $\text{CH}_2$ )
<b>31е</b>	90	205-208	23.71	7.00 (S)	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}$	23.80	6.82 (S)	7.89 с, 7.66 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.80 д, 7.48 д (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.21 д, 3.04 д (4H, $\text{CH}_2$ ); 1.72 с (6H, $\text{CH}_3$ )
<b>31є</b>	83	106-107	24.30	15.29 (Cl)	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2$	24.29	15.37 (Cl)	7.68 с, 7.44 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.36 с, 7.29 д, 7.19 д (6H, $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.99 т (2H, $\text{CHN}_3$ ); 3.91 с (2H, $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.13 дд, 3.03 дд (4H, $\text{CH}_2$ )
<b>31ж</b>	80	118-120	22.99	14.50 (Cl)	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2$	22.90	14.49 (Cl)	7.70 с, 7.53 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.41 с, 7.28 д, 7.21 д (6H, $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.90 с (2H, $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.26 д, 3.14 д (4H, $\text{CH}_2$ ); 1.74 с (6H, $\text{CH}_3$ )
<b>32a</b>	87	194-195	10.54	21.48	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4$	9.48	21.71	7.53 с, 7.29 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.45 д, 7.09 д (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.01 т (2H, $\text{CHSC(S)NEt}_2$ ); 3.81 -3.49 м (8H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 2H, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.06 дд (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.14 т (12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )
<b>32б</b>	91	198-199	10.01	20.90	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_4$	9.05	20.72	7.40 с, 7.22 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.45 д, 7.09 д (8H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.90 -3.57 м (8H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 2H, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.15 дд (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.44 с (6H, $\text{CH}_3$ ), 1.17 т (12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )
<b>33a</b>	84	168-169	4.95	21.00 (11.53)	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$	4.63	21.18 (11.71)	7.48 с, 7.36 с (4H, $\text{NH}_2$ ); 7.35 - 7.01 м (6H, $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 4.12 с (2H, $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 4.01 т (2H, $\text{CHSC(S)OEt}$ ); 3.81 -3.49 м (6H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 2H, $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3$ ); 3.01 дд (2H, $\text{CH}_2$ ), 1.09 т (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2$ )

336	86	173-174	4.72	19.75 (10.11)	$C_{27}H_{32}Cl_2N_2O_4S_4$	4.32	19.80 (10.95)	7.44 c, 7.38 c (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.34-6.97 м (6H, -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -); 4.14 c (2H, -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -); 3.77 -3.43 м (8H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 2H, CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ); 3.09 д (2H, CH <sub>2</sub> ), 1.48 c (6H, CH <sub>3</sub> ); 1.12 т (12H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )
-----	----	---------	------	------------------	-----------------------------	------	------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Нуклеофільне заміщення атома бром у сполуках **10а-ж** на азид-, N,N-діетилдитіокарбамат- та O-етилдитіокарбонат-йони відбувається при 20°C у середовищі диметилформаміду. В цих умовах виходи 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)біс(2-азидо(N,N-діетилдитіокарбамато, O-етилдитіокарбонато)-(2-метил)-пропанамідів)] **31-33** складають 80-92%.

Синтезовані азидо(N,N-діетилдитіокарбамато, O-етилдитіокарбонато)аміди **31-33** – кристалічні речовини з температурами плавлення 106-208°C, добре розчинні в спиртах, ацетоні, хлороформі.

Виходи, константи, дані елементного аналізу та ЯМР <sup>1</sup>H спектрів синтезованих речовин **31-33** наведені в табл. 4.1.

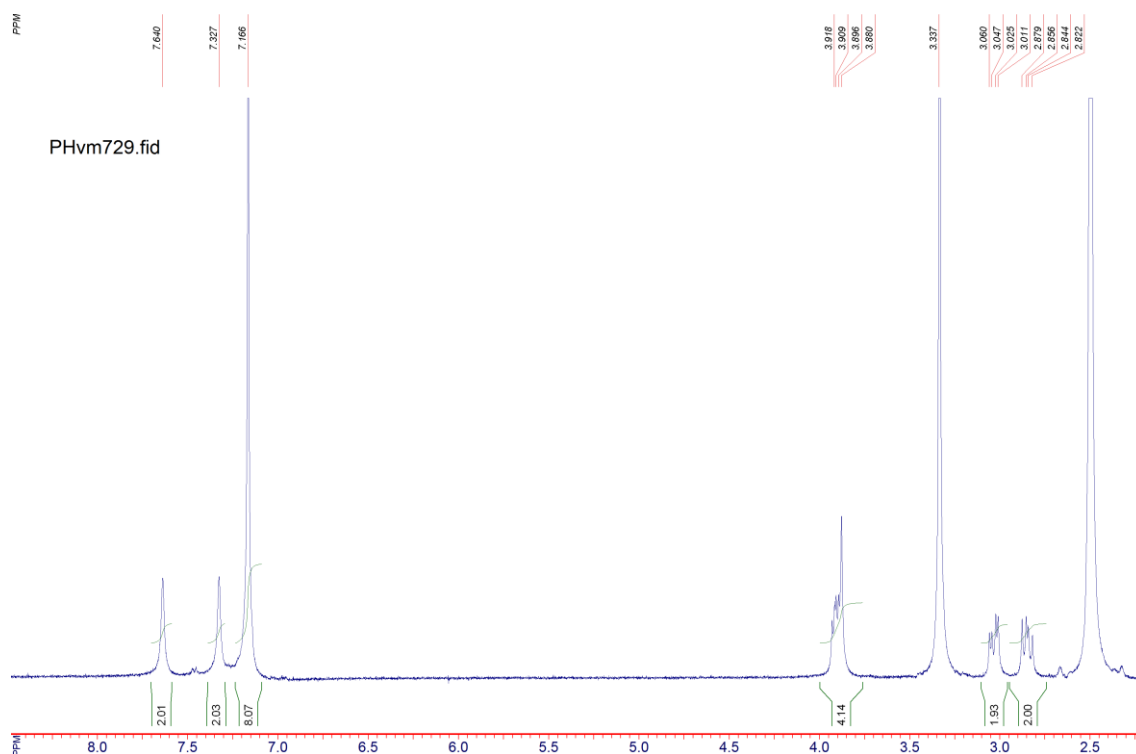


Рис. 4.1. ЯМР <sup>1</sup>H спектр

3,3'-[4,4'-дифенілметанбіс(2-азидопропанаміду)] (**31в**)

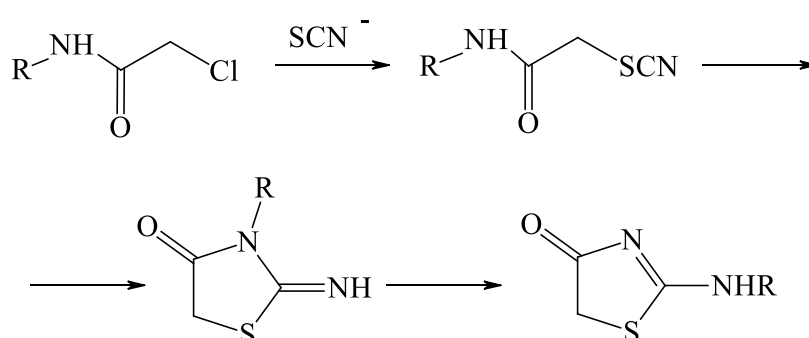
Будова одержаних сполук узгоджується з даними ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії. Спектри ЯМР <sup>1</sup>H азидоамідів **31а-ж** містять сигнали протонів ароматичних ядер: два дублети або синглети в ділянці 7.86-7.15 м.ч., та протонів амідної групи: два синглети в ділянках 7.95-7.65 і 7.67-7.34 м.ч. Протони CH<sub>2</sub>-груп, зв'язані з ароматичними ядрами, проявляються двома дублетами дублетів

(похідні акриламідів) або двома дублетами (похідні метакриламідів) відповідно при 3.26-3.04 і 3.14-2.87 м.ч. Протони метинових груп, зв'язаних з азидогрупою у випадку сполук **31а-ж** характеризуються триплетами при 4.02-3.93 м.ч., а протони метильних груп метакриламідного фрагменту сполук **31а-ж** – синглетами при 1.74-1.66 м.ч. (рис. 4.1).

Таким чином, реакції бромарилування амідів ненасичених кислот, за умов використання як арилюючих реагентів бісдіазонієвих солей, дозволяють одержувати біс(2-бромо-(2-метил)пропанаміди), які є зручними синтонами для перетворень в плані синтезу інших функціоналізованих арилалкільних похідних. Перспективним напрямком таких перетворень є введення бромамідів в реакції нуклеофільного заміщення, що розкриває можливості одержання  $\alpha$ -функціоналізованих амідів з високореакційноздатними групами.

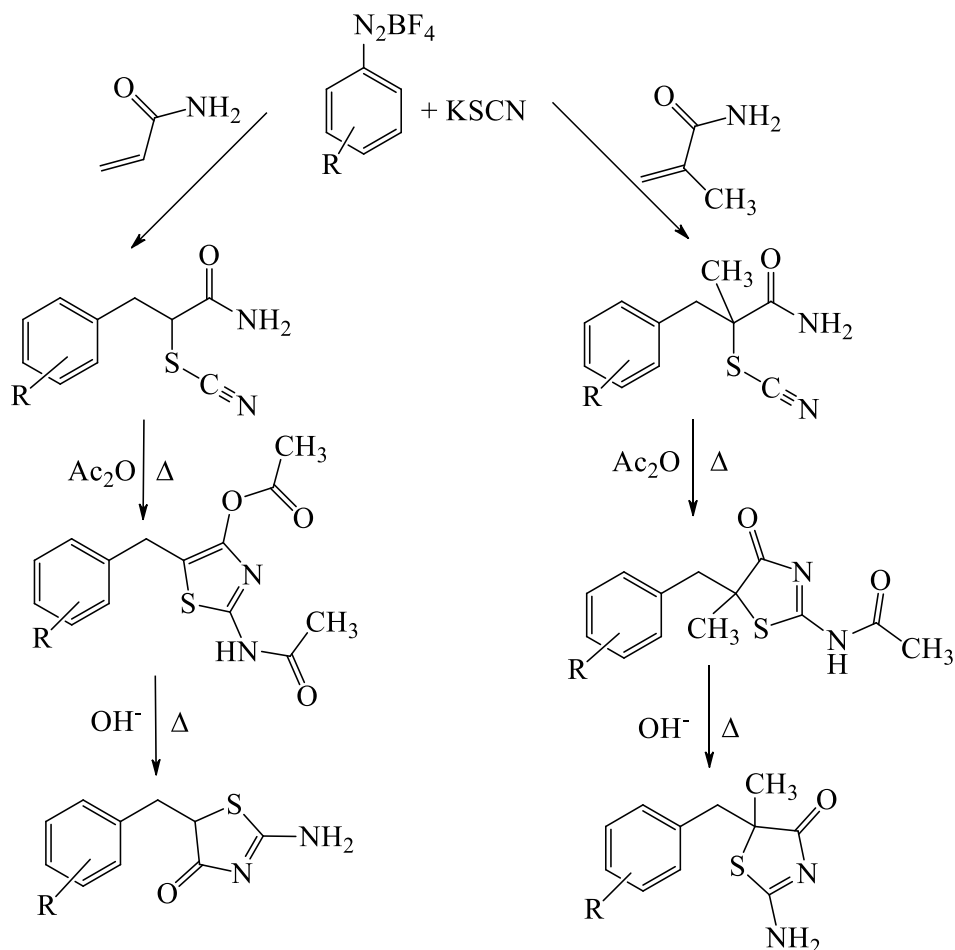
#### 4.2. Синтез похідних 2-амінотіазол-4(5H)-ону циклізацією бістіоціанатоамідів

$\alpha$ -Тіоціанатоаміди часто є нестійкими сполуками, які циклізуються вже в умовах одержання. Так, тіазолідиноновий цикл замикається при дії тіоціанат-йону на аміди хлороцтової кислоти [132] з утворенням псевдогідантоїнів. В реакції спочатку утворюються тіоціанатоацетаміди, які легко циклізуються в 3-арил-2-іміно-4-тіазолідинони. Ці продукти можуть перегрупуватись в 2-ариламіно-4-тіазолідинони [133, 134]. Можливість перегрупування залежить від умов реакції (нейтральне чи кисле середовище) та від природи замісників у кільці [135].



Нещодавно досліджено циклізацію продуктів тіоціанатоарилування акриламідів та метакриламідів – 3-арил-(2-метил)-2-тіоціанатопропанамідів у

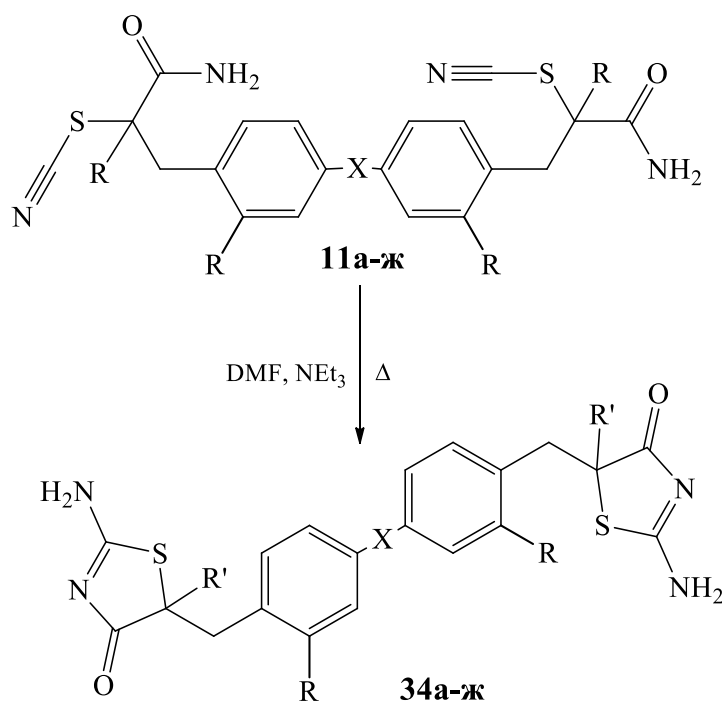
оцтовому ангідриді, що відбувається з утворенням 2-ацетамідо-5-бензилтіазол-4-іл-ацетатів та N-(5-бензил-5-метил-4-оксо-4,5-дигідротіазол-2-іл)ацетамідів відповідно, які в лужному середовищі легко деацильовуються до 2-аміно-5-бензил-(5-метил)тіазол-4(5*H*)-онів [111, 113].



R = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2-MeO, 4-MeO, 2-F, 4-F, 3-Cl, 4-Br, 2,5-Cl<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>

Наявність в структурі молекул бістіоціанатоамідів **11а-ж** тіоціанатних та амідних груп розкриває можливості для конструювання нових гетероциклічних систем, зокрема 5-заміщених похідних тіазол-4(5*H*)-ону.

Нами досліджена циклізація продуктів бістіоціанатоарилування – 3,3'-[3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)]біс[(2-метил)-2-тіоціанатопропанамідів] **11а-ж** при кип'ятінні у суміші диметилформамід – триетиламін (10:1), що відбувається з утворенням 5,5'-[1,1'-дифеніл(метан, сульфоніл)-(3,3'-дихлоро)-4,4'-ділбіс(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5*H*)-онів] **34 а-ж**. Синтез сполук **34а-ж** проводили за наступною схемою:



**11, 34:** X = –, R = H, R' = H (**а**); X = –, R = H, R' = Me (**б**); X = CH<sub>2</sub>, R = H, R' = H (**в**); X = CH<sub>2</sub>, R = H, R' = Me (**г**); X = SO<sub>2</sub>, R = H, R' = H (**д**); X = SO<sub>2</sub>, R = H, R' = Me (**е**), X = CH<sub>2</sub>, R = Cl, R' = H (**є**); X = CH<sub>2</sub>, R = Cl, R' = Me (**ж**)

Циклізація вихідних бістіюанатоамідів **11a-ж** відбувається при кип'ятінні у суміші диметилформаміду з триетиламіном (10:1) впродовж 6-8 год. Виходи біс(2-амінотіазол-4(5H)-онів) **34a-ж** становлять 74-92% [136, 137].

Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук **34a-ж** представлені в табл. 4.2.

Синтезовані 5,5'-[1,1'-дифеніл(метан, сульфоніл)-(3,3'-дихлоро)-4,4'-ділбіс(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5H)-они] **34a-ж** – безбарвні кристалічні речовини, які плавляться при достатньо високих температурах (211-249<sup>0</sup>С) без розкладу і розчинні у більшості полярних органічних розчинників (метанолі, етанолі, ацетоні, диметилсульфоксиді та ін.).

Виходи, температури плавлення і дані ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів 5,5'-[1,1'-дифеніл(метан, сульфоніл)-(3,3'-дихлоро)-4,4'-ділбіс(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5H)-онів] **34а-ж**

№	X	R	R <sup>1</sup>	Вихід, %	T <sub>пл.</sub> , °C *	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ , $\delta$ , м.ч.
<b>34а</b>	–	H	H	79	221	8.75 с, 8.58 с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.64 д, 7.33 д (8H, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -); 4.53 дд (2H, CH); 3.29 дд, 3.11 дд (4H, CH <sub>2</sub> )
<b>34б</b>	–	CH <sub>3</sub>	H	81	217	8.82 с, 8.62 с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.56 д, 7.26 д (8H, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -); 3.11 д, 3.05 д (4H, CH <sub>2</sub> ); 1.56 с (6H, CH <sub>3</sub> )
<b>34в</b>	CH <sub>2</sub>	H	H	74	230	8.70 с, 8.52 с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.14 с (8H, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -); 4.50 т (2H, CH); 3.24 дд, 3.06 дд (4H, CH <sub>2</sub> )
<b>34г</b>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	86	242	8.77 с, 8.60 с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.11 с (8H, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -); 3.09 д, 2.99 д (4H, CH <sub>2</sub> ); 1.53 с (6H, CH <sub>3</sub> )
<b>32д</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	84	236	8.99 с, 8.64 с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.86 д, 7.44 д (8H, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -); 4.62 т (2H, CH); 3.33 дд, 3.14 дд (4H, CH <sub>2</sub> )
<b>34е</b>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	92	249	9.34 - 8.76 ш. с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.80 д, 7.38 д (8H, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -); 3.12 дд (4H, CH <sub>2</sub> ); 1.55 с (6H, CH <sub>3</sub> )
<b>34є</b>	CH <sub>2</sub>	H	Cl	89	211	8.78 с, 8.62 с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.36 с, 7.29 д, 7.19 д (6H, -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -); 3.91 с (2H, -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -); 4.50 т (2H, CH); 3.24 дд, 3.06 дд (4H, CH <sub>2</sub> )
<b>34ж</b>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	91	215	8.76 с, 8.58 с (4H, NH <sub>2</sub> ); 7.41 с, 7.28 д, 7.21 д (6H, -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -); 3.89 с (2H, -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -); 3.08 д, 2.96 д (4H, CH <sub>2</sub> ); 1.55 с (6H, CH <sub>3</sub> )

Примітка. \* Речовини перекристалізовані з метанолу.



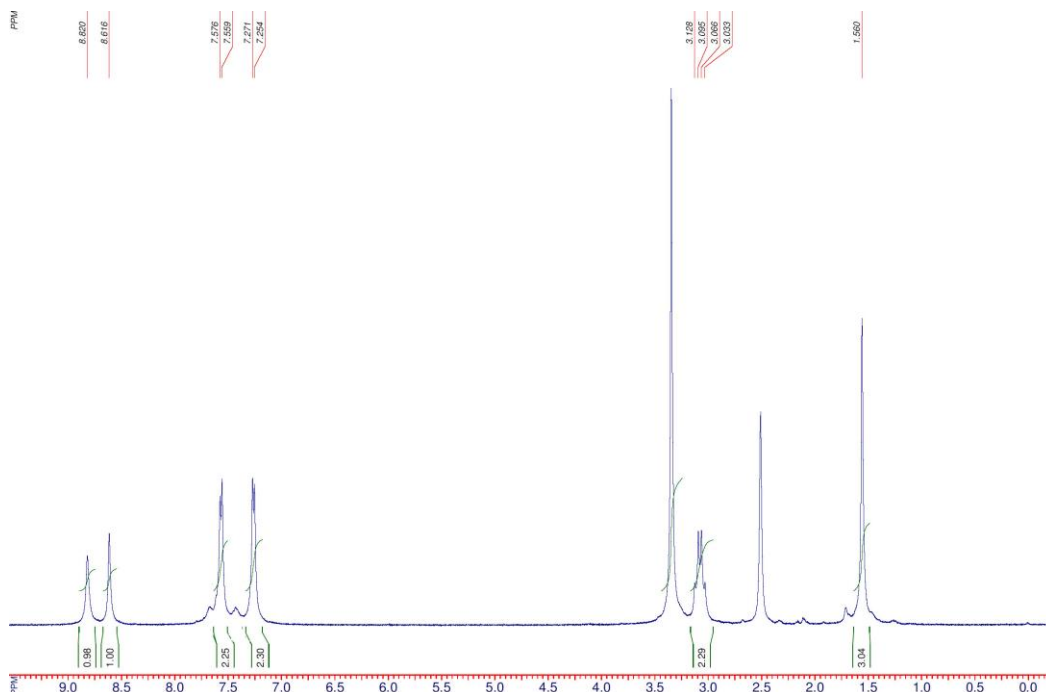


Рис. 4.2 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 5,5'-([1,1'-дифеніл]-4,4'-ділбіс(метилен))біс(2-аміно-5-метилтіазол-4(5*H*)-ону) **34б**

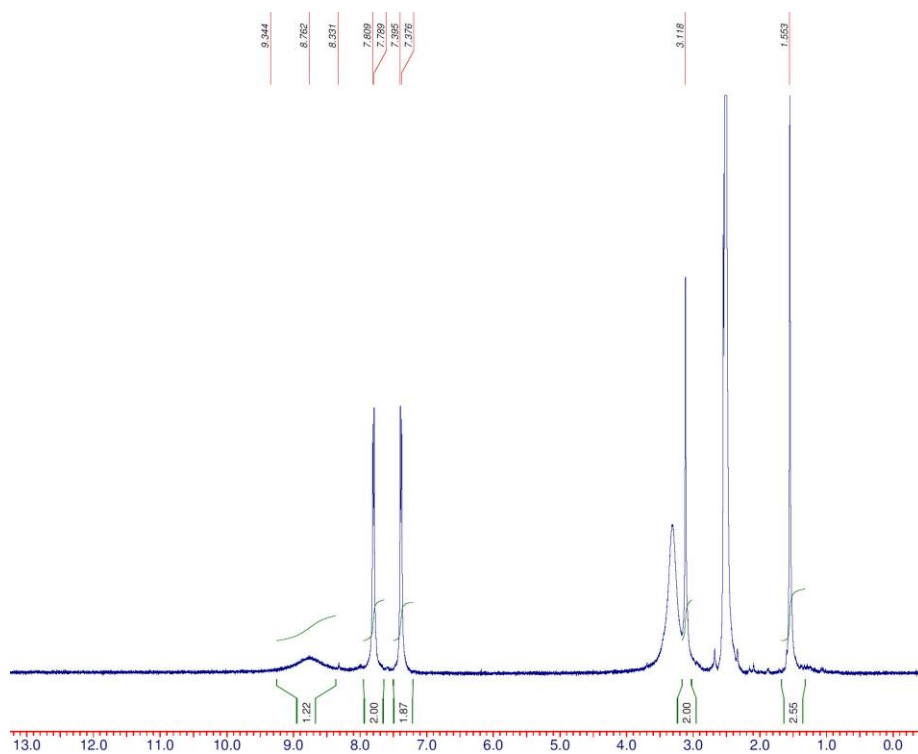
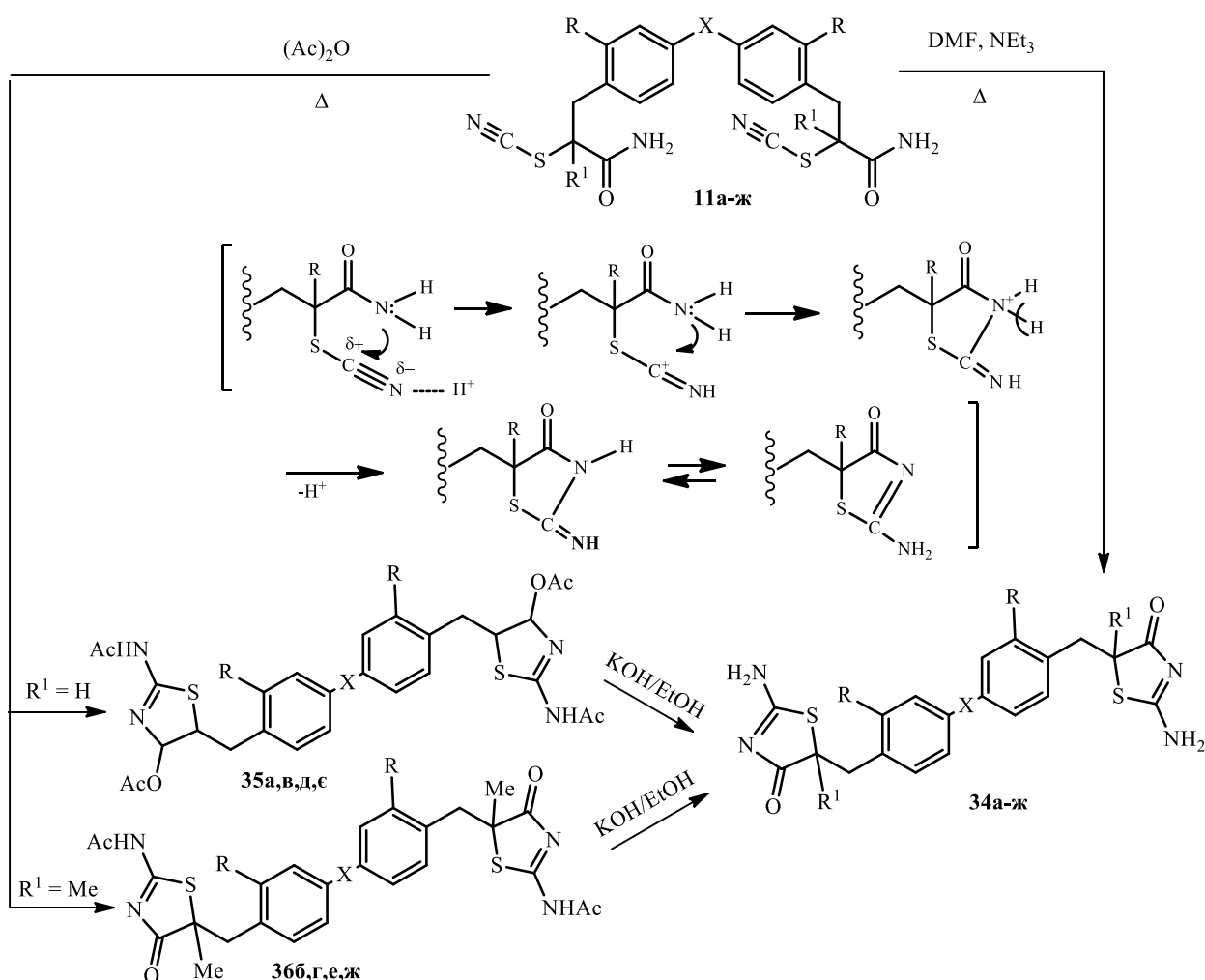


Рис. 4.3 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 5,5'-([1,1'-дифенілсульфоніл]-4,4'-ділбіс(метилен))біс(2-аміно-5-метилтіазол-4(5*H*)-ону) **34е**

ЯМР  $^1\text{H}$  спектри тіазол-4(5*H*)-онів **34а-ж** (рис. 4.2, 4.3) характеризується сигналами протонів двох фенільних ядер дифенілового (дифенілсульфонового) фрагментів у вигляді двох дублетів при 7.86-7.56 і

7.44-7.26 м.ч. або синглету для дифенілметанового фрагменту при 7.14-7.11 м.ч., протонів метиленових груп бензильних фрагментів (дублети дублетів в ділянці 3.3-3.0 м.ч.). Протони аміногруп в положенні 2 тіазольного циклу зміщені в ділянку слабого поля і резонують при 9.4-8.6 м.ч., утворюючи два синглети (у випадку сполуки **34e** – широкий синглет).

Проведення циклізацій у середовищі оцтового ангідриду дозволяє одержати ацильовані похідні 2-амінотіазол-4(5H)-ону **35**, **36** які в результаті деацильовання перетворюються в амінотіазол-4(5H)-они **34**. Циклізації бістіоціанатоамідів можна представити наступною загальною схемою:



**11, 34-36:** X = –, R = H, R' = H (**a**); X = –, R = H, R' = Me (**б**); X = CH<sub>2</sub>, R = H, R' = H (**в**); X = CH<sub>2</sub>, R = H, R' = Me (**г**); X = SO<sub>2</sub>, R = H, R' = H (**д**); X = SO<sub>2</sub>, R = H, R' = Me (**е**), X = CH<sub>2</sub>, R = Cl, R' = H (**е**); X = CH<sub>2</sub>, R = Cl, R' = Me (**ж**)

Отже, в знайдених нами умовах циклізації бістіоціанатоамідів **11a-ж** замикання тіазольного циклу відбувається за участю тіоціанатної і амідної

груп. При цьому вирішальну роль в процесі відіграє триетиламін, за відсутності якого циклізація не проходить. На нашу думку, основні властивості триетиламіну сприяють додатковій поляризації CN-групи з подальшою взаємодією вільної електронної пари атома нітрогену амідної групи з атомом карбону тіоціанатної і утворенням імінотіазолідинового циклу. Останній в результаті таутомерного імід-амідного перегрупування стабілізується в стійкий амінотіазол-4(5*H*)-оновий цикл [137].

Таким чином, одержані експериментальні дані дозволяють стверджувати, що арилалкільні бістіоціанатоаміди є зручними синтонами для одержання важкодоступних 5-арилзаміщених 2-амінотіазол-4(5*H*)-онів, які представляють інтерес як білдинг-блоки у синтезі нових гетероциклічних систем. Використання одержаних нами бістіоціанатоамідів для циклізацій за участю тіоціанатної та амідної груп розкриває широкі можливості для одержання складних гетероциклів з двома тіазольними фрагментами.

## РОЗДІЛ 5.

### ОКРЕМІ АСПЕКТИ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК

#### 5.1. Використання продуктів реакцій Зандмейєра та аніонарилювання як модифікаторів епоксидних нанокompозитів

З розвитком виробництва металів та сплавів зростає попит на використання покриттів, як засобів захисту матеріалів від корозійного руйнування. Серед відомих захисних покриттів (металевих і неметалевих) за властивостями, наявністю сировинної бази зв'язувачів і компонентів на території України, простотою технології формування і нанесення та, враховуючи експлуатаційні характеристики, найбільш перспективними є використання покриттів на полімерній основі. Водночас для підвищення властивостей епоксикомпозитів у зв'язувач вводять модифікатори, пластифікатори і наповнювачі.

На сьогодні одним з найбільш розповсюджуваних зв'язувачів є епоксидний діановий олігомер ЕД-20, який характеризується можливістю зшивання при низьких температурах, високим показниками адгезійної міцності до металевої основи, поліпшеними фізико-механічними властивостями. Разом з тим останнім часом широко і ефективно використовують синтезовані модифікатори. У цьому аспекті слід виокремити синтезовані нами модифікатори - 4,4'-метилєнбіс(4,1-фєнілен)біс(N,N-дієтилдитіокарбамат) (**1г**), 1,4-біс(N,N-дієтилдитіокарбамато)бензен (**5г**), 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофєніл)пропанамід (**15б**), 3,3'-(1,4-фєнілен)біс(2-хлоропропанонітрил) (**18а**) [138-140].

Такі модифікатори при введенні у епоксидний олігомер водночас можуть бути і каталізаторами, що активують процес гелеутворення. Виходячи з цього, необхідним є проведення досліджень з метою визначення впливу концентрації синтезованих модифікаторів на структуру, фізико-механічні та теплофізичні властивості епоксидної матриці, яку надалі можна

використовувати, як основу для антикорозійних захисних покриттів. Причому доцільно вводити такі модифікатори за незначного вмісту (до 5 %), що дозволить не лише пришвидшити міжфазові процеси полімеризації, але й поліпшити властивості матриці [141-143].

Виходячи з наведеного вище, як основний компонент для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587-84). Як модифікатори використано 4,4'-метиленбіс(4,1-фенілен)біс(N,N-діетилдитіокарбамат) (**1г**), 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензен (**5г**), 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамід (**15б**), 3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропанонітрил) (**18а**), які характеризуються реакційною здатністю до взаємодії з макромолекулами епоксидного олігомеру завдяки значній кількості активних груп. Модифікатори вводили у зв'язувач кількістю від 0.1 до 2.0 мас. ч. на 100 мас.ч. епоксидної матриці на основі олігомеру ЕД-20.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [142, 143], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ . Різні стадії зшивання моделювали і досліджували при введенні твердника у композицію за стехіометричного співвідношення компонентів (10 мас.ч. на 100 мас. ч епоксидного олігомеру ЕД-20) з метою визначення оптимального для відповідних характеристик співвідношення компонентів у системі «зв'язувач – модифікатор».

Епоксидний зв'язувач формували за наступною технологією: дозування компонентів, гідродинамічне суміщення модифікатора та епоксидної діанової смоли ЕД-20 до отримання однорідної суміші і наступного повного розчинення впродовж часу  $2.5 \pm 0.1$  год при температурі  $T = 353...373$  К, охолодження до кімнатної температури, введення твердника ПЕПА, затвердження композиції. Затверджували КМ за попередньо експериментально встановленим режимом [144].

Адгезійну міцність матриці до металевої основи досліджували, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно ГОСТ 14760-69. Дослідження адгезії при зсуві проводили згідно ГОСТ 14759-69, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження  $v = 10$  Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив –  $d = 25$  мм. Слід зазначити, що площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

Залишкові напруження у матриці визначали консольним методом [146]. Покриття товщиною  $\delta = 0,3 \dots 0,8$  мм формували на сталеній основі. Параметри основи: загальна довжина –  $l = 100$  мм; робоча довжина –  $l_0 = 80$  мм; товщина –  $\delta = 0,3$  мм.

Руйнівне напруження і модуль пружності КМ при згинанні визначали згідно ГОСТ 4648-71 і ГОСТ 9550-81 відповідно. Параметри зразків: довжина  $l = 120 \pm 2$  мм, ширина  $b = 15 \pm 0,5$  мм, висота  $h = 10 \pm 0,5$  мм. Теплостійкість (за Мартенсом) матриці визначали згідно ГОСТу 21341-75. Розкид значень при дослідженнях показників фізико-механічних властивостей КМ становив 4-6 % від номінального.

Для визначення природи вільних радикалів досліджуваних матриць використано метод ЕПР-спектроскопії. ЕПР-спектри досліджували на спектрометрі марки «CMS-8400». Аналіз ЕПР-спектрів виконували за допомогою програми «EPR Commander 4.0»

Дослідження структури матеріалів проводили на металографічному мікроскопі моделі XJL-17AT, який обладнаний камерою 130 UMD (1,3 Mega Pixels). Діапазон збільшення зображення від  $\times 100$  до  $\times 1600$  разів. Для обробки цифрових зображень використовували програмне забезпечення «Image Analyse».

Для визначення оптимального вмісту модифікаторів у епоксидній матриці з поліпшеними властивостями на початковому етапі проводили

дослідження адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ), зсуві ( $\tau$ ) і залишкових напружень ( $\sigma_3$ ). Також досліджувався вплив вмісту модифікаторів у епоксидному зв'язувачі на руйнівні напруження при згинанні ( $\sigma_{3z}$ ), модуль пружності при згинанні ( $E$ ) і теплостійкість (за Мартенсом) ( $T$ ). Оптимальні значення проведених досліджень подані у табл. 5.1 та 5.2.

Таблиця 5.1

Залежність адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ), адгезійної міцності при зсуві ( $\tau$ ) та залишкових напружень ( $\sigma_3$ ) епоксидної матриці від вмісту модифікатора

Назва модифікатора	Концентрація модифікатора мас.ч. на 100 мас. часток матриці	Оптимальні значення:		
		адгезійної міцності при відриві ( $\sigma_a$ ), МПа	адгезійної міцності при зсуві ( $\tau$ ), МПа	залишкових напружень ( $\sigma_3$ ), МПа
<b>1г</b>	0.10	26.00	12.00	2.85
<b>5г</b>	0.50	25.70	10.40	1.60
<b>15б</b>	1.00	30.50	12.60	2.10
<b>18а</b>	0.10	25.70	12.30	2.10
Епоксидна матриця	---	18.50	9.40	2.3

Таблиця 5.2

Залежність фізико-механічних властивостей і теплостійкості матриці від вмісту модифікатора

Назва модифікатора	Концентрація модифікатора мас. ч. на 100 мас ч. матриці	Оптимальні значення:		
		руйнівних напружень при згинанні ( $\sigma_{3z}$ ), МПа	модуля пружності при згинанні ( $E$ ), ГПа	теплостійкості ( $T$ ) К
<b>1г</b>	0.10-0.50	92.30	3.11	347
<b>5г</b>	0.10	93.10	2.90	348
<b>15б</b>	0.10-0.25	74.80	3.20	349
<b>18а</b>	0.10	90.00	2.94	346
Епоксидна матриця	---	47.6	2.80	338

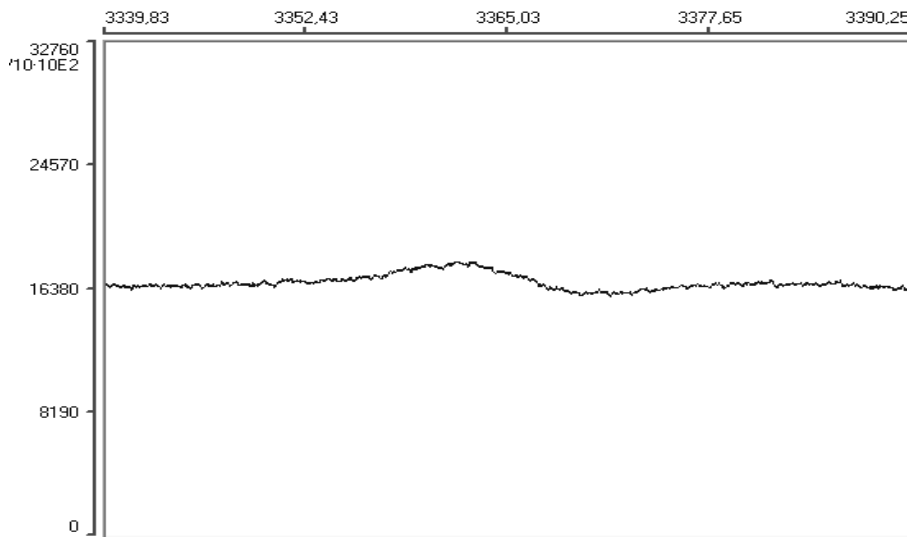
Виходячи з результатів наведених досліджень, оптимальне співвідношення модифікаторів до епоксидної матриці, знаходиться в діапазоні 0.1-1.0 масових часток модифікатора на 100 масових часток епоксидної матриці, що дає можливість покращити адгезійні властивості композиту.

Щодо фізико-механічних показників, то оптимальні співвідношення модифікаторів до епоксидної матриці, знаходиться в діапазоні 0.1-0.5 масових часток модифікатора на 100 масових часток епоксидної матриці, що дає можливість покращити дані властивості.

Під час зшивання епоксидного зв'язувача внаслідок розкриття епоксидних груп утворюються вільні радикали – парамагнітні центри, які надалі приймають активну участь у зшиванні. При порівнянні спектрів вихідної і модифікованих епоксидних матриць встановлено збільшення кількості парамагнітних центрів і водночас збільшення інтенсивності лінії, що вказує на активність груп модифікаторів. За даними ЕПР-спектроскопії можна констатувати про те, що участь у зшиванні беруть не усі групи модифікаторів, позаяк кількість парамагнітних центрів у модифікованих матеріалах є вищою, порівняно з вихідною матрицею. Водночас поліпшення властивостей матеріалів за рахунок модифікації свідчить про суттєвий вплив модифікаторів на процеси структуроутворення зв'язувача.

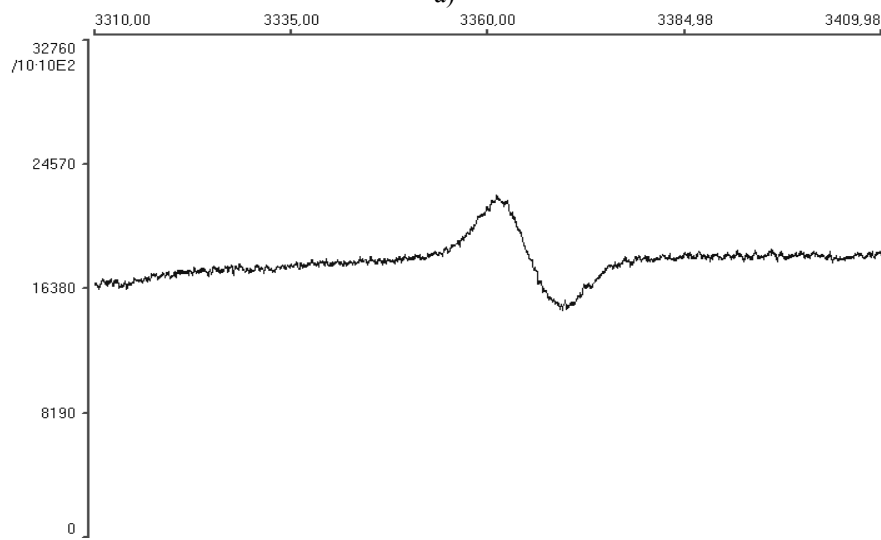
Можна стверджувати, що вміст гель-фракції у таких матрицях є найвищим, а міжмолекулярна маса, відповідно, найнижчою. Тобто, це опосередковано свідчить про покращений ступінь зшивання матеріалу і формування просторової сітки фізичних і хімічних зв'язків. Це, у свою чергу, забезпечує підвищення показників фізико-механічних та теплофізичних властивостей. Наведені положення також підтверджено дослідженнями фізико-механічних та теплофізичних властивостей досліджуваних матриць. Результати ЕПР-спектроскопії наведено у табл. 5.3.





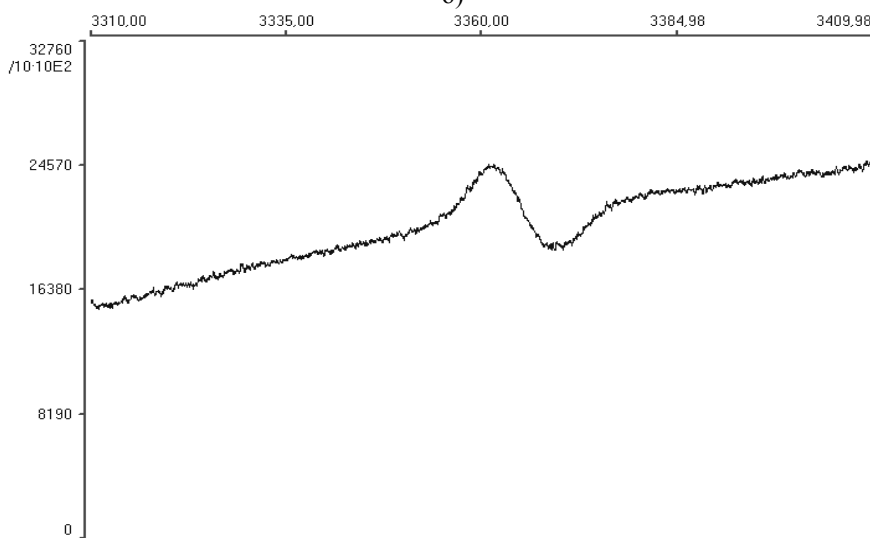
a)

<b>Magnetic field, [G]:</b>	
Left:	3360,90
Right:	3370,74
Width:	9,84
H0:	3365,82
<b>Amplitude:</b>	
Min:	15860
Max:	18191
Intensity:	2331
<b>Concentration, [1/G]:</b>	
1,22E+21	



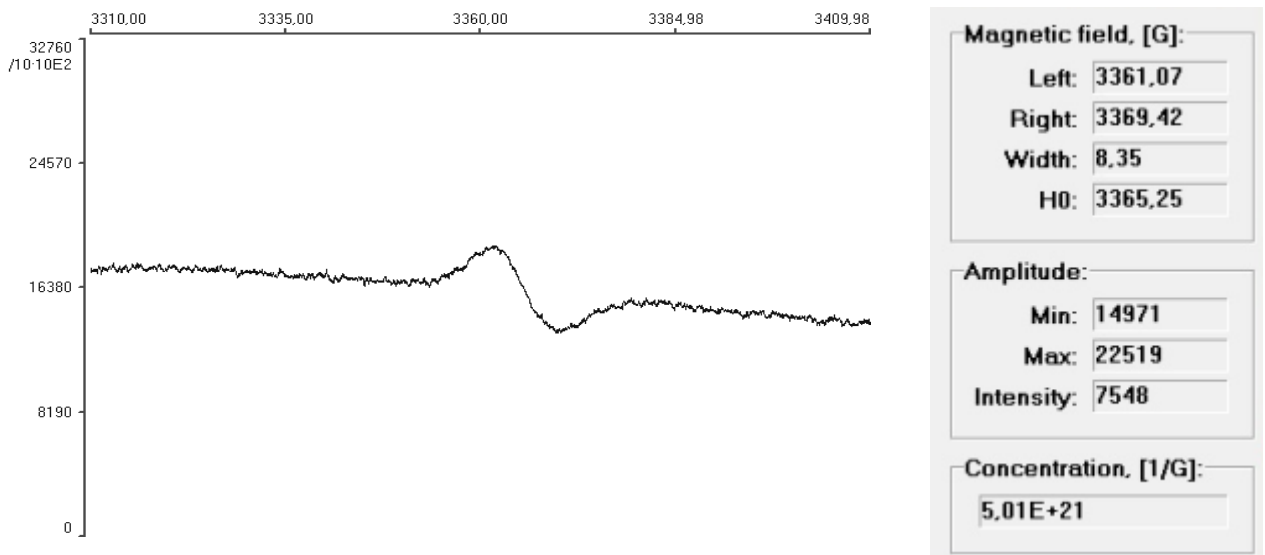
b)

<b>Magnetic field, [G]:</b>	
Left:	3361,93
Right:	3369,62
Width:	7,69
H0:	3365,77
<b>Amplitude:</b>	
Min:	13411
Max:	19139
Intensity:	5728
<b>Concentration, [1/G]:</b>	
3,68E+21	



B)

<b>Magnetic field, [G]:</b>	
Left:	3310,95
Right:	3409,12
Width:	98,17
H0:	3360,04
<b>Amplitude:</b>	
Min:	15093
Max:	24861
Intensity:	9768
<b>Concentration, [1/G]:</b>	
6,25E+20	



г)

Рис. 5.1. ЕПР – спектри вихідної і модифікованих 4,4'-метиленбіс(4,1-фенілен)біс(N,N-діетилдитіокарбаматом) (**1г**) епоксидних матриць: а) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок); б)  $q = 0.1$  мас.ч. модифікатора; в)  $q = 0.5$  мас.ч. модифікатора; г)  $q = 1.0$  мас.ч. модифікатора.

Таблиця 5.3

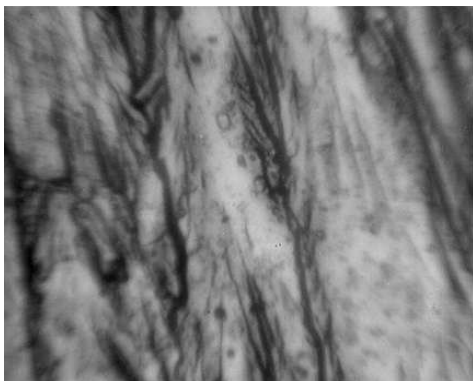
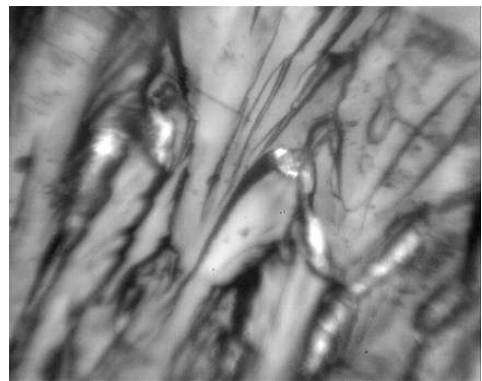
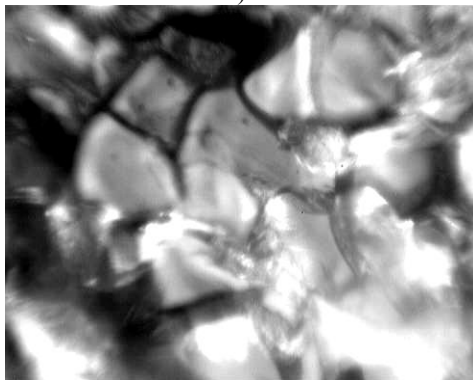
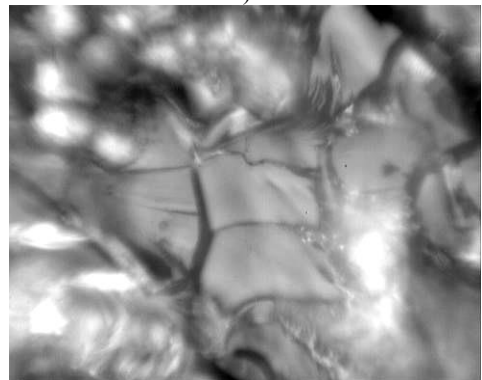
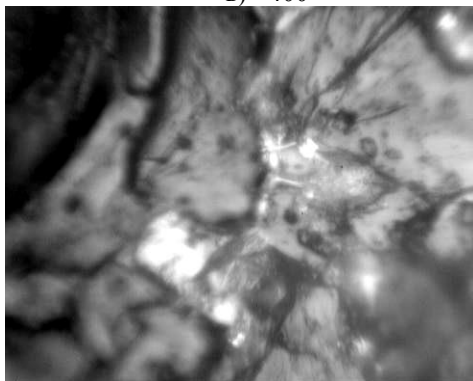
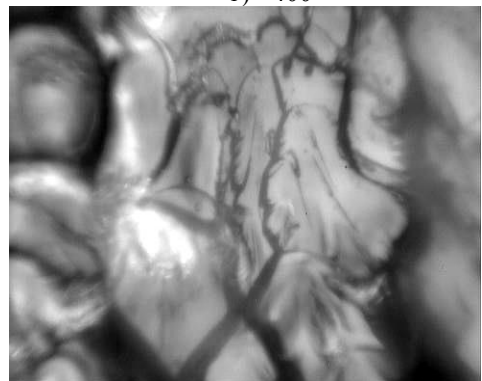
Характеристики ЕПР-спектрів вихідної і модифікованих епоксидних матриць

Модифікатор	Кількість модифікатора у матриці, $q$ , мас.ч.	Ширина Лінії $b$ , мТл	Інтенсивність лінії $h$ , мТл	Концентрація парамагнітних центрів, $N$
<b>1г</b>	0.10	7.69	5728	$3.68 \times 10^{21}$
	0.50	98.17	9768	$6.25 \times 10^{20}$
	1.00	8.35	7548	$5.01 \times 10^{21}$
<b>5г</b>	0.10	8.93	8226	$4.72 \times 10^{21}$
	0.50	6.58	7352	$6.25 \times 10^{21}$
	1.00	7.26	6134	$5.19 \times 10^{21}$
<b>15б</b>	0.10	10.33	7497	$3.71 \times 10^{21}$
	0.50	9.16	6551	$4.11 \times 10^{21}$
	1.00	7.84	7938	$5.29 \times 10^{21}$
<b>18а</b>	0.10	8.08	11043	$6.84 \times 10^{21}$
	0.50	7.85	11089	$7.05 \times 10^{21}$
	1.00	7.92	18838	$1.17 \times 10^{22}$
—	—	9.84	2331	$1.22 \times 10^{21}$

Із табличних даних видно, що концентрація парамагнітних центрів для речовини **1г** найменша для 0.50 мас. ч. а для речовин **5г**, **15б**, **18а** – 0.10 мас.

ч. на 100 масових часток епоксидного матеріалу, що підтверджує високий ступінь зшивання матриці, і співпадає з її високими фізико-механічними властивостями.

На завершальному етапі методом оптичної мікроскопії досліджували топологію зламу вихідної та модифікованих епоксидних матриць. Аналіз світлин при збільшенні ( $\times 200$  -  $\times 800$ ) дозволяє констатувати про наявність пологих ліній сколювання у вихідній матриці, які формують рельєф поверхні із в'язким характером руйнування і значним напруженим станом.

а)  $\times 400$ б)  $\times 400$ в)  $\times 400$ г)  $\times 400$ д)  $\times 400$ е)  $\times 400$

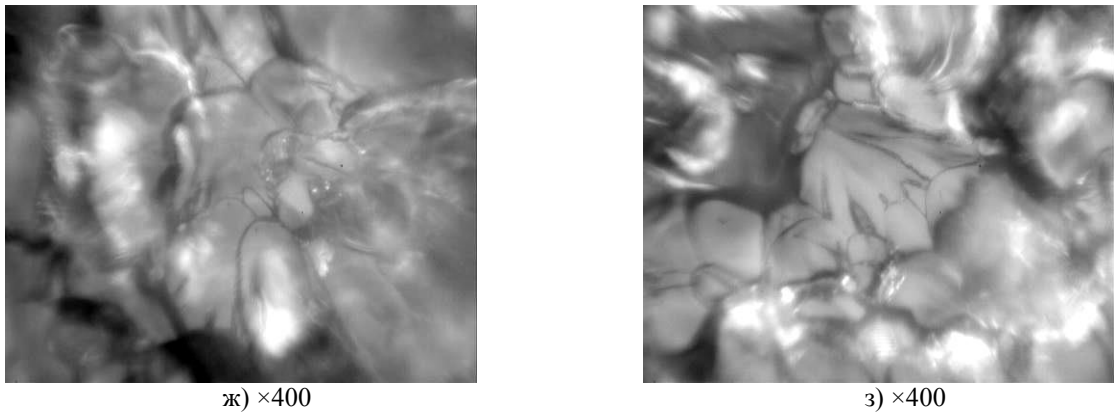
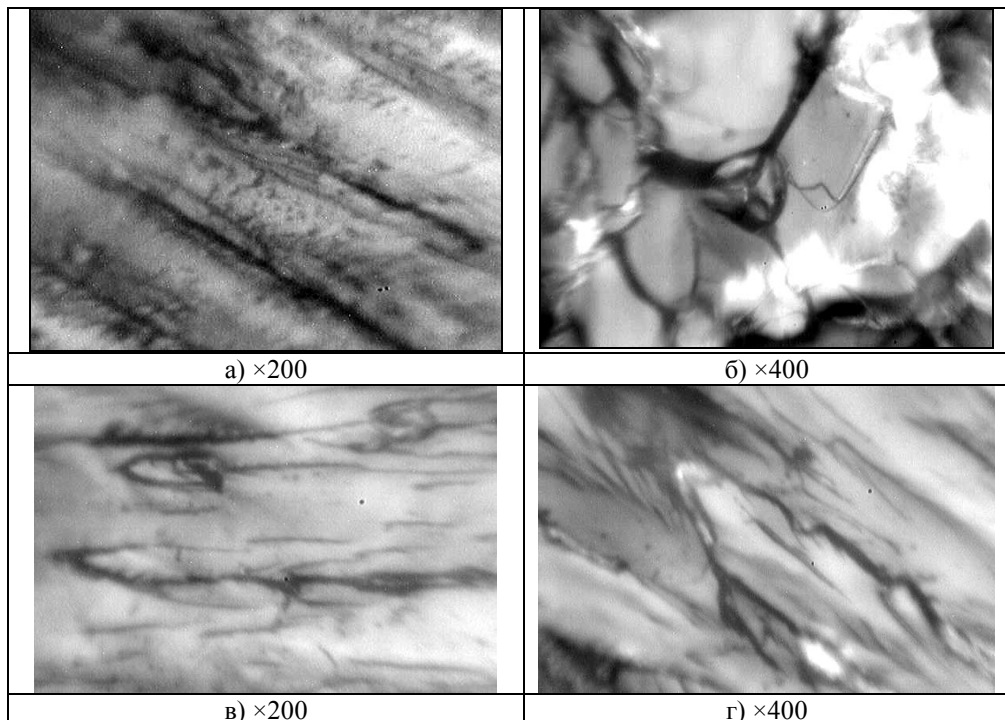


Рис. 5.2. Фрактограми зламу вихідної і модифікованих 4,4'-метилєнбіс(4,1-фєнілен)біс(N,N-дієтилдитіокарбаматом) (**1г**) епоксидних матриць: а), б) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок); в), г)  $q = 0.10$  мас.ч. модифікатора; д), е)  $q = 0.50$  мас.ч. модифікатора; ж), з)  $q = 1.00$  мас.ч. модифікатора

На світлинах зламу матриці із вмістом 4,4'-метилєнбіс(4,1-фєнілен)біс(N,N-дієтилдитіокарбамату)  $q = 0.10 \dots 0.50$  мас.ч. формується поверхня із в'язким характером руйнування та рівномірним розподілом напружень у системі.

На світлинах зламу матриці з модифікатором ( $q = 1.00$  мас.ч.) наявні лінії сколювання, які мають розгалужений характер. Це вказує на формування матеріалу зі значною крихкістю і напруженим станом.



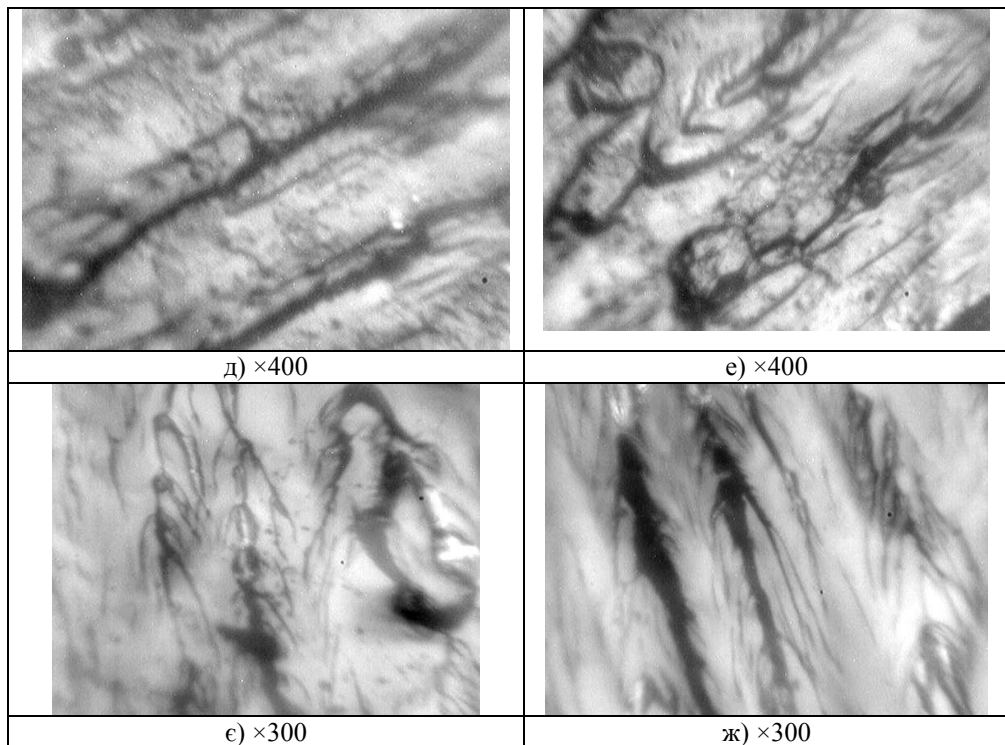


Рис. 5.3. Фрактограми зламу вихідної та модифікованої 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бенzenом (**5г**) матриці, мас.ч.: а), б) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок); в), г)  $q = 0.10$  мас.ч. модифікатора; д), е)  $q = 0.50$  мас.ч. модифікатора; е), ж)  $q = 1.00$  мас.ч. модифікатора.

Існування лінійно-розгалуженої та глобулярної структури поверхні зламу матриці, модифікованої 1,4-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бенzenом **5г** за вмісту  $q = 0.10$  мас.ч. на 100 мас.ч. олігомера ЕД-20. підтверджує те, що формується матеріал з покращеними когезійними властивостями. Навпаки, аналіз фрактограм зламу модифікованої матриці для вмісту часток  $q = 1.00$  мас.ч. дозволяє констатувати про наявність широких розгалужених ліній сколювання, які свідчать про утворення напруженого стану у полімері, що призводить до погіршення як адгезійних, так і когезійних властивостей матеріалу.

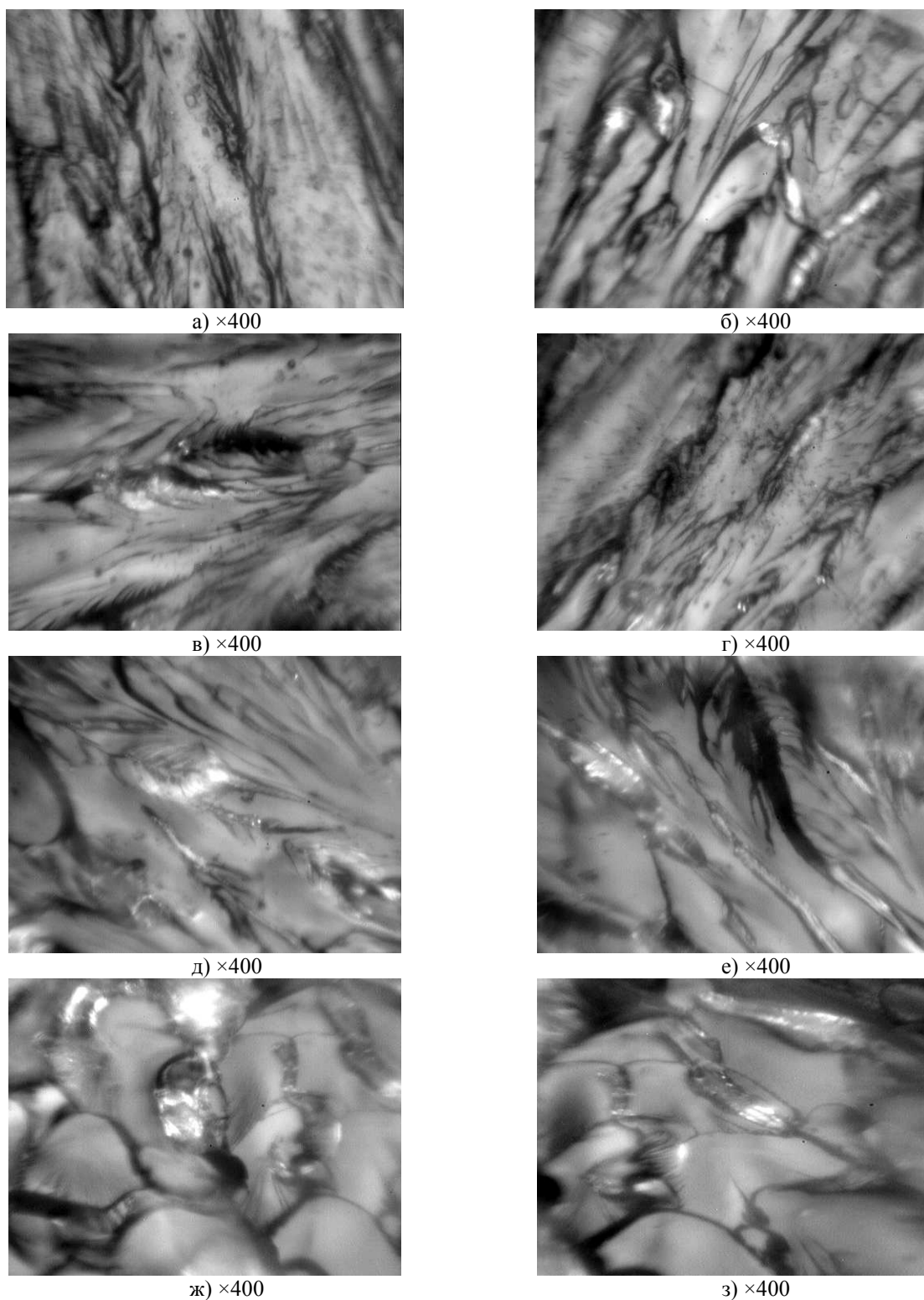
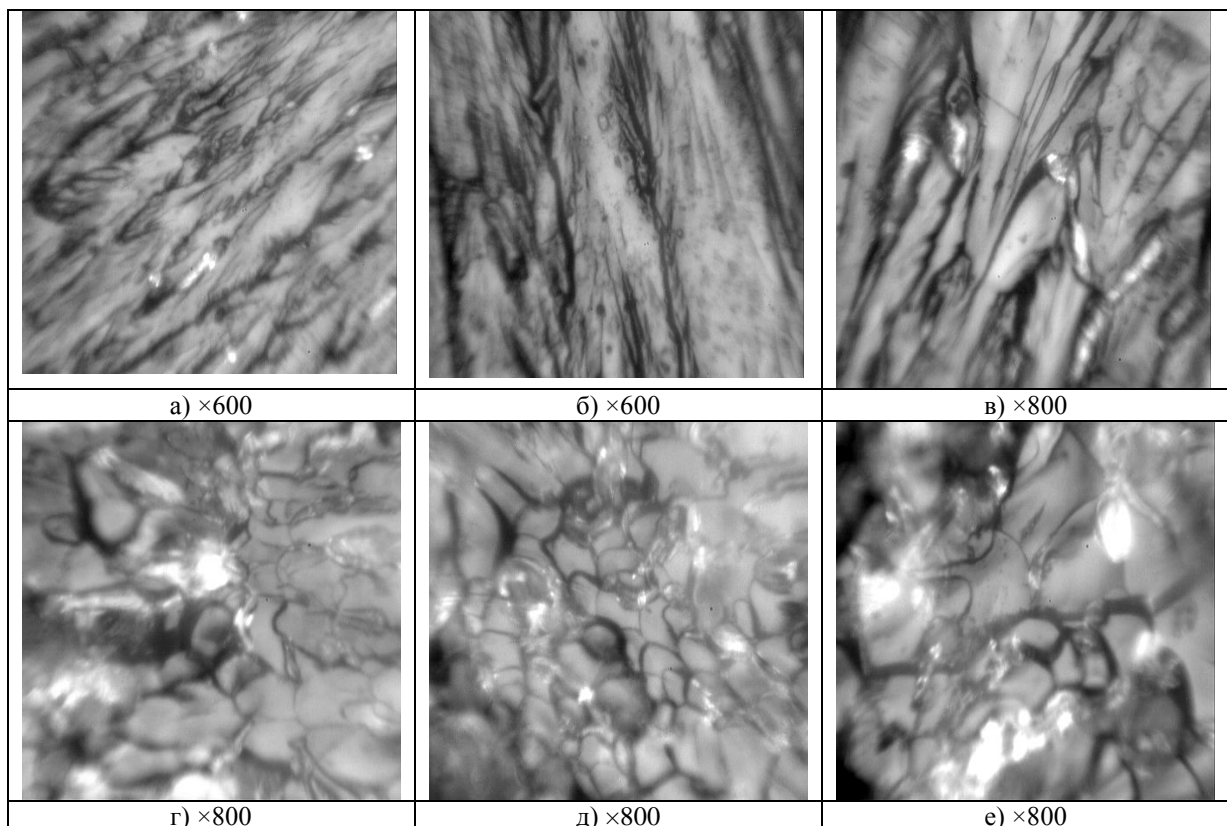


Рис. 5.4. Фрактограми зламу вихідної і модифікованої 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамідом (**156**) епоксидних матриць мас.ч.: а), б) вихідна епоксидна матриця (контрольний зразок); в), г)  $q = 0.10$  мас.ч. модифікатора; д), е)  $q = 0.50$  мас.ч. модифікатора; ж), з)  $q = 1.00$  мас.ч. модифікатора

Лінії сколювання матеріалу, який містить  $q = 0.10$  мас. ч., модифікатора також розгалужені, проте їх заглиблення не так явно виражені, а перехід відбувається поступово з плавними контурами і переходами. Тому можна стверджувати про зменшення, порівняно з вихідною матрицею, напруженого стану в такому матеріалі, збільшенні в'язкості, що призводить до підвищеної його стійкості до руйнування. Таким чином, характер фрактограм зламу підтверджує результати досліджень фізико-механічних властивостей матриці з модифікатором ( $q = 0.10$  мас. ч.), де встановлені максимальні показники руйнівних напружень і модуля пружності при згинанні КМ.

При збільшенні вмісту модифікатора до  $q = 0.50 - 1.00$  мас. ч. формуються матеріали, на фрактограмах зламу яких помітні кратери і лінії сколу з заглибленнями. Такі формоутворення мають глобулярний і пелюстковий вигляд, з щільним розташуванням по всій поверхні сколу, що є підтвердженням формування структури матеріалів з напруженим станом, який призводить до підвищення крихкості матриць.



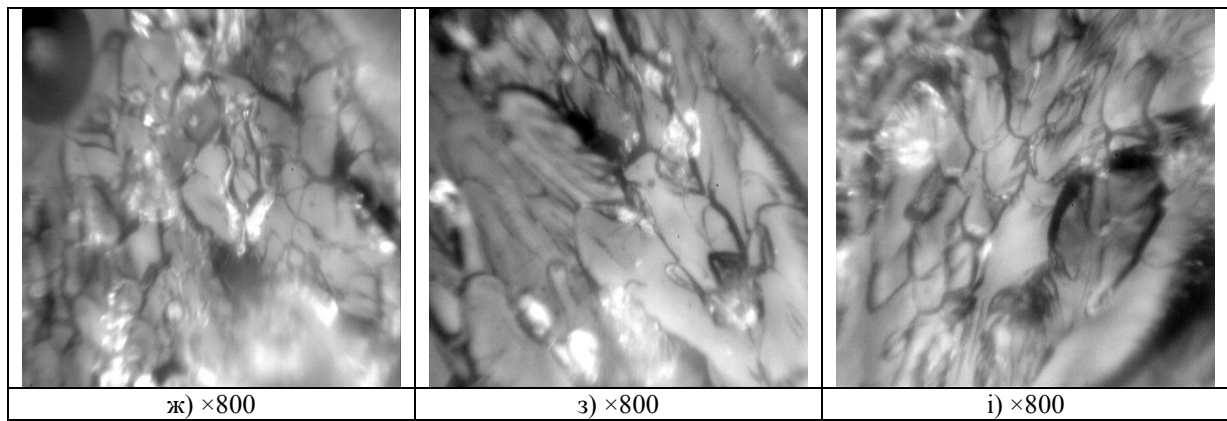


Рис. 5.5. Фрактограми зламу вихідної і модифікованої 3,3'-(1,4-фенілен)-біс(2-хлоропропанонітрилом) (**18a**) епоксидних матриць, мас.% модифікатора мас.ч.: а), б), в) матриця (контрольний зразок); г), д)  $q = 0.10$  мас.ч. модифікатора; е), ж)  $q = 0.50$  мас.ч. модифікатора; з), і)  $q = 1.00$  мас.ч. модифікатора

Аналіз фрактограм модифікованої матриці із вмістом 3,3'-(1,4-фенілен)біс(2 - хлорпропанонітрилу)  $q = 0,10$ ,  $q = 0,50$ ,  $q = 1.00$  мас.ч. при збільшенні  $\times 800$  дозволяє констатувати про утворення пелюстко-подібної структури зламу. Це свідчить про рівномірний розподіл напружень у об'ємі матриці. Більше того, аналіз фрактограм модифікованої матриці із вмістом  $q = 0.10$  мас.ч. дозволив виявити однорідну структуру зламу, що дозволяє констатувати про термодинамічну рівновагу у системі після її зшивання. Відповідно, такі матеріали відзначаються поліпшеними фізико-механічними властивостями.

Таким чином, проаналізувавши фрактограмми зламу матеріалів, отриманих методом оптичної мікроскопії, можна стверджувати, що вони корелюють з результатами досліджень фізико-механічних властивостей КМ і є підтвердженням достовірності отриманих результатів.



## 5.2. Протимікробна активність 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)біс(2-хлоро(бромо,тіоціанато)-(2-метил)пропанамідів]

Синтезовані раніше продукти галогено- та тіоціанатоарилування амідів акрилової та метакрилової кислот виявилися достатньо ефективними в плані протибактеріальної та протигрибкової активності [109, 111]. Зокрема, 2-тіоціанато-(2-метил)-3-арилпропанаміди характеризуються яскраво вираженою антикандидозною дією, пригнічуючи ріст штамів *C. albicans* при концентрації 3.9-7.8 мкг/мл [111].

Дослідження протибактеріальної активності продуктів аніоноарилування функціоналізованих похідних акрилової та метакрилової кислоти **9-11** - проводили методом двократних серійних розведень в рідкому поживному середовищі – м'ясопептонному бульйоні (МПБ) з рН 7,2-7,4. Для приготування вихідного розведення 10 мг препарату розчиняли в 1 мл етанолу і до одержаного розчину додавали 9 мл дистильованої води.

Безпосередньо перед дослідом маточні розчини розводили методом двократних серійних розведень у 2 мл МПБ. У кожному з пробірок вносили по 0,2 мл бактеріальної суспензії досліджуваних культур з концентрацією мікробних тіл  $10^5$  в 1 мл. Посіви інкубували при 37°C впродовж 18-24 год. Після чого візуально оцінювали наявність росту. Кожен дослід повторювався тричі, результати оброблялися методом варіаційної статистики з використанням значення медіани.

За мінімальну бактеріостатичну концентрацію (МБсК) приймали ту найменшу кількість речовини, в присутності якої відбувалось пригнічення росту культури. Її виражали числовим значенням розведення активного субстрату. Висіваючи вміст пробірок з відсутністю ознак росту на м'ясопептонний агар у чашках Петрі, визначали мінімальну бактерицидну концентрацію (МБцК). Контролем були пробірки, які містили еквівалентну кількість спирту етилового.

В дослідженні використовувались тест-культури бактерій (*S. aureus* ATCC 6538, *B. subtilis* ATCC 6633, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 9027), та дріжджових грибів (*C. albicans* ATCC 885-653).

Проведені дослідження показали, що сполуки **9а-11ж** проявляють слабку протимікробну активність відносно випробуваних тест-мікроорганізмів (табл. 5.4).

Найбільш чутливими до досліджених речовин були грамнегативні бактерії *E. coli*. Майже 60% сполук **9а, 9б, 9є, 9ж, 10а, 10б, 10в, 10є, 10ж, 11в, 11г, 11є, 11ж**, виявили бактерицидну дію в мінімальній концентрації 500 мкг/мл. Найстійкішою виявилася культура спороутворюючих грампозитивних паличок *B. subtilis*. Лише сполуки **9д, 10е, 11е** на основі діамінодифенілсульфону характеризувалися протимікробним впливом на неї.

Визначено, що найбільш чутливою культура *S. aureus* була до сполук **10д, 10е і 11д** (МБцК становила 62.5 мкг/мл). Стосовно тест-штамів грамнегативних паличок *E. coli* та *P. aeruginosa* ефективність сполук виявилася різною. Чутливість культури кишкової палички була в межах концентрацій 125-500, а синьо-гнійної палички – 62.5-250 мкг/мл. Проте слід відзначити неефективність сполук **9в, 9г і 11г** проти *E. coli*, у той час, коли проти *P. aeruginosa* діяли всі сполуки.

Усі досліджені речовини мали незначну протигрибкову дію і були ефективними в концентраціях 125-250 мкг/мл.

Таким чином, аналіз даних протимікробної активності синтезованих 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон) біс(2-хлоро (бромо, тіоціанато)-(2-метил)пропанамідів)], вказує на суттєве послаблення їх протибактеріальної та протигрибкової дії, порівняно з 3-арил-2-галогено(тіоціанато)-(2-метил)-пропанамідами. Дана закономірність, насамперед, зумовлена більш ніж двократною різницею молекулярних мас даних сполук, що негативно впливає на їх розчинність у живильних середовищах та здатність до проникнення крізь мембрани клітин мікроорганізмів. Незначного підвищення протимікробної активності

синтезованих речовин можна досягнути за рахунок модифікації ароматичного фрагменту, що підтверджено даними мінімальних бактерицидних концентрацій для продуктів аніонарилювання на основі діамінодифенілсульфону [147].

### **5.3. Протибактеріальна та протигрибкова активність 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-тіоціанатофеніл)пропанамідів та 3,3'-(1,4(1,3)-фенілен)біс[2-хлоро(бромо)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)]**

Попередніми дослідженнями протимікробної та протигрибкової активності продуктів аніонарилювання одержаних взаємодією тетрафлуороборатів *n,n'*-дифеніл(метан, сульфон)бісдіазонію з амідами акрилової та метакрилової кислот в присутності хлорид-, бромід і роданід-аніонів, нами встановлено незначну їх дію на бактерії (*S. aureus* ATCC 6538, *B. subtilis* ATCC 6633, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 9027), та дріжджові гриби (*C. albicans* ATCC 885-653).

Синтезовані нами 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-тіоціанатофеніл)пропанаміди (**15a,б, 16a,б**) та 3,3'-(1,4-(1,3-)-фенілен)біс[2-хлор(бром)-(2-метил)-пропанаміди(нітрили)] (**17a,б-22a,б**) проявили значні протибактеріальні та протигрибкові властивості.

Дослідження активності речовин проводили за методикою описаною в розділі 5.2. Результати проведених досліджень наведені в табл. 5.5.

З наведених результатів видно, що найбільшу протимікробна та протигрибкову активність відносно *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*, проявили синтезовані нами тіоціанати, концентрації знаходяться в діапазоні 7.8-15.6 мг/мл., що до штамів *B. subtilis* дані речовини виявились неактивними.

Найбільшу активність речовини **15a,б – 22a,б** проявили, що до штамів дріжджових грибів *C. albicans*, які згубно діяли на культуру за концентрацій 15.6-125.0 мг/мл.

Таблиця 5.4.

Протибактеріальна та протигрибкова активність 3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифеніл(метан, сульфон)біс(2-хлоро(бромо,тіоціанато)-(2-метил)-пропанамідів)] **9а-ж – 11а-ж**

Сполука	An	X	R	R <sup>1</sup>	Досліджувана тест-культура мікроорганізмів									
					<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>		<i>B. subtilis</i>		<i>C. albicans</i>	
					МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>9а</b>	Cl	–	H	H	250.0	125.0	----	500.0	500.0	250.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>9б</b>	Cl	–	CH <sub>3</sub>	H	250.0	125.0	----	500.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>9в</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	H	H	500.0	250.0	н/а	н/а	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>9г</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	----	500.0	н/а	н/а	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>9д</b>	Cl	SO <sub>2</sub>	H	H	250.0	125.0	500.0	250.0	125.0	62.5	----	500.0	250.0	125.0
<b>9е</b>	Cl	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	250.0	125.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>9є</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	H	Cl	500.0	250.0	н/а	н/а	250.0	125.0	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>9ж</b>	Cl	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	500.0	250.0	н/а	н/а	250.0	125.0	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>10а</b>	Br	–	H	H	500.0	250.0	----	500.0	500.0	250.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>10б</b>	Br	–	CH <sub>3</sub>	H	500.0	250.0	----	500.0	500.0	250.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>10в</b>	Br	CH <sub>2</sub>	H	H	250.0	125.0	----	500.0	125.0	62.5	н/а	н/а	500.0	250.0

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>10г</b>	Br	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	250.0	125.0	н/а	н/а	250.0	125.0	н/а	н/а	----	500.0
<b>10д</b>	Br	SO <sub>2</sub>	H	H	125.0	62.5	500.0	250.0	125.0	62.5	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>10е</b>	Br	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	125.0	62.5	500.0	250.0	125.0	62.5	----	500.0	250.0	125.0
<b>10є</b>	Br	CH <sub>2</sub>	H	Cl	250.0	125.0	500.0	250.0	125.0	62.5	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>10ж</b>	Br	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	250.0	125.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>11а</b>	SCN	–	H	H	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>11б</b>	SCN	–	CH <sub>3</sub>	H	250.0	125.0	500.0	250.0	500.0	250.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>11в</b>	SCN	CH <sub>2</sub>	H	H	500.0	250.0	----	500.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>11г</b>	SCN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	500.0	250.0	----	500.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>11д</b>	SCN	SO <sub>2</sub>	H	H	125.0	62.5	250.0	125.0	125.0	62.5	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>11е</b>	SCN	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	250.0	125.0	500.0	250.0	125.0	62.5	500.00	500.0	250.0	125.0
<b>11є</b>	SCN	CH <sub>2</sub>	H	Cl	500.0	250.0	250.0	125.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>11ж</b>	SCN	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	250.0	125.0

\* МБсК – мінімальна бактеріостатична концентрація (мкг/мл),

\* МБцК – мінімальна бактерицидна концентрація (мкг/мл)

Таблиця 5.5

Протибактеріальна та протигрибкова активність 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-тіоціанатофеніл)пропанамідів **15а,б**, **16а,б** та 3,3'-(1,4(1,3)-фенілен)біс[2-хлоро(бромо)-(2-метил)-пропанамідів(нітрилів)] **17а,б - 22а,б**

№	An	X	Ar	R	Досліджувана тест-культура мікроорганізмів									
					<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>		<i>B. subtilis</i>		<i>C. albicans</i>	
					МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК	МБцК*	МБсК
<b>15а</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	31.2	15.6	15.6	7.8	31.2	15.6	н/а	н/а	31.2	15.6
<b>15б</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	31.2	15.6	15.6	7.8	31.2	15.6	н/а	н/а	31.2	15.6
<b>16а</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	31.2	15.6	15.6	7.8	31.2	15.6	н/а	н/а	31.2	15.6
<b>16б</b>	SCN	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	31.2	15.6	15.6	7.8	31.2	15.6	н/а	н/а	31.2	15.6
<b>17а</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>17б</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>18а</b>	Cl	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	---	500.0	250.0	125.0
<b>18б</b>	Cl	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	---	500.0	250.0	125.0
<b>19а</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>19б</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>20а</b>	Br	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	500.0	250.0	---	500.0	500.0	250.0	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>20б</b>	Br	CN	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	500.0	250.0	---	500.0	500.0	250.0	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>21а</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>21б</b>	Cl	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>22а</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>22б</b>	Br	CONH <sub>2</sub>	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5

\* МБсК – мінімальна бактериостатична концентрація (мкг/мл),

\*МБцК – мінімальна бактерицидна концентрація (мкг/мл)

Найстійкішою виявилася культура спороутворюючих грампозитивних паличок *B. subtilis*. Лише 2 синтезовані сполуки мали протимікробний вплив на неї **18a,б** за концентрації 500.0 мг/мл.

Для досліджень було використано 2 тест-штами грамнегативних паличок *E. coli* та *P. aeruginosa*. Ефективність сполук щодо них виявилася різною і знаходилась в діапазоні концентрацій 7.8-500.0 мг/мл.

Таким чином, сполуки **15a,б** – **22a,б** характеризуються достатньо високою протимікробною активністю відносно штамів стафілококів, кишкових паличок, аеробних бацил і дріжджових грибів. Максимальну активність виявляють сполуки **15a,б** – **16a,б**, що містять в ароматичному ядрі атом тіоціанатну групу в положеннях 3 та 4 відповідно.

#### **5.4. Протибактеріальна та протигрибкова активність 3-[3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойних кислот та 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанамідів**

З метою продовження досліджень біологічної активності аніоноарильованих похідних ненасичених сполук, нами взаємодією тетрафлуороборатів 5-карбоксіфенілен-1,3-бисдіазонію та 4-метилфенілен-1,3-бисдіазонію з амідами і нітрилами акрилової та метакрилової кислот у присутності хлор-, бром-, та тіоціанатан-аніонів одержані 3-[3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойні кислоти та 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанаміди та вивчена їх дія стосовно штамів окремих мікроорганізмів [148].

В дослідженні використовувались штами бактерій *S. aureus* ATCC 6538, *B. subtilis* ATCC 6633, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 9027, та дріжджові гриби *C. albicans* ATCC 885-653. Результати досліджень наведені в табл. 5.6

Таблиця 5.6

Протимікробна активність 3-[3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойних кислот **23а,б** – **27а,б** та 3-(4-метил-3-хлоро(бромо, тіоціанато)феніл)-(2-метил)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропанамідів **28а,б** – **30а,б**

№	An	X	R	Досліджувана тест-культура мікроорганізмів									
				<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>		<i>B. subtilis</i>		<i>C. albicans</i>	
				МБцК*	МБсК*	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК
<b>23а</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	H	31.2	15.6	7.8	3.9	31.2	15.6	н/а	н/а	7.8	3.9
<b>23б</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	31.2	15.6	7.8	3.9	31.2	15.6	н/а	н/а	7.8	3.9
<b>24а</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	H	15.6	7.8	7.8	3.9	15.6	7.8	н/а	н/а	7.8	3.9
<b>24б</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	15.6	7.8	7.8	3.9	15.6	7.8	н/а	н/а	15.6	7.8
<b>25а</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	H	7.8	3.9	3.9	1.95	7.8	3.9	250.0	125.0	3.9	1.95
<b>25б</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	7.8	3.9	3.9	1.95	7.8	3.9	250.0	125.0	3.9	1.95
<b>26а</b>	Cl	CN	H	31.2	15.6	15.6	7.8	62.5	31.2	н/а	н/а	31.2	15.6
<b>26б</b>	Cl	CN	CH <sub>3</sub>	31.2	15.6	15.6	7.8	62.5	31.2	н/а	н/а	31.2	15.6
<b>27а</b>	Br	CN	H	62.5	31.2	31.2	15.6	62.5	31.2	н/а	н/а	15.6	7.8
<b>27б</b>	Br	CN	CH <sub>3</sub>	62.5	31.2	31.2	15.6	62.5	31.2	н/а	н/а	15.6	7.8
<b>28а</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	H	125.0	62.5	500.0	250.0	125.0	62.5	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>28б</b>	Cl	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	125.0	62.5	500.0	250.0	125.0	62.5	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>29а</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	H	500.0	250.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>29б</b>	Br	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	250.0	125.0	500.0	250.0	500.0	250.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>30а</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	H	250.0	125.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>30б</b>	SCN	C(O)NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	250.0	125.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	250.0	125.0

\* МБсК – мінімальна бактериостатична концентрація (мкг/мл),

\* МБцК – мінімальна бактерицидна концентрація (мкг/мл)



Отримані результати вказують на те, що речовини **23а,б-30а,б** проявляють різну активність відносно використаних тест-культур грампозитивних, грамнегативних бактерій і дріжджових грибів. Найбільш активними виявились сполуки **23а,б-27а,б**.

Ріст музейних штамів кишкової палички *E. coli* та грибів *C. albicans* найбільш сильно пригнічували сполуки **25а та 25 б**, МБсК яких становила 3.9 мкг / мл, а для **23а,б, 24а,б** – 7.8 мкг / мл. Також слід відмітити, що речовини **25а та 25б** проявили активність проти культури спороутворюючих грампозитивних паличок *B. subtilis* (МБсК 250.0 мкг / мл).

Що стосується речовин **28-30**, то найбільш ефективними виявились речовини **28а,б** стосовно *S. aureus*, *P. aeruginosa* та *C. albicans* (МБсК = 125.0 мкг / мл).

Високу активність речовин **23-27** можна пояснити наявністю карбоксильної групи, зв'язаної з ароматичним ядром, що надає цим сполукам більшої гідрофільності і сприяє їх транспорту крізь мембрани мікроорганізмів.

### **5.5. Протимікробна активність 5,5'-[1,1'-дифеніл-(3,3'-дихлоро)(метан, сульфоніл)-4,4'-ділбіс(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5H)-онів]**

Хімічна структура синтезованих бістіюціанатоамідів **11** та 2-амінопохідних тіазол-4-(5H)-ону **34** визначає перспективність вивчення їх біологічної активності [149–157]. Для передбачення можливих напрямків практичного використання синтезованих сполук нами проведено кількісну оцінку їх активності за допомогою програми PASS C&T (Prediction of Activity Spectra for Substances Complex&Training).

Спектр прогнозованої біологічної активності 3,3'-[4,4'-дифеніл(метан, сульфоніл)]біс[(2-метил)-2-тіюціанатопропанамідів] **11а-ж** вказує на їх потенційно високу антибактеріальну та антигрибкову активність. Тому

бістіоціанатоаміди **11**, є непридатними для створення фармакологічних засобів, а можуть бути використані як антисептики, фунгіциди, інсектициди та засоби захисту полімерних матеріалів від біологічної корозії.

5,5'-[1,1'-Дифеніл-(3,3'-дихлоро)(метан, сульфоніл)-4,4'-діілбіс-(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5*H*)-они] **34а-ж** прогнозовано здатні виконувати роль регуляторів вуглеводного обміну. Їх відомі аналоги, зокрема, 5-арилзаміщені тіазолідин-2,4-діони, знаходять практичне застосування як субстанції антидіабетичних препаратів «Троглітазон», «Піоглітазон» та «Розиглітазон» [152].

Таким чином, прогноз біологічної активності синтезованих сполук **34а-ж** вказує на перспективність досліджень їх антимікробної дії, яка була експериментально визначена на чотирьох штаммах бактерій (*S. aureus* ATCC 6538, *B. subtilis* ATCC 6633, *E. coli* ATCC 25922, *P. aeruginosa* ATCC 9027), та дріжджових грибів (*C. albicans* ATCC 885-653). Результати досліджень наведені в табл. 5.7.

Речовини **34а,б** та **34д,ж** мають виражену протигрибкову дію і діють на культуру дріжджових грибів при концентраціях 62.5-125.0 мкг/мл, що свідчить про їх високу активність. Винятком є сполуки **34в-г** для яких МБсК знаходяться на рівні 31.2 мкг/мл.

Синтезовані сполуки **34а-ж** повністю індиферентні до культур грампозитивних спороутворюючих бактерій *B. subtilis*.

Стосовно грамнегативних бактерій – кишкової (*E. coli*), синьогнійної (*P. aeruginosa*) паличок та грампозитивних бактерій золотистого стафілококу (*S. aureus*) найбільш ефективними були сполуки **34 д,е** МБсК яких становила 62.5 – 125.0 мкг/мл, а сполуки **34а-г,є,ж** проявили низьку протимікробну активність (МБсК 125.0-500.0 мкг/мл).

Таким чином, результати комп'ютерного та експериментального біологічного скринінгу показали, що високою протимікробною активністю вирізняються сполуки **15, 16**, одержані тіоціанатоарилуванням ненасичених амідів тетрафлуороборатами феніленбісдіазонію, які додатково містять в *n*-

та *m*-положеннях ароматичного ядра тіоціанатну групу (МІК 15.7 – 31.2 мкг/мл). Стійкими до даних сполук виявились лише грампозитивні бактерії *B. subtilis*. Найбільш активними в плані антибактеріальної та антигрибкової дії є також продукти аніонарилювання **23-27** на основі 5-карбоксифенілен-1,3-діаміну. Слід відмітити, що дані сполуки виявляють інгібуючу дію на практично усі випробувані штами мікроорганізмів в діапазоні концентрацій 3.9-62.5 мкг/мл. Дані сполуки які можуть стати основами для створення нових бактерицидних препаратів після дослідження їх токсичності.

Таблиця 5.7

Протимікробна активність 5,5'-[1,1'-дифеніл-(3,3'-дихлоро)(метан, сульфоніл)-4,4'-діілбіс(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5H)-онів] **34а-ж**

№	X	R	R <sup>1</sup>	Досліджувана тест-культура мікроорганізмів									
				<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		<i>P. aeruginosa</i>		<i>B. subtilis</i>		<i>C. albicans</i>	
				МБцК*	МБсК*	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК	МБцК	МБсК
<b>34а</b>	–	H	H	250.0	125.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>34б</b>	–	CH <sub>3</sub>	H	250.0	125.0	500.0	250.0	500.0	250.0	н/а	н/а	250.0	125.0
<b>34в</b>	CH <sub>2</sub>	H	H	500.0	250.0	----	500.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>34г</b>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	500.0	250.0	----	500.0	250.0	125.0	н/а	н/а	500.0	250.0
<b>34д</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	125.0	62.5	250.0	125.0	125.0	62.5	н/а	н/а	62.5	31.2
<b>34е</b>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	250.0	125.0	500.0	250.0	125.0	62.5	н/а	н/а	62.5	31.2
<b>34є</b>	CH <sub>2</sub>	H	Cl	250.0	125.0	250.0	125.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5
<b>34ж</b>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	250.0	125.0	500.0	250.0	250.0	125.0	н/а	н/а	125.0	62.5

\* МБсК – мінімальна бактериостатична концентрація (мкг/мл),

\* МБцК – мінімальна бактерицидна концентрація (мкг/мл)

## РОЗДІЛ 6

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у вазеліновій олії або в тонкому шарі на спектрометрі SPECORD M80 в діапазоні 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  отримані в  $\text{DMCO-d}_6$  та  $\text{CDCl}_3$  на приладах Varian Mercury (400 МГц) і Bruker Avance DRX-500 (500 МГц), зовнішній стандарт – ТМС або ГМС. Обробку ЯМР  $^1\text{H}$  спектрів виконували за допомогою програми ADVASP Analyzer (NMR and Mass Spectra Analyzer).

Мас-спектри зареєстровані на хромато-мас-спектрометрі Agilent 6850/5973 N.

Елементний аналіз проводили за стандартними методиками. Дані елементного аналізу відповідають брутто-формулам.

Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254.

#### 6.1. Експериментальна частина до розділу 2.1

##### Тетрафлуороборат 4,4'-дифенілбісдіазонію

В поліетиленовий реактор наливали 100 мл 40%-ного розчину тетрафлуороборатної кислоти  $\text{HBF}_4$ , охолоджували її до  $0 \div +5^\circ\text{C}$  і додавали 9.3 г (0.05 моль) бензидину  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , який попередньо перекристалізували з суміші етанол-вода. При цьому температура не повинна перевищувати  $+20^\circ\text{C}$ . Отриману таким чином суміш охолоджували до температури  $-5 \div 0^\circ\text{C}$  і при інтенсивному перемішуванні краплями додавали розчин 0.1 моль (7.0 г) нітриту натрію  $\text{NaNO}_2$  в 15 мл води. Температура реакції діазотування не повинна перевищувати  $0^\circ\text{C}$ . Одержану сіль відсмоктували на лійці Бюхнера, промивали діетиловим ефіром і етиловим спиртом, після чого висушували впродовж 6 год.

Маса одержаного складає близько 17 г (вихід  $\sim 85\%$ ).

Аналогічним чином були отримані тетрафлуороборати 4,4'-(3,3'-дихлоро)дифеніл(метан, сульфон)бісдіазонію.

**4,4<sup>1</sup>-Дихлородифеніл (1а)** До 1.2 г (0.0157 моль) калій хлориду і 0.27 г (0.0008 моль)  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 150 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали при перемішуванні впродовж 1.5 год. 3.0 г (0.0079 моль) *n,n'*-дифенілбісдіазонію. Азот виділявся при 10<sup>0</sup>С впродовж 2 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли тричі по 30 мл діетилового етеру, витяжки об'єднували, промивали водою і сушили кальцій хлоридом, розчин сконцентрували в тричі та охолоджували при -18<sup>0</sup>С впродовж 24 год. Утворений осад перекристалізували із метанолу. Отримали 1.6 г (65%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 148-149 <sup>0</sup>С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Cl) (732). ЯМР <sup>1</sup>H спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.37-7.16 м (8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Знайдено, %: Cl 31.83. C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>. Обчислено, %: Cl 31.78.

**4,4<sup>1</sup>-Дибромдифеніл (1б)** 1.6г (67%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення 160-161<sup>0</sup>С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Br) (632). ЯМР <sup>1</sup>H спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.52-7.47 м (8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Знайдено, %: Br 51.20. C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>. Обчислено, %: Br 51.22.

**4,4<sup>1</sup>-Дитіоціанатодифеніл (1в)** 1.5г (85%) жовтих кристалів із температурою плавлення 97-98<sup>0</sup>С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (SCN) (2156). ЯМР <sup>1</sup>H спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.87-7.77 м (8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Знайдено, %: S 23.99; N 10.42 C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Обчислено, %: S 23.90; N 10.44

**4,4'-Біс(N,N-діетилдитіокарбамато)дифеніл (1г)** До 3.3 г (0.0157 моля) дигідрату N,N-діетилдитіокарбамату натрію  $\text{NaSC}(\text{S})\text{NEt}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 150 мл водно-ацетонової (1:2) суміші при охолодженні до -25<sup>0</sup>С додавали невеликими порціями 3.0 г (0.0079 моля) тетрафлуороборату 4,4'-дифенілбісдіазонію. Азот виділявся впродовж 30 хв. при -20 ÷ -18<sup>0</sup>С. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли тричі по 30 мл діетилового етеру, витяжки об'єднували, промивали водою і сушили кальцій хлоридом, розчин сконцентрували в тричі та охолоджували при -18 впродовж 24 год. Утворений осад перекристалізували із метанолу. Отримали 3.1г (88%) жовтих кристалів із температурою плавлення 201-

202<sup>o</sup>C. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1264, 1208 ( $-\text{S}-\text{C}(\text{S})-$ ), 812 ( $\delta_{\text{CH}}$  бензольних ядер). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.82 д (4Н, *орто*-протони  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.53 д (4Н, *мета*-протони  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.97 кв, 3.88 кв (8Н, 4 $\text{CH}_2$ ); 1.35 т, 1.20 т (12Н, 4 $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: S 28.60; N 6.22.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$ . Обчислено, %: S 28.58; N 6.24.

**Біс(4-хлорфеніл)метан (2а)** 1.6 г (63%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 55-56<sup>o</sup>C. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Cl) (740). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.34с (8Н,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.12 д (2Н  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Cl 30.01.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ . Обчислено, %: Cl 29.90.

**Біс(4-бромофеніл)метан (2б)** 1.5 г (62%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення 55-56<sup>o</sup>C. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Br) (652). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.40с (8Н,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.08 д (2Н  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Br 49.11.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ . Обчислено, %: Br 49.02.

**Біс(4-тіоціанатофеніл)метан (2в)** 1.5 г (81%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення 55-56<sup>o</sup>C. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (SCN) (2152). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.37с (8Н,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.10 д (2Н  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: S 22.72; N 10.01  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ . Обчислено, %: S 22.71; N 9.92

**4,4'-Метиленбіс(4,1-фенілен)біс(N,N діетилдитіокарбамат) (2г)** 3.0 г (86%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення 205-206<sup>o</sup>C. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1262, 1208 ( $-\text{S}-\text{C}(\text{S})-$ ), 812 ( $\delta_{\text{CH}}$  бензольних ядер). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.35 с (8Н,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4.06 д (2Н  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ) 3.97 кв, 3.88 кв (8Н, 4 $\text{CH}_2$ ); 1.34 т, 1.21 т (12Н, 4 $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: S 27.25; N 6.10.  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_4$ . Обчислено, %: S 27.72; N 6.05.

**Біс(4-хлорофеніл)сульфон (3а)** 1.7г (68%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 151-152<sup>o</sup>C. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Cl) (752), ( $\text{SO}_2$ ) (1320, 1158) ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 8.00-7.84 дд (8Н,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Cl 24.70; S 11.71.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: Cl 24.69; S 11.70.

**Біс(4-бромофеніл)сульфон (3б)** 1.8г (70%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення 175-176 °С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Br) (658), ( $\text{SO}_2$ ) (1320, 1158). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.84-7.77 дд (8H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Br 42.50; S 8.61.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: Br 42.49; S 8.53

**Біс(4-тіоціанатофеніл)сульфон (3в)** 1.9г (88%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 119-120 °С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (SCN) (2164), ( $\text{SO}_2$ ) (1322, 1156). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 8.10-7.86 дд (8H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: S 29.05; N 8.45.  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ . Обчислено, %: S 28.94; N 8.43.

**4,4'-Сульфонілбіс(4,1-фенілен)біс(N,Nдіетилдитіокарбамат) (3г)** 3.3г (95%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення 237-238 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1262, 1208 ( $-\text{S}-\text{C}(\text{S})-$ ), ( $\text{SO}_2$ ) (1318, 1160) 812 ( $\delta_{\text{CH}}$  бензольних ядер). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.07-7,69 дд (8H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ); 3.98 кв, 3.82 кв (8H, 4 $\text{CH}_2$ ); 1.33 т, 1.18 т (12H, 4 $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: S 31.03; N 5.48.  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_5$ . Обчислено, %: S 31.26; N 5.46.

**Біс(3,4-дихлорофеніл)метан (4а)** 1.8г (72%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 148-149 °С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Cl) (786). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.37 с, 7.21 д, 7.19 д (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3-$ ); 4,10 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3-$ ). Знайдено, %: Cl 46,44.  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4$ . Обчислено, %: Cl 46,34.

**Біс(4-бромо-3-хлорофеніл)метан (4б)** 1.7г (65%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 148-149 °С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (Cl) (748), (Br) (664). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.39 с, 7.25 д, 7.22 д (6H,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ); 4.09 д (2H  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ) Знайдено, %: Cl 18.05; Br 40.55.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{Cl}_2$ . Обчислено, %: Cl 17.95; Br 40.47

**Біс(4-тіоціанато-3-хлорофеніл)метан (4в)** 1.8г (90%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 107-108 °С. ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): (SCN) (2160). ЯМР  $^1\text{H}$  спектр ( $\delta$ , м.ч.): 7.39 с, 7.28 д, 7.20 д (6H,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ); 4.06 д (2H  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ) Знайдено, %: S 18.25; N 7.89; Cl 20.20.  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2$ . Обчислено, %: S 18.26; N 7.97; Cl 20.19.



**3,3'-Дихлоро-4,4'-метиленбіс(4,1-фенілен)біс(N,N діетилдитіокарбамат) (4г)** 3.2г (91%) світложовтих кристалів із температурою плавлення 219-220 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1262, 1206 (–S–C(S)–), (Cl) (748), 810 ( $\delta_{\text{CH}}$  бензольних ядер). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.37 с, 7.21 д, 7.19 д (6H,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ); 4.07 д (2H  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ) 3.96 кв, 3.80 кв (8H, 4CH<sub>2</sub>); 1.33 т, 1.20 т (12H, 4CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: S 24.20; N 5.26; Cl 13.35.  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_4$  Обчислено, %: S 24.12; N 5.27; Cl 13.34.

## 6.2. Експериментальна частина до розділу 2.2

### Тетрафлуороборат 1,4-феніленбісдіазонію

В тришийкову колбу, обладнану механічною мішалкою і термометром, наливали 100 мл концентрованої хлоридної кислоти, додавали 160 г льоду і знижували температуру розчину до  $-35^\circ\text{C}$ . До реакційної суміші додавали розчин 30 г нітриту натрію в 60 мл дистильованої води та поступово невеликими порціями вносили суспензію *n*-фенілендіаміну дигідрохлориду масою 18,0 г (0,1 моль). Для утворення тетрафлуороборату 1,4-феніленбісдіазонію до розчину додавали 140 мл тетрафлуороборатної кислоти, при цьому у розчині утворювався білий осад.

Сіль бісдіазонію відфільтровували та промивали 50 мл діетилового етеру та 25 мл етилового спирту.

Після повного висушування одержали 31 г тетрафлуороборату 1,4-феніленбісдіазонію (95%).

Аналогічним способом були отримані тетрафлуороборати 1,3-феніленбісдіазонію, 5-карбоксіфенілен-1,3-бісдіазонію та 4-метілфенілен-1,3-бісдіазонію.

### 1,4-Дихлоробензен (5а)

До 0.2 г (0.0006 моль) гексагідрату купрум (II) тетрафлуороборату  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 2.3 г (0.0396 моль) хлориду натрію NaCl в 120 мл водно-ацетонового (1:2) розчину додавали впродовж 2 год. 6.0 г (0.0196 моль) тетрафлуороборату 1,4-феніленбісдіазонію. Азот виділявся при  $20\text{-}25^\circ\text{C}$

впродовж 120 хв. Після припинення виділення азоту в реакційну суміш додавали 50 мл води і екстрагували 100 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою і сушили безводним кальцій хлоридом. Після упарювання етеру залишок витримували при  $-18^{\circ}\text{C}$  до повної кристалізації. Одержану тверду фазу перекристалізували з метанолу. Одержали 1.0 г (36%) 1,4-дихлорбензолу безбарвних кристалів із температурою плавлення  $54^{\circ}\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 652 (C–Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.27 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Cl 48.33.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Обчислено, %: Cl 43.23.

**1,4-Дибромобензен (5б)** 2.3 г (50%) безбарвних кристалів із температурою плавлення  $87^{\circ}\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 770 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.21 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Br 67.68.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ . Обчислено, %: Br 67.74.

**1,4-Дитіоціанатобензен (5в)** 2.4 г (84%) світло-жовтих кристалів із температурою плавлення  $87^{\circ}\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2160 (SCN). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.79 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: S 33.19; N 14.71.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$ . Обчислено, %: S 33.36; N 14.57.

**1,4-Біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензен (5г)** 5.2 г (71%) темно-жовтих кристалів з температурою плавлення  $152^{\circ}\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1268, 1488 (–S–C(S)–), 824 ( $\delta_{\text{CH}}$  бензольного ядра). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.49 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.95 кв, 3.86 кв (8H,  $4\text{CH}_2$ ); 1.34 т, 1.19 т (12H,  $4\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 7.45, S 34.51.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$ . Обчислено, %: N 7.52, S 34.42.

Сполука **5г** також синтезована в некаталітичних умовах з виходом 60% (4.39 г). Синтез проводили аналогічно, але без введення в реакційну суміш гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II).

**1,3-Дихлоробензен (6а)** 2.7 г (58%) прозора безбарвна рідина ( $n_D^{20} = 1.2884$ ,  $d_4^{20} = 1.5459$ ), температура кипіння  $172^{\circ}\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 670 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.52-7.34 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Cl 48.31.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Обчислено, %: Cl 48.23.

**1,3-Дибромобензен (6б)** 2.8 г (61%) прозора безбарвна рідина ( $n_D^{20}=1.6083$ ,  $d_4^{20}=1.9523$ ), температура кипіння 219 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 766 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.95-7.64д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: Br 67.65.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ . Обчислено, %: Br 67.74.

**1,3-Дитіоціанатобензен (6в)** 2.3 г (77%) світло-коричнева рідина ( $n_D^{20}=1.5024$ ,  $d_4^{20}=1.8944$ , температура кипіння 219 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2164 (SCN). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.79-7,55 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: S 33.19; N 14.71.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$  Обчислено, %: S 33.36; N 14.57.

**1,3-Біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензен (6г)** 4,3 г (59%) світло-коричнева рідина ( $n_D^{20}=1,7003$ ,  $d_4^{20}=1,9958$ ), температура кипіння 219 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1476, 1258 (–S–C(S)–), 824 ( $\delta_{\text{CH}}$  ароматичного ядра). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.49 с (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 3.95 кв, 3.86 кв (8H,  $4\text{CH}_2$ ); 1.34 т, 1.19 т (12H,  $4\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 7.45, S 34.51.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$ . Обчислено, %: N 7.52, S 34.42.

Сполука (6 г) також синтезована в некаталітичних умовах з виходом 47% (3.4 г). Синтез проводили аналогічно, але без введення в реакційну суміш гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II).

**3,5-Дихлоробензойна кислота (7а)** 2.1 г (64%) світло-коричневі кристали із температурою плавлення 185 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1712 (COOH); 698 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.01 с (COOH), 7.89 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). Знайдено, %: Cl 37.19.  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: Cl 37.12.

**3,5-Дибромобензойна кислота (7б)** 3.2 г (68%) світло-коричневі кристали із температурою плавлення 185 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1700 (COOH); 760 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.00 с (COOH); 7.65 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). Знайдено, %: Br 57.16.  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: Br 57.09.

**3,5-Дитіоціанатобензойна кислота (7в)** 3.4 г (80) світло-коричневі кристали із температурою плавлення 185 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1706 (COOH); 2164 (SCN). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.00 с (COOH); 7.58 с (3H,

$C_6H_3$ ). Знайдено, %: S 27.00; N 11.98.  $C_9H_4N_2O_2S_2$ . Обчислено, %: S 27.14; N 11.86.

**3,5-Біс(N,N-діетилдитіокарбамато)бензойна кислота (7г)** 5.2 г (73%) світло-коричневі кристали із температурою плавлення 185 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1712 (COOH); 1268, 1480 (–S–C(S)–), 824 ( $\delta_{CH}$  бензольного ядра). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.00 с (COOH), 7.49 с (3H,  $C_6H_3$ ); 3.95 кв, 3.86 кв (8H, 4CH<sub>2</sub>); 1.33 т, 1.20 т (12H, 4CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 6.69, S 30.80.  $C_{17}H_{24}N_2O_2S_4$ . Обчислено, %: N 6.72, S 30.78.

Сполука (7г) також синтезована в некаталітичних умовах з виходом 59% (4.2 г). Синтез проводили аналогічно, але без введення в реакційну суміш гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II).

**2,4-Дихлоро-1-метилбензен (8а)** 1.2 г (39%) світло-коричнева рідина ( $n_D^{20} = 1,5830$ ,  $d_4^{20} = 1,7955$ ) температура кипіння 199 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 676 (Cl). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.53-7,28 д (3H,  $C_6H_3$ ), 2.44 с (3H,  $CH_3-C_6H_3$ ) Знайдено, %: Cl 44.10.  $C_7H_6Cl_2$ . Обчислено, %: Cl 44.03.

**2,4-Дибромо-1-метилбензен (8б)** 1.9 г (42%) світло-коричнева рідина ( $n_D^{20} = 1.5075$ ,  $d_4^{20} = 1,7006$ ), температура кипіння 244 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 784 (Br). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.50-7,33 д (3H,  $C_6H_3$ ), 2.43 с (3H,  $CH_3-C_6H_3$ ). Знайдено, %: Br 64.21.  $C_7H_6Br_2$ . Обчислено, %: Br 63.94.

**2,4-Дитіоціанато-1-метилбензен (8в)** 1.8 г (48%) коричнева рідина ( $n_D^{20} = 1,6012$ ,  $d_4^{20} = 1,7231$ ), температура кипіння 219 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2164 (SCN). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.61-7,44 д (3H,  $C_6H_3$ ), 2.45 с (3H,  $CH_3-C_6H_3$ ). Знайдено, %: S 31.00; N 13.49.  $C_9H_6N_2S_2$ . Обчислено, %: S 31.09; N 13.58.

**2,4-Біс(N,N-діетилдитіокарбамато)-1-метилбензен (8г)** 3.2 г (44%) коричнева рідина ( $n_D^{20} = 1,6083$ ,  $d_4^{20} = 1,7531$ , температура кипіння 219 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) 1238, 1480 (–S–C(S)–), 822 ( $\delta_{CH}$  бензольного ядра). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.49 с (3H,  $C_6H_3$ ) 2.44 с (3H,  $CH_3-C_6H_3$ ); 3.92 кв, 3.88 кв (8H,

4CH<sub>2</sub>); 1.33 т, 1.20 т (12Н, 4СН<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 7,25, S 33,29. C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Обчислено, %: N 7,24, S 33,17.

Сполука **8г** також синтезована в некаталітичних умовах з виходом 37% (2.6г). Синтез проводили аналогічно, але без введення в реакційну суміш гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II).

### 6.3. Експериментальна частина до розділу 3.1

#### 3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-хлоропропанамід) (**9а**)

До 1.2 г (0,04 моль) акриламід, 0.2 г (0,0008 моль) дигідрату купрум (II) хлориду і 1,0 г (0,0165 моль) хлориду натрію в 120 мл водно-ацетонового (1:2) розчину додавали впродовж 2 год. 3.0 г (0,0079 моль) тетрафлуороборату *n,n'*-дифенілбісдіазонію. Азот виділявся при 30-35<sup>0</sup>С впродовж 120 хв. Після припинення виділення азоту в реакційну суміш додавали 50 мл води і екстрагували 100 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою і сушили безводним кальцій хлоридом. Після упарювання етеру залишок витримували при -18<sup>0</sup>С до повної кристалізації. Одержану тверду фазу перекристалізували з метанолу. Одержали 1.3 г (29%) *n,n'*-дихлородифенілу та 1.3 г (46%) сполуки **9а**, безбарвних кристалів із температурою плавлення 190 <sup>0</sup>С. ІЧ-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3412 (NH<sub>2</sub>); 1670 (CONH<sub>2</sub>); 738 (Cl). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н ( $\delta$ , м.ч.): 7.91 с, 7.56 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.51 д, 7.18 д (8Н, -С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-); 4.60 т (2Н, СНCl); 3.28 дд, 3.11 дд (4Н, СH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 7.58; Cl 19.49. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 7.67; Cl 19.41.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-хлоро-2-метилпропанамід) (**9б**)** 1.6 г (51%) безбарвних кристалів із температурою плавлення 197 <sup>0</sup>С. ІЧ-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3412 (NH<sub>2</sub>); 1670 (CONH<sub>2</sub>); 738 (Cl). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н ( $\delta$ , м.ч.): 8.01 с, 7.72 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.40 д, 7.10 д (8Н, -С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-); 3.31 д, 3.16 д (4Н, СH<sub>2</sub>); 1.87 с (6Н, СH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 7.21; Cl 17.97. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 7.12; Cl 18.03.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-хлоропропанамід) (9в)** 1.3 г (42%) безбарвних кристалів із температурою плавлення 206 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400 ( $\text{NH}_2$ ); 1670 ( $\text{CONH}_2$ ); 740 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.65 с, 7.23 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.14 с (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.54 т (2H,  $\text{CHCl}$ ); 3.89 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.24 дд, 3.01 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 7.32; Cl 18.75.  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 7.39; Cl 18.69.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-хлоро-2-метилпропанамід) (9г)** 1.1 г (39%) безбарвних кристалів із температурою плавлення 223 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400 ( $\text{NH}_2$ ); 1664 ( $\text{CONH}_2$ ); 762 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.72 с, 7.35 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.09 с (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.91 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.27 д, 3.04 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.83 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 6.94; Cl 17.50.  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 6.88; Cl 17.41.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-хлоропропанамід) (9д)** 1.2 г (38%) безбарвних кристалів із температурою плавлення 208 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3410 ( $\text{NH}_2$ ); 1670 ( $\text{CONH}_2$ ); 738 (Cl), 1322, 1156 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.81 с, 7.53 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.84 д, 7.47 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.62 т (2H,  $\text{CHCl}$ ); 3.33 дд, 3.15 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 6.59; Cl 16.47; S 7.52.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Обчислено, %: N 6.53; Cl 16.52; S 7.47.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-хлоро-2-метилпропанамід) (9е)** 1.3 г (43%) безбарвних кристалів із температурою плавлення 211 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3406 ( $\text{NH}_2$ ); 1664 ( $\text{CONH}_2$ ); 738 (Cl), 1324, 1158 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.02 с, 7.68 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.77 д, 7.36 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.35 д, 3.14 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.86 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 6.19; Cl 15.56; S 6.94.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Обчислено, %: N 6.53; Cl 16.52; S 7.01.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-хлоропропанамід) (9є)** 1.5 г (51%) безбарвних кристалів із температурою плавлення 196 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3388 ( $\text{NH}_2$ ); 1668 ( $\text{CONH}_2$ ); 756 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7,88 с, 7,74с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7,44 с, 7,30 д, 7,23 д (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3,99 с

(2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ), 3.35 д, 3.14 д (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 6.18; Cl 31.60.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 6.25; Cl 31.64.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-хлоро-2-метилпропанамід) (9ж)** 1.6 г (50%) безбарвних кристалів із температурою плавлення  $200^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3402 ( $\text{NH}_2$ ); 1668 ( $\text{CONH}_2$ ); 758 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.02 с, 7.68 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.40 с, 7.30 д, 7.21 д (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.35 д, 3.14 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.86 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 5.90; Cl 29.80.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 5.88; Cl 29.78.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-бромпропанамід) (10а)** 1.9 г (55%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення  $195^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412 ( $\text{NH}_2$ ); 1668 ( $\text{CONH}_2$ ); 638 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.81 с, 7.50 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.56 д, 7.25 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.52 т (2H,  $\text{CHBr}$ ); 3.34 дд, 3.18 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 6.10; Br 35.80.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 6.17; Br 35.19.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-бromo-2-метилпропанамід) (10б)** 2.2 г (58%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення  $201^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3408 ( $\text{NH}_2$ ); 1668 ( $\text{CONH}_2$ ); 640 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.84 с, 7.61 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.46 д, 7.20 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.35 д, 3.22 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.84 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 5.89; Br 33.22.  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 5.81; Br 33.14.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-бромпропанамід) (10в)** 1.7 г (47%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення  $205^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3410 ( $\text{NH}_2$ ); 1668 ( $\text{CONH}_2$ ); 632 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.67 с, 7.32 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.18 с (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.46 т (2H,  $\text{CHBr}$ ); 3.92 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.18 дд, 2.94 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 6.04; Br 34.22.  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 5.98; Br 34.13.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-бromo-2-метилпропанамід) (10г)** 1.8 г (52%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення  $214^\circ\text{C}$ . ІЧ-

спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412 ( $\text{NH}_2$ ); 1670 ( $\text{CONH}_2$ ); 646 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.76 с, 7.41 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.11 с (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.88 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.21 д, 2.99 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.86 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 5.59; Br 32.14.  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 5.65; Br 32.20.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-бромопропанамід) (10д)** 1.3 г (43%) коричневих кристалів із температурою плавлення  $212^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412 ( $\text{NH}_2$ ); 1664 ( $\text{CONH}_2$ ); 638 (Br), 1324, 1160 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.85 с, 7.58 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.89 д, 7.49 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.49 т (2H,  $\text{CHBr}$ ); 3.37 дд, 3.19 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 5.49; Br 30.77; S 6.12.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Обчислено, %: N 5.41; Br 30.84; S 6.19.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-бромо-2-метилпропанамід) (10е)** 1.1 г (41%) коричневих кристалів із температурою плавлення  $219^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3410 ( $\text{NH}_2$ ); 1664 ( $\text{CONH}_2$ ); 640 (Br), 1324, 1160 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.99 с, 7.70 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.81 д, 7.40 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.31 д, 3.13 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.87 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 5.06; Br 29.36; S 5.94.  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Обчислено, %: N 5.13; Br 29.25; S 5.87.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-бромопропанамід) (10є)** 1.5г (53%) світлокоричневих кристалів із температурою плавлення  $198^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3398 ( $\text{NH}_2$ ); 1670 ( $\text{CONH}_2$ ); 652 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.99 с, 7.70 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.37 с, 7.21 д, 7.19 д (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.31 д, 3.13 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.87 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 5.28; Br 29.75; Cl 13.20.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 5.22; Br 29.76; Cl 13.20.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-бромо-2-метилпропанамід) (10ж)** 1.2 г (40%) коричневих кристалів із температурою плавлення  $202^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412 ( $\text{NH}_2$ ); 1672 ( $\text{CONH}_2$ ); 638 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.99 с, 7.70 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.38 с, 7.24 д, 7.20 д (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.94 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.31 д, 3.13 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.87



с (6H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 5.00; Br 28.25; Cl 12.56. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Обчислено, %: N 4.96; Br 28.28; Cl 12.55.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанатопропанамід) (11а)** 1.9 г (58%)  
безбарвних кристалів із температурою плавлення 138 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>):  
3388 (NH<sub>2</sub>), 1668 (CONH<sub>2</sub>), 2158 (SCN). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.ч.): 7.75 с, 7.48  
с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.53 д, 7.23 д (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.23 т (2H, CH(SCN)); 3.25 дд,  
3.07 дд (4H, CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 13.71 S 15.60. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Обчислено, %:  
N 13.65 S 15.62.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанато-2-метилпропанамід) (11б)** 2.1 г  
(61%) безбарвних кристалів із температурою плавлення 155 °С. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  
см<sup>-1</sup>): 3382 (NH<sub>2</sub>), 1672 (CONH<sub>2</sub>), 2158 (SCN). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.ч.): 8.06  
с, 7.78 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.44 д, 7.19 д (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.43 д, 3.07 д (4H, CH<sub>2</sub>);  
1.85 с (6H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 12.50 S 14.69. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Обчислено, %: N  
12.78 S 14.62.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-тіоціанатопропанамід) (11в)** 1.8 г  
(55%) світло-жовтих кристалів із температурою плавлення 141 °С. ІЧ-спектр  
( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3400 (NH<sub>2</sub>), 1662 (CONH<sub>2</sub>), 2160 (SCN). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.ч.):  
7.77 с, 7.45 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.08 с (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.21 т (2H, CH(SCN));  
3.92 с (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.12 дд, 2.92 дд (4H, CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N  
13.32; S 15.00. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 13.20; S 15.11.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-тіоціанато-2-метилпропанамід) (11г)**  
1.7 г (49%) світло-жовтих кристалів із температурою плавлення 164 °С. ІЧ-  
спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3402 (NH<sub>2</sub>), 1664 (CONH<sub>2</sub>), 2160 (SCN). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ ,  
м.ч.): 7.84 с, 7.53 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.05 с (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.89 с (2H, -  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.17 д, 2.93 д (4H, CH<sub>2</sub>); 1.85 с (6H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N  
12.40; S 14.24. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 12.38; S 14.17.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-тіоціанатопропанамід) (11д)** 2.0 г  
(63%) світло-жовтих кристалів із температурою плавлення 179 °С. ІЧ-спектр  
( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3404 (NH<sub>2</sub>), 1670 (CONH<sub>2</sub>), 2160 (SCN). 1324, 1160 (SO<sub>2</sub>) Спектр

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.78 с, 7.44 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.95 д, 7.53 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.27 т (2H,  $\text{CH}(\text{SCN})$ ); 3.36 дд, 3.16 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 11.93; S 20.35.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ . Обчислено, %: N 11.81; S 20.27.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-тіоціанато-2-метилпропанамід) (11е)** 1.9 г (58%) світло-жовтих кристалів із температурою плавлення  $196\text{ }^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3402 ( $\text{NH}_2$ ); 1672 ( $\text{CONH}_2$ ); 2164 ( $\text{SCN}$ ); 1320, 1156 ( $\text{SO}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.94 с, 7.67 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.83 д, 7.39 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.34 д, 3.01 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.86 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 11.02; S 19.21.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$ . Обчислено, %: N 11.15; S 19.14.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-тіоціанатопропанамід) (11є)** 1.2 г (39%) світло-жовтих кристалів із температурою плавлення  $183\text{ }^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3396 ( $\text{NH}_2$ ); 1676 ( $\text{CONH}_2$ ); 2164 ( $\text{SCN}$ ); 760 ( $\text{Cl}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.94 с, 7.67 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.39 с, 7.25 д, 7.20 д, (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.34 д, 3.01 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.86 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 11,04; S 13,55; Cl 14,48.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ . Обчислено, %: N 11,35; S 13,00; Cl 14,37.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-тіоціанато-2-метилпропанамід) (11ж)** 1.3 г (44%) світло-жовтих кристалів із температурою плавлення  $199\text{ }^\circ\text{C}$ . ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3382 ( $\text{NH}_2$ ); 1674 ( $\text{CONH}_2$ ); 2164 ( $\text{SCN}$ ); 762 ( $\text{Cl}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.94 с, 7.67 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.38 с, 7.20 д, 7.17 д (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.34 д, 3.01 д (4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.86 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 10.59; S 13.02; Cl 12.90.  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ . Обчислено, %: N 10.74; S 12.30; Cl 13.60.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-хлоропропіонітрил) (12а)** 1.5 г (57%) вязка речовина світло-коричневого кольору. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2226 ( $\text{CN}$ ); 776( $\text{Cl}$ ) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.76 д, 7.58 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.28 т (2H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ); 3.21 дд, 3.08 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 8.32; Cl 21.60.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ . Обчислено, %: N 8.51; Cl 21.54.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-хлоро-2-метилпропіонітрил) (12б)** 1.7 г (61%)  
взяка речовина світло-коричневого кольору. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2226 (CN); 778 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.52 д, 7.22 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.22 дд, 3.08 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 7.98; Cl 20.00.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$ . Обчислено, %: N 7.84; Cl 19.85.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-хлоропропіонітрил) (12в)** 1.6 г (64%)  
взяка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.38 с, (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.88 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.23 т (2H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ); 3.25 дд, 3.07 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 8.19; Cl 20.92.  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$ . Обчислено, %: N 8.16; Cl 20.66.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-хлоро-2-метилпропіонітрил) (12г)** 1.5 г (62%)  
взяка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.32 с (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.85 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.28 дд, 3.14 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 7.04; Cl 19.21.  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2$ . Обчислено, %: N 7.54; Cl 19.10.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-хлоропропіонітрил) (12д)** 1.9 г (73%)  
взяка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.88 д, 7.74 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 4.28 т (2H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ); 3.21 дд, 3.10 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). Знайдено, %: N 7.16; Cl 17.88; S 8.23.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: N 7.12; Cl 18.03; S 18.15.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-хлоро-2-метилпропіонітрил) (12е)** 2.2 г (78%)  
взяка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.86 д, 7.77 д (8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.21 дд, 3.10 дд (4H,  $\text{CH}_2$ ). 1.87 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 6.84; Cl 16.88; S 7.42.  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обчислено, %: N 6.65; Cl 16.83; S 7.61.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-хлоропропіонітрил) (12є)** 1.8 г (68%)  
взяка речовина коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.41 с, 7.24 д, 7.22 д (6H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 3.82 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 3.91 с (2H,  $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-$ ); 4.26 т (2H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ); 3.22 дд, 3.10 дд (4H,

CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 6.75; Cl 34.49. C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 6.80; Cl 34.41.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-хлоро-2-метилпропіонітрил) (12ж)** 1.9 г (65%) вязка речовина коричневого кольору. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.36 с, 7.22 д, 7.18 д (6H, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.85 с (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 3.91 с (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.34 д, 3.01 д (4H, CH<sub>2</sub>); 1.86 с (6H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 6.41; Cl 32.14. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 6.36; Cl 32.22.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-бромпропіонітрил) (13а)** 1.9 г (59%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.51 д, 7.28 д (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.48 т (2H, CH(Br)); 3.34 дд, 3.28 дд (4H, CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 6.81; Br 38.32. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 6.70; Br 38.22.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-бromo-2-метилпропіонітрил) (13б)** 2.2 г (62%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.53 д, 7.28 д (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.32 дд, 3.18 дд (4H, CH<sub>2</sub>); 1.87 с (6H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 6.34; Br 35.88. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 6.28; Br 35.82.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-бромпропіонітрил) (13в)** 1.8 г (55%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.07 с, (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.98 с (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.23 т (2H, CH(Br)); 3.30 дд, 3.17 дд (4H, CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 6.54; Br 36.90. C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 6.48; Br 36.98.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-бromo-2-метилпропіонітрил) (13г)** 1.7 г (50%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.10 с (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.98 с (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.25 дд, 3.07 дд (4H, CH<sub>2</sub>). 1.86 с (6H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 6.10; Br 34.70. C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 6.09; Br 34.73.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-бромпропіонітрил) (13д)** 2.6 г (79%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.82 д, 7.64 д (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.54 т (2H, CH(Br)); 3.45 дд, 3.38 дд (4H, CH<sub>2</sub>).

Знайдено, %: N 5.85; Br 33.15; S 6.70.  $C_{18}H_{14}Br_2N_2O_2S$ . Обчислено, %: N 5.81; Br 33.14; S 6.65.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-бромо-2-метилпропіонітрил) (13е)** 2.5 г (72%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.88 д, 7.70 д (8H,  $-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$ ); 3.36 дд, 3.25 дд (4H,  $CH_2$ ); 1.88 с (6H,  $CH_3$ ). Знайдено, %: N 5.45; Br 31.25; S 6.12.  $C_{20}H_{18}Br_2N_2O_2S$ . Обчислено, %: N 5.49; Br 31.32; S 6.28.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-броморпропіонітрил) (13є)** 1.9 г (60%) вязка речовина коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.39 с, 7.23 д, 7.18 д (6H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 4.60 т (2H,  $CH(Br)$ ); 3.42 дд, 3.23 дд (4H,  $CH_2$ ). Знайдено, %: N 5.73; Cl 14.26; Br 31.77.  $C_{19}H_{14}Br_2Cl_2N_2$ . Обчислено, %: N 5.59; Cl 14.15; Br 31.90.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-бромо-2-метилпропіонітрил) (13ж)** 2.3 г (65%) вязка речовина коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.38 с, 7.22 д, 7.19 д (6H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.34 д, 3.01 д (4H,  $CH_2$ ); 1.86 с (6H,  $CH_3$ ). Знайдено, %: N 5.38; Cl 13.31; Br 30.29.  $C_{21}H_{18}Br_2Cl_2N_2$ . Обчислено, %: N 5.29; Cl 13.40; Br 30.20.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанатопропіонітрил) (14а)** 1.7 г (57%) вязка речовина коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.28 д, 7.11 д (8H,  $-C_6H_4-C_6H_4-$ ); 4.18 т (2H,  $CH(SCN)$ ); 3.20 дд, 3.10 дд (4H,  $CH_2$ ). Знайдено, %: N 15.02; S 17.00.  $C_{20}H_{14}N_4S_2$ . Обчислено, %: N 14.49; S 17.12.

**3,3'-(4,4'-Дифеніл)біс(2-тіоціанато-2-метилпропіонітрил) (14б)** 2.0 г (64%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.30 д, 7.18 д (8H,  $-C_6H_4-C_6H_4-$ ); 3.21 дд, 3.14 дд (4H,  $CH_2$ ); 1.89 с (6H,  $CH_3$ ). Знайдено, %: N 13.79; S 15.58.  $C_{22}H_{18}N_4S_2$ . Обчислено, %: N 13.92; S 15.93.

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-тіоціанатопропіонітрил) (14в)** 1.5 г (51%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.42 с (8H,  $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ ); 4.23 т (2H,  $CH(SCN)$ ); 3.78с (2H,  $-C_6H_4-CH_2-$

$C_6H_4-$ ) 3.22 дд, 3.12 дд (4H,  $CH_2$ ). Знайдено, %: N 14.35; S 15.51.  $C_{21}H_{16}N_4S_2$ . Обчислено, %: N 14.42; S 15.40. .

**3,3'-(4,4'-Дифенілметан)біс(2-бромо-2-метилпропіонітрил) (14г)** 1.6 г (55%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.53 д, 7.23 д (8H,  $-C_6H_4-C_6H_4-$ ); 4.23 т (2H,  $CH(SCN)$ ); 1.86 с (6H,  $CH_3$ ). Знайдено, %: N 13.48; S 15.51.  $C_{23}H_{20}N_4S_2$  Обчислено, %: N 13.45; S 15.40.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-тіоціанатопропіонітрил) (14д)** 2.2 г (73%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.87 д, 7.72 д (8H,  $-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$ ); 4.20 т (2H,  $CH(SCN)$ ); 3.20 дд, 3.14 дд (4H,  $CH_2$ ). Знайдено, %: N 12.52; S 22.01.  $C_{20}H_{14}N_4O_2S_3$ . Обчислено, %: N 12.78; S 21.93.

**3,3'-(4,4'-Дифенілсульфон)біс(2-тіоціанато-2-метилпропіонітрил) (14е)** 2.5 г (78%) вязка речовина світло-коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.88 д, 7.75 д (8H,  $-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-$ ); 3.20 дд, 3.14 дд (4H,  $CH_2$ ), 1.87 с (6H,  $CH_3$ ). Знайдено, %: N 11.87; S 20.66.  $C_{22}H_{18}N_4O_2S_3$ . Обчислено, %: N 12.01; S 20.62.

**3,3'-(4,4'-Метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-тіоціанатопропіонітрил) (14є)** 1.9 г (66%) вязка речовина коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.36 с, 7.20 д, 7.18 д (6H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 4.20 т (2H,  $CH(SCN)$ ); 3.91 с (2H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.20 дд, 3.10 дд (4H,  $CH_2$ ). Знайдено, %: N 12.35; Cl 15.63; S 14.00.  $C_{21}H_{14}Cl_2N_4S_2$ . Обчислено, %: N 12.25; Cl 15.50; S 14.02.

**3,3'-(4,4'-метиленбіс(2-хлоро-4,1-фенілен)біс(2-тіоціанато-2-метилпропіонітрил) (14ж)** 2.1 г (70%) вязка речовина коричневого кольору. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.38 с, 7.20 д, 7.19 д (6H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.91 с (2H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.34 д, 3.01 д (4H,  $CH_2$ ); 1.86 с (6H,  $CH_3$ ). Знайдено, %: N 11.41; Cl 14.68; S 13.33.  $C_{23}H_{18}Cl_2N_4S_2$ . Обчислено, %: N 11.54; Cl 14.61; S 13.21.

#### 6.4. Експериментальна частина до розділу 3.2

**2-Тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамід (15a).** До 2.3 г (0,0324 моль) акриламід, 0.2 г (0,0004 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 3.1 г (0.0324 моль) роданіду калію в 140 мл водно-ацетонової (1:2.5) суміші додавали впродовж 30 хв. 4.5 г (0.0147 моль) тетрафлуороборату *n*-феніленбідіазонію. Азот виділявся при  $-25 \div -20^{\circ}\text{C}$  впродовж 45 хв. Після завершення виділення азоту в реакційну суміш додавали 40 мл води і екстрагували 75 мл діетилового етеру. Витяжки промивали водою, сушили безводним сульфатом магнію. Після упарювання етеру залишок витримували при  $-25^{\circ}\text{C}$  впродовж доби, в результаті чого проходила його кристалізація. Одержану тверду фазу перекристалізовували з метанолу і одержали 2.00 г (51%) сполуки (**15a**) у вигляді світло-жовтих кристалів з температурою плавлення  $148^{\circ}\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400 ( $-\text{NH}_2$ ), 2158 ( $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1668 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 816 ( $\delta_{\text{CH}}$  (аром.)). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.00 с, 7.76 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.59 д, 7.35 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.25 дд (H,  $\text{CH}(\text{SCN})$ ), 3.39 дд, 3.07 дд (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: S 24.41; N 16.07.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}_2$ . Обчислено, %: S 24.35; N 15.96.

**2-Тіоціанато-(2-метил)-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамід (15b).** 2.5 г (63%) світло-жовтих кристалів з температурою плавлення  $151^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.18 с, 7.93 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.63 д, 7.38 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1.84 с (3H,  $\text{CH}_3(\text{SCN})$ ), 3.50 дд, 3.16 дд (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: S 23.07; N 15.23.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}_2$ . Обчислено, %: S 23.12; N 15.15

**2-Тіоціанато-3-(3-тіоціанатофеніл)пропанамід (16a)** 1.5 г (40%) світло-жовтих кристалів з температурою плавлення  $119^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.) (розчинник –  $\text{CDCl}_3$ ): 6.01 с, 5.78 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.44 д, 7.39-7.34 м, 7.27 д (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.19 дд (H,  $\text{CH}(\text{SCN})$ ), 3.23 дд, 2.99 дд (2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ). ). Знайдено, %: S 24.28; N 15.86.  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}_2$ . Обчислено, %: S 24.35; N 15.96

**2-Тіоціанато-(2-метил)-3-(3-тіоціанатофеніл)пропанамід (16б)** 1.6 г (44%) світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 119<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.) (розчинник – CDCl<sub>3</sub>): 6.07 с, 5.88 с (2Н, NH<sub>2</sub>); 7.48 д, 7.41 д і 7.32 д (4Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.38 д, 3.31 д (2Н, –CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1.80 с (3Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: S 23.19; N 15.21. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>. Обчислено, %: S 23.12; N 15.15

**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-хлорпропанамід) (17а)** 1.2 г (24%) безбарвних кристалів з температурою плавлення 185<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.73 с, 7.36 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.54 д, 7.29 д (4Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.57 дд (2Н, CH(Cl)), 3.18 дд, 3.10 дд (4Н, –CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Знайдено, %: N 9.60; Cl 24.60. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 9.69; Cl 24.52.

**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-хлор-2-метилпропанамід) (17б)** 1.3 г (29%) безбарвних кристалів з температурою плавлення 194<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.52 с, 7.45 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.18 с (4Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.27 д, 3.20 д (4Н, –CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 1.90 с (6Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 8.92; Cl 22.47. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 8.83; Cl 22.35.

**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-хлорпропіонітрил) (18а)** 1.7 г (25%) безбарвних кристалів з температурою плавлення 185<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.43 д, 7.37 д (4Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.54 т (2Н, CH(Cl)), 3.37 дд, 3.20 дд (4Н, –CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Знайдено, %: N 11.00; Cl 28.12. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 11.07; Cl 28.01.

**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-хлор-2-метилпропіонітрил) (18б)** 1.2 г (20%) безбарвних кристалів з температурою плавлення 172<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.36 с (4Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.34 д, 3.25 д (4Н, –CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 1.91 с (6Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 10.01; Cl 25.13. C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 9.96; Cl 25.22.

**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-бромпропанамід) (19а)** 2.3 г (43%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 198<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.66 с, 7.24 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.50 д, 7.22 д (4Н, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.51 дд (2Н, CH(Br)), 3.13 дд, 3.06 дд (4Н, –CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Знайдено, %: N 7.49; Br 42.36. C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 7.41; Br 42.27.



**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-бром-2-метилпропанамід) (19б)** 3.0 г (51%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 205<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 8.16 с, 7.93 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.60 д, 7.36 д (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 3.50 д, 3.18 д (4Н, -CH<sub>2</sub>-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 1.84 с (6Н, СН<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 6.93; Br 39.47. С<sub>14</sub>Н<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.Обчислено, %: N 6.90; Br 39.35.

**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-бромпропіонітрил) (20а)** 1.9 г (38%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 178<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.36 с (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 5.37 т (2Н, СН(Br)), 3.40 дд, 3.29 дд (4Н, -CH<sub>2</sub>-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>). Знайдено, %: N 8.14; Br 46.77. С<sub>12</sub>Н<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.Обчислено, %: N 8.19; Br 46.72.

**3,3'-(1,4-Фенілен)біс(2-бром-2-метилпропіонітрил) (20б)** 2.3 г (43%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 169<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.49 д, 7.25 д (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 3.45 д, 3.36 д (4Н, -CH<sub>2</sub>-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 1.78 с (6Н, СН<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 7.64; Br 43.12. С<sub>14</sub>Н<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.Обчислено, %: N 7.57; Br 43.18.

**3,3'-(1,3-Фенілен)біс(2-хлорпропанамід) (21а)** 1,2 г (23%) безбарвних кристалів з температурою плавлення 177<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.49 с, 7.36 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.29-7.09 д (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 4.52 дд (2Н, СН(Cl)), 3.30 дд, 3.21 дд (4Н, -CH<sub>2</sub>-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>). Знайдено, %: N 9.62; Cl 24.59. С<sub>12</sub>Н<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.Обчислено, %: N 9.69; Cl 24.52.

**3,3'-(1,3-Фенілен)біс(2-хлор-2-метилпропанамід) (21б)** 1.3 г (27%) безбарвних кристалів з температурою плавлення 161<sup>0</sup>С. ІЧ спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3396 (-NH<sub>2</sub>), 780 (Cl), 1664 (C=O), 810 (δ<sub>CH</sub> (аром.)). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.66 с, 7.52 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.31-7.18 м (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 3.50 д, 3.35 д (4Н, -CH<sub>2</sub>-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 1.86 с (6Н, СН<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 8.80; Cl 22.36. С<sub>14</sub>Н<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.Обчислено, %: N 8.83; Cl 22.35.

**3,3'-(1,3-Фенілен)біс(2-бромпропанамід) (22а)** 1.9 г (35%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 153<sup>0</sup>С. ІЧ спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3402 (-NH<sub>2</sub>), 684 (Br), 1664 (C=O), 812 (δ<sub>CH</sub> (аром.)). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.52 с, 7.27 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.22-7.04 м (4Н, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>), 4.48 дд (2Н, СН(Br)), 3.24 дд,

3.17 дд (4H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4$ ). Знайдено, %: N 7.34; Br 42.36.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 7.41; Br 42.27.

**3,3'-(1,3-Фенілен)біс(2-бром-2-метилпропанамід) (22б)** 2.5 г (42%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $163^\circ\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3392 ( $-\text{NH}_2$ ), 682 (Br), 1664 (C=O), 810 ( $\delta_{\text{CH}}$  (аром.)). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 7.60 с, 7.42 с (4H,  $\text{NH}_2$ ); 7.27-7.11 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.47 д, 3.33 д (4H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4$ ); 1.72 с (6H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 6.95; Br 39.30.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Обчислено, %: N 6.90; Br 39.35.

### 6.5. Експериментальна частина до розділу 3.3

**3-(3-Аміно-3-оксо-2-хлоропропіл)-5-хлоробензойна кислота (23а)** 1.5 г (40%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $165^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.27 уш. с (1H,  $\text{HOOC}$ ), 7.72 с, 7.51 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.83 с, 7.80 с, 7.62 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 4.57 т (1H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ), 3.52 дд, 3.33 дд (2H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_3$ ). Знайдено, %: N 5.48; Cl 27.19.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_3$ . Обчислено, %: N 5.34; Cl 27.05.

**3-(3-Аміно-3-оксо-2-хлор-2-метилпропіл)-5-хлоробензойна кислота (23б)** 1.6 г (45%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $139^\circ\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3402 ( $-\text{NH}_2$ ), 1720 ( $\text{COOH}$ ), 1664 ( $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 808 ( $\delta_{\text{CH}}$  (аром.)) 786 (Cl). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.19 уш. с (1H,  $\text{HOOC}$ ), 7.70 с, 7.52 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.91 с, 7.89 с, 7.70 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.55 д, 3.49 д (2H,  $-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.83 с (3H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 5.21; Cl 26.00.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ . Обчислено, %: N 5.07; Cl 25.68.

**3-(3-Аміно-3-оксо-2-бромпропіл)-5-бромбензойна кислота (24а)** 2.6 г (58%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $174^\circ\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3388 ( $-\text{NH}_2$ ), 1722 ( $\text{COOH}$ ), 1668 ( $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 808 ( $\delta_{\text{CH}}$  (аром.)), 652 (Br). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.41 уш. с (1H,  $\text{HOOC}$ ), 7.66 с, 7.59 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.89 с, 7.82 с, 7.69 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 4.49 т (1H,  $\text{CH}(\text{Br})$ ), 3.46 дд,

3.27 дд (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}_6\text{H}_3$ ). Знайдено, %: N 4.11; Br 45.41.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}_3$ . Обчислено, %: N 3.99; Br 45.53.

**3-(3-Аміно-3-оксо-2-бром-2-метилпропіл)-5-бромобензойна кислота (24б)** 2.4 г (51%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $162^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.34 уш. с (1H, HOOC), 7.63 с, 7.55 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.93 с, 7.88 с, 7.73 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.52 д, 3.45 д (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.76 с (3H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 3.95; Br 43.80.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_3$ . Обчислено, %: N 3.84; Br 43.78.

**3-(3-Аміно-3-оксо-2-тіоціанатопрпіл)-5-тіоціанатбензойна кислота (25а)** 2.5 г (63%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $197^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.45 уш. с (1H, HOOC), 7.77 с, 7.52 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 8.04 с, 7.96 с, 7.80 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 4.30 т (1H,  $\text{CH}(\text{SCN})$ ), 3.42 дд, 3.21 дд (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}_6\text{H}_3$ ). Знайдено, %: N 12.45; S 20.01.  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ . Обчислено, %: N 12.53; S 19.12.

**3-(3-Аміно-3-оксо-2-тіоціанат-2-метилпропіл)-5-тіоціанатбензойна кислота (25б)** 2.9 г (71%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $191^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.27 уш. с (1H, HOOC), 8.19 с, 8.00 с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 8.07 с, 7.92 с, 7.70 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.55 д, 3.23 д (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}_6\text{H}_3$ ), 1.87 с (3H,  $\text{CH}_3$ ). Знайдено, %: N 12.39; S 18.11.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ . Обчислено, %: N 12.03; S 18.35.

**3-(3-Ціано-3-оксо-2-хлоропропіл)-5-хлоробензойна кислота (26а)** 1.0г (33%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $121^\circ\text{C}$ . ІЧ спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2226 ( $-\text{CN}$ ), 812 ( $\delta_{\text{CH}}$  (аром.)), 778 (Cl) Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.30 уш. с (1H, HOOC), 8.03 с, 7.99 с, 7.74 с (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.52 т (1H,  $\text{CH}(\text{Cl})$ ), 3.50 дд, 3.41 дд (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}_6\text{H}_3$ ). Знайдено, %: N 5.81; Cl 29.15.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2$ . Обчислено, %: N 5.74; Cl 29.05.

**3-(3-Ціано-3-оксо-2-хлор-2-метилпропіл)-5-хлоробензойна кислота (26б)** 1.3 г (38%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення  $148^\circ\text{C}$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.ч.): 13.18 уш. с (1H, HOOC), 7.99 с, 7.96 с, 7.72 с

(3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.60 д, 3.47 д (2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.97 с (3H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 5.43; Cl 27.52. C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 5.43; Cl 27.47.

**3-(3-Ціано-3-оксо-2-бромпропіл)-5-бромбензойна кислота (27а)** 2.2г (50%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 149<sup>0</sup>С. ІЧ спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 2226 (-CN), 812 (δ<sub>CH</sub> (аром.)), 688 (Br), Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 13.42 уш. с (1H, HOOC), 7.98 с, 7.96 с, 7.87 с (3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.43 т (1H, CH(Br)), 3.56 дд, 3.47 дд (2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 4.38; Br 48.25. C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 4.21; Cl 47.99.

**3-(3-Ціано-3-оксо-2-бром-2-метилпропіл)-5-бромобензойна кислота (27б)** 2.4 г (53%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 155<sup>0</sup>С. ІЧ спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 2226 (-CN), 806 (δ<sub>CH</sub> (аром.)), 690 (Br). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 13.38 уш. с (1H, HOOC), 8.02 с, 7.99 с, 7.91 с (3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.53 д, 3.44 д (2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.82 с (3H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 4.04; Br 46.05. C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 4.15; Br 46.11.

**3-(2-Метил-5-хлорфеніл)-2-хлорпропанамід (28а)** 1.2 г (36%) світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 116<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 8.03 с, 7.80 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.45 с, 7.30 с, 7.22 с (3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.52 т (1H, CH(Cl)), 3.38 дд, 3.25 дд (2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.42 с (3H, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 6.18; Cl 29.99. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO. Обчислено, %: N 6.03; Cl 30.55.

**3-(2-Метил-5-хлорфеніл)-2-хлор-2-метилпропанамід (28б)** 1.4 г (40%) світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 134<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 8.06 с, 7.88 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.48 с, 7.34 с, 7.25 с (3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.41 д, 3.22 д (2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.44 с (3H, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.80 с (3H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 5.89; Cl 29.00. C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO. Обчислено, %: N 5.69; Cl 28.81.

**3-(2-Метил-5-бромфеніл)-2-бромпропанамід (29а)** 2.0 г (44%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 129<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 8.10 с, 7.95 с (2H, NH<sub>2</sub>), 7.51 с, 7.40 с, 7.32 с (3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.46 т (1H, CH(Br)), 3.36 дд, 3.19 дд (2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.41 с (3H, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 4.30; Br 50.00. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NO. Обчислено, %: N 4.36; Br 49.78.

**3-(2-Метил-5-бромфеніл)-2-бром-2-метилпропанамід (296)** 2.5 г (53%) світло-коричневих кристалів з температурою плавлення 144<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 8.14 с, 7.98 с (2Н, NH<sub>2</sub>), 7.55 с, 7.44 с, 7.32 с (3Н, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.42 д, 3.18 д (2Н, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.40 с (3Н, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.84 с (3Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 4.00; Br 47.75. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. Обчислено, %: N 4.18; Br 47.70.

**3-(2-Метил-5-тіоціанатофеніл)-2-тіоціанатопропанамід (30a)** 2.3 г (59%) світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 169<sup>0</sup>С. ІЧ спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3378 (-NH<sub>2</sub>), 2164 (SCN), 1668 (C=O), 810 (δ<sub>CH</sub> (аром.)). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 8.17 с, 7.91 с (2Н, NH<sub>2</sub>), 7.50 с, 7.36 с, 7.28 с (3Н, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.27 т (1Н, CH(SCN)), 3.29 дд, 3.15 дд (2Н, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.44 с (3Н, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 13.84; S 21.54. C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 13.76; S 21.00.

**3-(2-Метил-5-тіоціанатофеніл)-2-тіоціанато-2-метилпропанамід (30б)** 2.7 г (65%) світло-жовтих кристалів з температурою плавлення 164<sup>0</sup>С. ІЧ спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3378 (-NH<sub>2</sub>), 2164 (SCN), 1668 (C=O), 812 (δ<sub>CH</sub> (аром.)). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 8.17 с, 7.94 с (2Н, NH<sub>2</sub>), 7.53 с, 7.40 с, 7.29 с (3Н, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.47 д, 3.13 д (2Н, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.42 с (3Н, CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.83 с (3Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 13.24; S 20.97. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 13.15; S 20.08.

## 6.6. Експериментальна частина до розділу 4.1

### 3,3'-[(4,4'-дифенілбіс(2-азидопропанамід)] (31a)

До розчину 1.2 г (2.5 ммоль) 3,3'-[(4,4'-дифенілбіс(2-бромопропанаміду)] (10a) в 75 мл сухого ДМФА додавали 1.0 г (15 ммоль) NaN<sub>3</sub> і перемішували при кімнатній температурі впродовж 16 год. Реакційну масу виливали в 50 мл води, осад, що утворився, відфільтровували, сушили, після перекристалізації з метанолу одержали 0,86 г (90%) сірих кристалів сполуки (31a) з т.пл. 148-150<sup>0</sup>С.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.95 с, 7.67 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.63 д, 7.36 д (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.02 т (2Н, CHN<sub>3</sub>); 3.12 дд, 2.97 дд (4Н, CH<sub>2</sub>) Знайдено, %: N 29.81. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 29.61

Аналогічно одержані біс(азидоаміди) **31б-ж** на основі бромамідів **10б-ж**.

**3,3'-[(4,4'-дифенілбіс(2-азидо-2 метил-пропанамід)] (31б)** 0.9 г (92%) сірих кристалів з т.пл. 153-154<sup>0</sup>С Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.88 с, 7.64 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.60 д, 7.38 д (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.15 д, 3.02 д (4Н, CH<sub>2</sub>); 1.66 с (6Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 27.32. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 27.57

**3,3'-[(4,4'-дифенілметанбіс(2-азидопропанамід)] (31в)** 0.7 г (82%) світложовтих кристалів з т.пл. 187-190<sup>0</sup>С Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.65 с, 7.34 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.18 с (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.93 т (2Н, CHN<sub>3</sub>); 3.89 с (2Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.04 дд, 2.87 дд (4Н, CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 28.50. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 28.55

**3,3'-[(4,4'-дифенілметанбіс(2-азидо-2-метил-пропанамід)] (31г)** 0.8 г (84%) світложовтих кристалів з т.пл. 191-193<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.72 с, 7.40 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.15 с (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.90 с (2Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.18 д, 3.00 д (4Н, CH<sub>2</sub>); 1.70 с (6Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 26.77. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Обчислено, %: N 26.65

**3,3'-[(4,4'-дифенілсульфонбіс(2-азидопропанамід)] (31д)** 0.9 г (89%) жовтих кристалів з т.пл. 200-202<sup>0</sup>С Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.82 с, 7.59 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.86 д, 7.53 д (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.00 т (2Н, CHN<sub>3</sub>); 3.22 дд, 3.10 дд (4Н, CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 25.41; S 7.30. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S. Обчислено, %: N 28.33; S 7.25.

**3,3'-[(4,4'-дифенісульфонбіс(2-азидо-2-метил-пропанамід)] (31е)** 1.0 г (90%) жовтих кристалів з т.пл. 205-208<sup>0</sup>С Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.89 с, 7.66 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.80 д, 7.48 д (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.21 д, 3.04 д (4Н, CH<sub>2</sub>); 1.72 с (6Н, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 23.71; S 7.00. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S. Обчислено, %: N 23.80; S 6.82.

**3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифенілметанбіс(2-азидо-пропанамід)] (31є)** 0.7 г (83%) безбарвних кристалів з т.пл. 106-107<sup>0</sup>С Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.ч.): 7.68 с, 7.44 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.36 с, 7.29 д, 7.19 д (6Н, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.99 т (2Н, CHN<sub>3</sub>); 3.91 с (2Н, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.13 дд, 3.03 дд (4Н, CH<sub>2</sub>)

Знайдено, %: N 24.30; Cl 15.29.  $C_{19}H_{18}Cl_2N_8O_2$ . Обчислено, %: N 24.29; Cl 15.37.

**3,3'-[(3,3'-дихлоро)-4,4'-дифенілметанбіс(2-азидо-2метил-пропанамід)] (31ж)** 0.8 г (80%) безбарвних кристалів з т.пл. 118-120<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.70 с, 7.53 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.41 с, 7.28 д, 7.21 д (6H, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.90 с (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.26 д, 3.14 д (4H, CH<sub>2</sub>); 1.74 с (6H, CH<sub>3</sub>). Знайдено, %: N 24.30; Cl 15.29.  $C_{21}H_{22}Cl_2N_8O_2$ . Обчислено, %: N 24.30; Cl 15.29.

**3,3'-[4,4'-дифенілбіс(2-(N,N-діетилдитіокарбамато)-пропанамід] (32а)** 0.9 г (87%) сірих кристалів з т.пл. 194-195<sup>0</sup>С Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.53 с, 7.29 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.45 д, 7.09 д (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.01 т (2H, CHSC(S)NEt<sub>2</sub>); 3.81 -3.49 м (8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3.06 дд (2H, CH<sub>2</sub>), 1.14 т (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 10.54; S 21.48  $C_{28}H_{38}N_4O_2S_4$ . Обчислено, %: N 9.48; S 21.71.

**3,3'-[4,4'-дифенілбіс(2-(N,N-діетилдитіокарбамато)-2-метилпропанамід] (32б)** 1.0 г (91%) сірих кристалів з т.пл. 198-199<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.40 с, 7.22 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.45 д, 7.09 д (8H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.90 -3.57 м (8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3.15 дд (2H, CH<sub>2</sub>), 1.44 с (6H, CH<sub>3</sub>), 1.17 т (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>). Знайдено, %: N 10.01; S 20.90  $C_{30}H_{42}N_4O_2S_4$  Обчислено, %: N 9.05; S 20.72.

**3,3'-[4,4'-дифенілметан(3,3'-дихлоро)біс(2-(O-етилдитіокарбонато)пропанамід] (33а)** 0.7 г (84%) світло коричневих кристалів з т.пл. 168-169<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.48 с, 7.36 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.35 - 7.01 м (6H, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 4.12 с (2H, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 4.01 т (2H, CHSC(S)OEt); 3.81 -3.49 м (6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); 3.01 дд (2H, CH<sub>2</sub>), 1.09 т (6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) Знайдено, %: N 4.95; S 21.00; Cl 11.53.  $C_{24}H_{26}Cl_2N_2O_4S_4$ . Обчислено, %: N 4.63; S 21.18; Cl 11.71.

**3,3'-[4,4'-дифенілметан(3,3'-дихлоро)біс(2-(O-етилдитіокарбонато)-2-метилпропанамід] (33б)** 0.8 г (86%) світло-коричневих кристалів з т.пл. 173-174<sup>0</sup>С Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.ч.): 7.44 с, 7.38 с (4H, NH<sub>2</sub>); 7.34-6.97 м (6H, -

$C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 4.14 с (2H,  $-C_6H_3-CH_2-C_6H_3-$ ); 3.77 -3.43 м (8H,  $CH_2CH_3$ , 2H,  $CH_2-C_6H_3$ ); 3.09 д (2H,  $CH_2$ ), 1.48 с (6H,  $CH_3$ ); 1.12 т (12H,  $CH_3CH_2$ ). Знайдено, %: N 4.72; S 19.75; Cl 10.11.  $C_{27}H_{32}Cl_2N_2O_4S_4$ . Обчислено, %: N 4.32; S 19,80. Cl 10.95.

### 6.7. Експериментальна частина до розділу 4.2

**5,5'-([1,1'-Дифеніл]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-амінотіазол-4(5H)-он) (34а)** 1.5 г (0.0037 моль) 3,3'-(4,4'-дифеніл)біс(2-тіоціанатопропанаміду) **11 а** розчиняли в 12 мл суміші диметилфорамміду (10 мл) і триетиламіну (1 мл), розчин кип'ятили зі зворотнім холодильником впродовж 8 год. Реакційну суміш упарювали при зниженому тиску до об'єму 5 мл, після чого охолоджували і витримували при  $-20^{\circ}C$  впродовж доби. Спостерігалось утворення безбарвних кристалів, після перекристалізації яких з метанолу одержали 1.2 г (79%) сполуки **34 а** з  $T_{пл.} = 221^{\circ}C$ .

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.75 с, 8.58 с (4H,  $NH_2$ ); 7.64 д, 7.33 д (8H,  $-C_6H_4-C_6H_4-$ ); 4.53 дд (2H,  $CH$ ); 3.29 дд, 3.11 дд (4H,  $CH_2$ ).

За аналогічною методикою синтезовані 2-амінотіазол-4(5H)-они **34б-ж**.

**5,5'-([1,1'-Дифеніл]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-аміно-5-метил-тіазол-4(5H)-он) (34б)** 1.3 г (81%),  $T_{пл.} = 217^{\circ}C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.82 с, 8.62 с (4H,  $NH_2$ ); 7.56 д, 7.26 д (8H,  $-C_6H_4-C_6H_4-$ ); 3.11 д, 3.05 д (4H,  $CH_2$ ); 1.56 с (6H,  $CH_3$ ).

**5,5'-([1,1'-Дифенілметан]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-амінотіазол-4(5H)-он) (34в)** 1.2 г (74%),  $T_{пл.} = 230^{\circ}C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.70 с, 8.52 с (4H,  $NH_2$ ); 7.14 с (8H,  $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ ); 4.50 т (2H,  $CH$ ); 3.24 дд, 3.06 дд (4H,  $CH_2$ ).

**5,5'-([1,1'-Дифенілметан]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-аміно-5-метил-тіазол-4(5H)-он) (34г)** 1.4 г (86%),  $T_{пл.} = 242^{\circ}C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.77 с, 8.60 с (4H,  $NH_2$ ); 7.11 с (8H,  $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ ); 3.09 д, 2.99 д (4H,  $CH_2$ ); 1.53 с (6H,  $CH_3$ ).



**5,5'-([1,1'-Дифенілсульфон]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-амінотіазол-4(5*H*)-он) (34д)** 1.5 г (84%),  $T_{пл.} = 236^{\circ}C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.99 с, 8.64 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.86 д, 7.44 д (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 4.62 т (2Н, СН); 3.33 дд, 3.14 дд (4Н, СН<sub>2</sub>).

**5,5'-([1,1'-Дифенілсульфон]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-аміно-5-метил-тіазол-4(5*H*)-он) (34е)** 1.7 г (92%),  $T_{пл.} = 249^{\circ}C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 9.34 - 8.76 ш. с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.80 д, 7.38 д (8Н, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 3.12 дд (4Н, СН<sub>2</sub>); 1.55 с (6Н, СН<sub>3</sub>).

**5,5'-([1,1'-Дифенілметан(3,3'-дихлоро)]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-амінотіазол-4(5*H*)-он) (34є)** 1.6 г (89%),  $T_{пл.} = 211^{\circ}C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.78 с, 8.62 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.36 с, 7.29 д, 7.19 д (6Н, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.91 с (2Н, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 4.50 т (2Н, СН); 3.24 дд, 3.06 дд (4Н, СН<sub>2</sub>).

**5,5'-([1,1'-Дифенілметан(3,3'-дихлоро)]-4,4'-діілбіс(метилен))біс(2-аміно-5-метил-тіазол-4(5*H*)-он) (34ж)** 1.8 г (91%),  $T_{пл.} = 215^{\circ}C$ . Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.ч.): 8.76 с, 8.58 с (4Н, NH<sub>2</sub>); 7.41 с, 7.28 д, 7.21 д (6Н, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.89 с (2Н, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); 3.08 д, 2.96 д (4Н, СН<sub>2</sub>); 1.55 с (6Н, СН<sub>3</sub>).

## ВИСНОВКИ

У дисертації узагальнено результати систематичного дослідження реакцій дедіазоніювання ароматичних бісдіазонієвих солей – похідних бензидину і фенілендіамінів у присутності нуклеофілів, запропоновано напрямки їх використання як арилюючих реагентів у реакціях аніонарилювання мононенасичених сполук, вивчено окремі хімічні і біологічні властивості синтезованих сполук та структурно-механічні властивості нанокмпозитів на їх основі.

1. Встановлено, що бісдіазонієві солі на основі амінів бензидинового та феніленового ряду взаємодіють з нуклеофілами в умовах реакції Зандмейєра з утворенням біс(галогено, тіоціанато, N,N-діетилдітіокарбамато)бензенів(дифенілів). Висока нуклеофільність аніоноїдного реагенту сприяє ефективному перебігу реакції в некаталітичних умовах.
2. Показано, що бісдіазонієві солі на основі бензидину, 1,4(1,3)-фенілендіамінів та їх похідних є ефективними арилюючими реагентами, які дозволяють проводити хемо- та регіоселективну модифікацію мононенасичених сполук в умовах реакцій галогено- і тіоціанатоарилування.
3. Встановлено, що аніонарилювання ненасичених сполук бісдіазонієвими солями бензидинового ряду відбувається за участю обох діазогруп, а у випадку фенілендіамінів та їх похідних реакції аніонарилювання і нуклеофільного заміщення діазогрупи можна одночасно реалізовувати в межах молекули арилюючого реагенту.
4. Методами комплексного кореляційного ЯМР аналізу (NOESY, COSY, HSQC, HMBC) підтверджено, що за умов використання як арилюючого реагенту тетрафлуороборату 4-метилфенілен-1,3-бісдіазонію аніонарилювання і реакція Зандмейєра реалізуються за участю діазогруп, які знаходяться в *пара*- і *орто*-положеннях відповідно.

5. Запропоновано двостадійний варіант синтезу продуктів азидо-, N,N-діетилдитіокарбамато- і O-етилдитіокарбонатоарилування амідів акрилової і метакрилової кислот через проміжні біс(2-бромо-(2-метил)пропанаміди)].
6. Розроблено препаративні методики отримання важкодоступних арилалкілгалогенідів (тіоціанатів, O-алкілдитіокарбонатів, N,N-діетилдитіокарбаматів, азидів) та продуктів циклізації бістіоціанатоамідів – 5-арилзаміщених 2-амінотіазол-4(5H)-онів з двома тіазольними фрагментами та їх ацильованих похідних.
7. Встановлено, що деякі продукти реакцій Зандмейера та аніонарилування є ефективними модифікаторами нанокompatитних захисних покриттів, які забезпечують підвищення стійкості до гідроабразивного впливу та корозійної тривкості корпусів і деталей суден в умовах впливу агресивних середовищ при динамічних навантаженнях.
8. Досліджено протимікробні властивості синтезованих сполук, встановлено зв'язок між їх структурою і ступенем прояву антибактеріальної та протигрибкової активності. Виявлено, що 2-тіоціанато-(2-метил)-3-(4-(3-)тіоціанатофеніл)пропанаміди і 3-[3-аміно(ціано)-(2-метил)-(3-оксо)-2-хлоро(бромо, тіоціанато)пропіл]-5-хлоро(бромо, тіоціанато)бензойні кислоти характеризуються ефективними протигрибковими властивостями і є перспективними субстанціями для створення на їх основі нових бактерицидних препаратів.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Sandmeyer T. Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen / T. Sandmeyer // *Chemische Berichte*. – 1884. – Bd. 17, N 5. – S. 1633–1635.
2. Sandmeyer T. Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor, Brom und Cyan in den aromatischen Substanzen / T. Sandmeyer // *Chemische Berichte*. – 1884. – Bd. 17, N 9. – S. 2650–2653.
3. Gatterman L. Untersuchungen über Diazoverbindungen / L. Gatterman, W. Hauskecht // *Chemische Berichte*. – 1890. – Bd. 23, N 4. – S. 1218–1228.
4. Cowdrey W. A. Sandmeyer and Related Reactions / W. A. Cowdrey, D. S. Davies // *Quaternary Science Reviews*. – 1952. – N. 6. – P. 358–379.
5. Kochi J. K. The Mechanisms of the Sandmeyer and Meerwein Reactions / J. K. Kochi // *Journal of American Chemical Society*. – 1957. – Vol. 79. – P. 2942–2948.
6. Dickerman S. C. The Role of Copper Chlorides in the Sandmeyer and Meerwein Reactions / S. C. Dickerman, D. J. DeSouza, N. Jacobson // *Journal of Organic Chemistry*. – 1969. – N. 3. – P. 710–713.
7. Cohen T. A Simple Preparation of Phenols from Diazonium Ions via the Generation and Oxidation of Aryl Radicals by Copper Salts / T. Cohen, A. G. Dietz, J. R. Miser // *Journal of Organic Chemistry*. – 1977. – Vol. 42. – P. 2053–2058.
8. Hodgson H. An Interpretation of the Sandmeyer Reaction. Part IV. Catalysed Decomposition of Diazonium Kations by Anionoid Complexes with Special Reference to those of Cobalt and Ferric Iron / H. Hodgson, S. Birtwell, J. Walker // *Journal of Chemical Society*. – 1944. – P. 18–19.
9. Hodgson H. An Interpretation of the Sandmeyer Reaction. Part VIII. The Decomposition of Diazonium Salts by Cupric Chloride in Neutral and Acid Solution / H. Hodgson // *Journal of Chemical Society*. – 1946. – P. 745–746.
10. Lewis E. S. Reaction of Diazonium salts with Nucleophiles. XIII. Identity of the rate- and product-determining steps / E. S. Lewis, L. D. Hartung, B. M.

- McKay // *Journal of American Chemical Society*. – 1969. – Vol. 91, N. 2. – P. 419–425.
11. Galli C. Stimulation by  $\text{Sn}^{2+}$  or Ascorbic Acid on Diazonium Salts Reactions / C. Galli // *Tetrahedron Letters*. – 1980. – Vol. 21. – P. 4515–4516.
  12. Pfeil E. Theorie und Praxis der Sandmeyerschen Reaktion / E. Pfeil // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1953. – Nr. 6. – S. 155–158.
  13. Макарова Л. Г. Реакция Несмеянова / Л. Г. Макарова // *Реакции и методы исследования органических соединений*. – М.: ГНТХЛ. – 1954. – С. 81–85.
  14. Meyer G.-J. Reaction of Aromatic Diazonium Salts with Carrier-Free Radioiodine and Astatine. Evidence for Complex Formation / G.-J. Meyer, K. Rössler, G. Stöcklin // *Journal of American Chemical Society*. – 1979. – P. 3121–3123.
  15. Kumar R. Radical Mechanism of Aromatic Nucleophilic Substitution / R. Kumar, P. R. Singh // *Tetrahedron Letters*. – 1972. – N. 7. – P. 613–616.
  16. Opgenorth H.-J. Reaction aromatischer Diazoniumsalze mit Nitritonen / H.-J. Opgenorth, Ch. Rüchardt // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1974. – Nr. 10. – S. 1333–1347.
  17. Singh P. R. Radical Nucleophilic Substitution Mechanism in the Reaction of Arendiazonium Cations with Nitrite Ion / P. R. Singh, R. Kumar, R. K. Khanna // *Tetrahedron Letters*. – 1982. – Vol. 23, N. 49. – P. 5191–5194.
  18. Ambroz H. B. Aryl Cations – New Light on Old Intermediates / H. B. Ambroz, T. J. Kemp // *Journal of Chem. Soc. Reviews*. – 1979. – N. 8. – P. 353–365.
  19. Мельников Н. Н. Новый способ получения смешанных эфиров тиофосфорной кислоты / Н. Н. Мельников, Я. А. Мандельбаум, В. И. Ломакина // *Журнал общей химии*. – 1958. – Т. 28, Вып. 2. – С. 476–478.
  20. Реакции солей О,О-дифенилдитиофосфорной кислоты с солями диазония / Н. И. Землянский, Г. Г. Вильданова, И. И. Грицай [и др.] // *Журнал общей химии*. – 1970. – Т. 40, Вып. 9. – С. 1976–1978.

21. Грапов А. Ф. О взаимодействии дитиофосфорных кислот с ароматическими диазосоединениями / А. Ф. Грапов // Химия и применение фосфорорганических соединений : II всесоюз. конф. : тезисы докл. – Казань, 1959. – С. 228–231.
22. Мельников Н. Н. О взаимодействии солей арилдиазония с диалкилдитиофосфатами / Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, К. Д. Швецова-Шиловская // Журнал общей химии. – 1959. – Т. 29, Вып. 9. – С. 3291–3294.
23. Горелик М. В. Основы химии и технологии ароматических соединений / М. В. Горелик, Л. С. Эфрос. – М.: Химия, 1992. – 640 с.
24. Паращин Ж. Д. Синтез та властивості тіосульфонатів похідних бензімідазолу : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.03 "Органічна хімія" / Ж. Д. Паращин. – Львів, 2000. – 16 с.
25. Синтез и антимикробные свойства N-арил-N-хлорбензолсульфамидов. / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, Г. Я. Загричук [и др.] //Химико-фармацевтический журнал. – 1999. – Т. 33, Вып. 2. – С. 26, 27.
26. Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с солями неорганических и органических кислот / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, Г. Я. Загричук [и др.] // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69, Вып 8. – С. 1349–1353.
27. Ганущак Н. И. Исследование каталитического взаимодействия 1,3-диенов с ароматическими солями диазония : дис. ... доктора хим. наук : 02.00.03 / Ганущак Николай Иванович. – Ленинград, 1973. – 352 с.
28. Grishchuk V. D. The Anionarylation Reaction as General Method of Functionalization of Unsaturated Compounds / V. D. Grishchuk, V. S. Baranovsky // Chemistry of compounds with multiple carbon-carbon bonds : International Conference on Organic Chemistry : Abstracts. – Saint-Petersburg, Russia, 2008. – P. 57.
29. О механизме каталитических реакций ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, В. С. Барановский [и др.] // Механизмы

каталитических реакций : VI Российская конференция : тезисы докл. – М., 2002. – Т. 2. – С. 105.

30. Meerwein H. Über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte carbonylverbindungen / H. Meerwein, E. Bücher, K. Emster // Journal für Praktische Chemie. – 1939. – В. 152. – S. 237–266.
31. Рондестведт Х. С. Арилирование непредельных соединений солями диазония (реакция арилирования Меервейна) / Х. С. Рондестведт // Органические реакции. – М. : Мир, 1965. – Т. 11. – С. 199–266.
32. Rondetvedt C. S. Arylation of Unsaturated Compounds by Dasonium Salts. [The Meerwein Arylation Reaction] / C. S. Rondetvedt // Org. Reaction. N-Y-L.: John Wiley and Sons, 1976. – Vol. 247. – P. 224–259.
33. Домбровский А. В. Реакция Меервейна (галогидарилирование и арилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями) / А. В. Домбровский // Реакции и методы исследования органических соединений. – М. : ГНТХЛ, 1962. – С. 286–373.
34. Каталітичне аніонарилювання ненасичених сполук борофторидами, сульфатами і нітратами арилдіазонію / М. І. Ганущак, Б. Д. Грищук, В. О. Баранов [та ін.] // Український хімічний журнал. – 1977. – Т. 43, № 12. – С. 1299–1303.
35. Домбровский А. В. Развитие и синтетическое использование реакции Меервейна / А. В. Домбровский // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – Вып. 10. – С. 1625–1645.
36. Ганущак Н. И. Реакция Меервейна как частный случай каталитического взаимодействия солей диазония с непредельными соединениями / Н. И. Ганущак // Вестник Львовского университета. Серия химическая. – 1980. – Вып. 22. – С. 53–57.
37. Грищук Б. Д. Реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності нуклеофілів: дис. ... доктора хім. наук : 02.00.03 / Грищук Богдан Дмитрович. – Львів, 1995. – 383 с.

- 38.Обушак М. Д. Закономірності редокс-каталітичних реакцій ненасичених сполук з солями арендіазонію : дис. ... доктора хім. наук : 02.00.03 / Обушак Микола Дмитрович. – Львів, 1999. – 354 с.
- 39.Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, Н. И. Ганущак [и др.] // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – С. 269–279.
- 40.Ганущак М. Каталітичні реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками / М. Ганущак, М. Обушак // Праці наукового товариства ім. Шевченка. – 1997. – Т. 1. – С. 224–235.
- 41.Каталітичні і некаталітичні реакції ароматичних солей діазонію з алкенами у присутності нуклеофілів / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, В. С. Барановський [та ін.] // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2008. – Т. 6, Вип. 3 (23). – С. 16–32.
42. Zollinger H. Diazo Chemistry. Vol. 1. Aromatic and Heteroaromatic Compound / H. Zollinger. – New-York: Wiley-VCH, 1994. – 453 p.
- 43.Грищук Б. Д. Реакції бісдіазотованих солей ароматичних мостикових діамінів з алкенами і алкадієнами в присутності хлорид-аніону / Б. Д. Грищук // Наукове видання – препринт. – Київ: НМК ВО. – 1993. – 24 с.
- 44.Грищук Б. Д. Взаимодействие тетрафторобората бифенил-4,4'-бисдиазония и его производных с монопредельными соединениями в присутствии хлорида натрия и некоторые превращения продуктов реакции / Б. Д. Грищук // Деп. в Укр. НИИНТИ. – Киев. – 19.03.93. – №578-Ук-933. – 16 с.
- 45.Ганущак Н. И. Взаимодействие акрилатов с 4,4'-тетразонийдиарилами и О,О-диалкилдитиофосфатами калия / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, И. С. Федорович // Украинский химический журнал. – 1987. – Т. 53, №9. – С. 970–972.
46. О взаимодействии солей м-фениленбисдиазония с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак, А. И. Лесюк [и др.] // Журнал органической химии. – 1997. – Т. 33. – Вып. 4. – С. 490–493.



47. Барановський В. С. Реакції ароматичних солей діазонію з біненасиченими сполуками з ізольованими кратними зв'язками у присутності тиоціанат-нуклеофілу : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.03 "Органічна хімія" / В. С. Барановський. – Львів, 2004. – 21 с.
48. Грищук Б. Д. Реакции арендиазоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид-аниона / Б.Д. Грищук, Г. Я. Загричук, П. М. Горбовой // Журнал общей химии. – 1999. – Т. 69, Вып. 2. – С. 283–285.
49. Грищук Б. Д. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила / Б.Д. Грищук, Г. Я. Загричук, П. М. Горбовой // Журнал общей химии. – 2000. – Т. 70, Вып. 5. – С 809–814.
50. Грищук Б. Дослідження реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з діакриловими естерами діолів у присутності тиоціанат-йону / Богдан Грищук, Віталій Барановський, Петро Горбовий, Ярослав Ковальський, Микола Ганущак // Праці наукового товариства ім. Шевченка. – Т. Х. «Хемія і біохемія». – Львів, 2003. – С. 43–48.
51. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с 1,4-бис(акрилоилокси)бутаном в присутствии роданид-аниона / П. М. Горбовой, В. С. Барановский, Я. П. Ковальский [и др.] // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 8. – С. 1311–1314.
52. Тиоцианатоарилрование диакрилата диэтиленгликоля / Б. Д. Грищук, В. С. Барановский, П. М. Горбовой [и др.] // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 9. – С. 1497–1500.
53. Синтез моно- і бітіоціанатоарильованих похідних діакрилатів гліколів реакцією аніонарилювання / Б. Д. Грищук, В. С. Барановський, П. М. Горбовий [та ін.] // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету [Серія: Хімія]. – 2001. – Вип. 5. – С. 3–9.

54. Грищук Б. Д. Смешанное анионарирование диакрилатов тетраметилена и диэтиленгликолей / Б. Д. Грищук, В. С. Барановский, П. М. Горбовой // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75, Вып. 4. – С. 650–653.
55. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с N,N-метиленабисакриламидом в присутствии тиоцианат-аниона / Б. Д. Грищук, В. С. Барановский, П. М. Горбовой [и др.] // Журнал общей химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 6. – С. 1011–1014.
56. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с моноаллиловым эфиром глицерина и диаллиловым эфиром 1,1,1-триметилпропана в присутствии тиоцианатов / Б. Д. Грищук, В. С. Барановский, Я. П. Ковальский [и др.] // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 12. – С. 2019–2022.
57. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с аллилметакрилатом в присутствии роданид-аниона / Б. Д. Грищук, В. С. Барановский, Г. Н. Тулайдан [и др.] // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – Вып. 6. – С. 978–980.
58. Grishchuk B. D. Reactions of aromatic diazonium salts with nucleophiles in the presence of unsaturated compounds / B. D. Grishchuk, P. M. Gorbovyi, V. S. Baranovsky [et al] // Second Conference on multicomponent reactions, combinatorial and related chemistry, MCR 2003 : abstracts. – Genova, 2003. – P. 133.
59. Комплексы хлорида меди (II) с 4,4'-бисдиазонийдиарил дихлоридами. Их превращение в 4,4'-хлордиарилы и взаимодействие с непредельными соединениями / Н. Д. Обушак, И. С. Федорович, М. Б. Ляхович [и др.] // Журнал органической химии. – 1996. – Т. 32, Вып. 10. – С. 1522–1527.
60. Реакции хлористого бифенилбисдиазония и его производных с непредельными соединениями / Н. И. Ганущак, Б. Д. Грищук, К. Г. Ташук [и др.] // Журнал органической химии. – 1972. – Т. 8. – Вып. 12. – С. 2549–2558.

61. Взаимодействие коричных и циннамилиденуксусной кислот некоторыми ароматическими тетразонийхлоридами / Н. И. Ганущак, И. Ю. Прокопишин, Г. П. Фоменко [и др.] // Украинский химический журнал. – 1983. – Т. 49. – Вып. 1. – С. 76–78.
62. Взаимодействие метиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот с бисдiazотированными диаминами дифенилового ряда / Н. И. Ганущак, И. С. Федорович, Н. Д. Обушак [и др.] // Журнал органической химии. – 1982. – Т. 28. – Вып. 8. – С. 1727–1732.
63. Хлорарилрование непредельных соединений 4,4'-бисдiazоний-3,3'-дихлордифенилметан дихлоридом / И. С. Федорович., Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович [и др.] // Журнал органической химии. – 1996. – Т. 32. – Вып. 3. – С. 400–402.
64. Roglans A. Diazonium salts as substrates in palladium-catalyzed cross-coupling reactions / A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Mañas // Chemical Reviews. – 2006. – V. 106, N.11. – P. 4622-4643.
65. Grishchuk B. D. Synthesis of Phosphorus organic compounds by reaction of anionarylation / B. D. Grishchuk, V. S. Baranovsky // XV-th International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds : Abstracts book. – Saint-Petersburg, 2008. – P.143.
66. Grishchuk B. D. The Anionarylation Reaction as General Method of Functionalization of Unsaturated Compounds / B. D. Grishchuk, V. S. Baranovsky // Chemistry of compounds with multiple carbon-carbon bonds : International Conference on Organic Chemistry :Abstracts. – Saint-Petersburg, 2008. – P. 57.
67. О механизме каталитических реакций ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, В. С. Барановский [и др. ] // Механизмы каталитических реакций : VI Российская конференция : тезисы докл. – М., 2002. – Т. 2. – С. 105.

68. Казицына Л. А. Двойные diazonиевые соли хлоридов двухвалентных кобальта и меди / Л. А. Казицына, О. А. Реутов, З. Ф. Бучковский // Журнал общей химии. – 1961. – Т. 31. – №9. – С. 2943–2950.
69. Ляхович М. Б. Тетрахлорокупрати (II) арендiazонію в реакції хлорарилування ненасичених сполук: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.03 / М. Б. Ляхович – Львів, 1997. – 151 с.
70. Obushak M. D. Arendiazonium Tetrachlorocuprates (II). Modification of the Meerewein and Sandmeyer Reaction / M. D. Obushak, M. B. Lyakhovych, M. I. Ganushchak // Tetrahedron Letters. – 1998. – V. 39. – P. 9567–9570.
71. Обушак Н. Д. Тетрахлоркупрат 1-нафтилдiazония - новый арилирующий агент / Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак, М. Б. Ляхович // Журнал органической химии. – 1991. – Т. 27. – Вып. 8. – С. 1757–1761.
72. 1-Антрахинондiazоний тетрахлорокупрат (II) и его дediaзонирование / Н. Д. Обушак, М. Б. Ляхович, И. С. Федорович [и др.] // Журнал органической химии. – 1997. – Т. 33. – Вып. 3. – С. 392–394.
73. Павлов С. Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука / Ю. С. Павлов – Л. : Химия, 1987. – С. 115–128.
74. Ганущак Н. И. Галогенарилрование непредельных соединений ароматическими diazosоединениями. XL. О роли солей меди в реакции хлорарилрования сопряженных диенов / Н. И. Ганущак, В. Д. Голик, И. В. Мигайчук // Журнал органической химии. – 1972. – Т. 8, № 11. – С. 2356–2361.
75. Электрохемилюминесценция при электролизе ароматических солей diaзония / Е. П. Ковальчук, Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак [и др.] // Украинский химический журнал. – 1983. – Т. 49, № 2. – С. 161–164.
76. Киприанова Л. А. Изучение механизма взаимодействия diaзониевых солей с нитритом калия с помощью химической поляризации ядер / Л. А. Киприанова, А. Ф. Левит, И. П. Грагеров // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1976. – Т. 12. – С. 219–224.

77. Фиксация методом ЭПР жирно-ароматических радикалов в реакции хлорарилрования / М. Б.Ляхович, Р. Г. Гасанов, Н. Д. Обушак [и др.] // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1991. – № 5. – С. 1214–1216.
78. Дослідження реакції тетрафтороборату фенілдіазонію з акриламідом в присутності роданіду калію методом ЕПР / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовий, Г. Я. Загричук [та ін.] // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє [щорічник]. – Тернопіль, 1998. – С.252–256.
79. Fortt R. Continuous-Flow Generation of Anhydrous Diazonium Species: Monolithic Microfluidic Reactors for the Chemistry of Unstable Intermediates / R. Fortt, R. C. R. Wootton, A. J. de Mello // Organic Process Research & Development. – 2003. – Vol 7, N.5. – P. 762–768.
80. New insights about diazonium salts as cationic photoinitiators / U. Müller, A. Utterodt, W. Mörke [etc.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2001. – Vol. 140. – P. 53–66.
81. Электрохимическое восстановление хлоридов арилдиазония в присутствии непредельных соединений / Н. И. Ганущак, Н. Д. Обушак, Е. П. Ковальчук [и др.] // Журнал общей химии. – 1984. – Т. 54, № 10. – С. 2334–2337.
82. Nielsen M. A. Scale-Up and Safety Evaluation of a Sandmeyer Reaction / M. A. Nielsen, M. K. Nielsen, T. Pittelkow // Organic Process Research & Development. – 2004. – Vol. 8, N.6. – P. 1059–1064.
83. Яцюк В. Дедіазоніювання 4,4'-тетразонійдифенілтетрафлуороборату у присутності S-нуклеофілів / В. Яцюк, Н. Цизорик, В. Барановський // Проблеми та перспективи наук в умовах глобалізації : матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції. – Тернопіль: ТНПУ ім. В. Гнатюка, 2008. – С. 80–82.
84. Барановський В.С. Дедіазоніювання тетрафлуороборату 4,4'-дифенілтетразонію у присутності сульфуровмісних нуклеофілів / В. С. Барановський, В. М. Яцюк, Б. Д. Грищук // Наукові записки

Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2009. – Вип. 16. – С. 23–28.

85. Барановський В. С. Тетрафлуороборати 4,4'-дифенілтетразонію в реакціях з сульфуровмісними нуклеофілами / В. С. Барановський, В. М. Яцюк, Б. Д. Гришук // XXII Українська конференція з органічної хімії : тези доп. – Ужгород, 2010. – С. 79.
86. Pataj S. The chemistry of functional groups: The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives / S. Pataj. – New York: Wiley-Interscience, 1977. – Pt. 2. – P. 819 – 886.
87. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М. : Мир, 1965. – С. 43.
88. Клар Э. Полициклические углеводороды / Э. Клар. – Т.2. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
89. Synthesis, characterization, thermal properties and antiproliferative potential of copper(II) 4'-phenyl-terpyridine compounds / Z. Ma, B. Zhang, M. F. C. Guedes da Silva [et al] // Dalton Transactions. – 2016. – V. 45. – P. 5339-5355.
90. Кларк Т. Компьютерная химия / Т. Кларк – М. : Мир, 1990. – 385 с.
91. Минкин В. И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – М. : Химия, 1986. – 248 с.
92. Полярографическое исследование восстановления пара-замещенных арилдиазокатионов / Е. П. Ковальчук, Н. Д. Обушак, Н. И. Ганущак [и др.] // Журнал общей химии. – 1986. – Т. 56, Вып. 8. – С. 1891–1894.
93. Электронное строение катионов арилдиазония и их электровосстановление / Е. П. Ковальчук, Н. И. Ганущак, И. Н. Крупак [и др.] // Журнал общей химии. – 1988. – Т. 58, Вып. 10. – С. 2370–2374.
94. Lewis E. S. The Reactions of p-Phenylene-bis-diazonium Ion with Water / E. S. Lewis, M. D. Johnson // Journal of American Chemical Society. – 1960. – Vol. 82, N. 20. – P. 5399–5407.

95. Lewis E. S. The Reactions of Diazonium Salts with Nucleophiles. VII. p-Phenylene-bisdiazonium Ion / E. S. Lewis, M. D. Johnson // *Journal of American Chemical Society*. – 1960. – Vol. 82, N. 20. – P. 5408–5410.
96. Lewis E. S. Reaction of diazonium salts with nucleophiles. XVII. Reaction of p-phenylenebisdiazonium ion with alcohols / E. S. Lewis, D. J. Chalmers // *Journal of American Chemical Society*. – 1971. – Vol. 93, N. 13. – P. 3267–3272.
97. Saunders K. H. *Aromatic Diazo Compounds : 3-rd Ed.* / K. H. Saunders, R. L. M. Allen. – London: Hodder Arnold, 1985. – 899 p.
98. Яцюк В. М. Каталітична і некаталітична взаємодія тетрафлуороборату 1,4-феніленбідіазонію з нуклеофілами / В. М. Яцюк, В. С. Барановський, Б. Д. Грищук // *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хімія*. – 2011. – Вип. 18. – С. 19–24.
99. *Химический энциклопедический словарь* / [под ред. Кнунянц И. Л.]. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С. 575.
100. Riemschneider R. Thiocarbamates and Related Compounds. X. New Reaction of Thiocyanates / R. Riemschneider // *Journal of American Chemical Society*. – 1956. – Vol. 78, N. 4. – P. 844–847.
101. Chen D. W. Hypervalent Iodine in Synthesis. XX. Synthesis of p-Phenylene Bis(Dithiocarbamates) / Da Wei Chen, Yong Da Zhang, Zhen Chu Chen // *Synthetic Communications*. – 1995. – Vol. 25. – N. 11. – P. 1627–1631.
102. Grushin V. V. Arylation of anions by diphenyliodonium fluoborate in two-phase systems / V. V. Grushin, T. P. Tolstaja, I. N. Lisichkina // *Izvestiya Akad. Nauk SSSR. Seriya Khimicheskaya*. – 1982. – N. 9. – P. 2175, 2176.
103. Evaluation of p-phenylene-bis and phenyl dithiocarbamate sodium salts as inhibitors of mushroom tyrosinase / Ehsan Amin, Ali Akbar Saboury, Hassan Mansouri-Torshizi [etc] // *Acta Biochimica Polonica*. – 2010. – Vol. 57, – N. 3. – P. 277–283.

104. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с
105. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония / Б. Д. Грищук, П. М. Горбовой, Н. И. Ганущак [и др.] // Журнал общей химии. – 1993. – Т. 63, Вып. 10. – С. 2335–2341.
106. Остап'юк Ю.В.  $\alpha$ -Тіоціанатоаміди в синтезі похідних 4-тіазолідинону / Ю. В. Остап'юк, В. С. Матійчук, М. Д. Обушак // Тези доп. Української конференції „Домбровські хімічні читання 2003”. 26–28 травня 2003 р. – Черкаси. – 2003. – С. 30.
107. Грищук Б. Д. Тіоціанато- та О-етилдитіокарбонатоарилування метакриламідів / Б. Д. Грищук, Р. В. Симчак, В. С. Барановський // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: Хімія. – 2007. – Вип. 11. – С. 3–6.
108. Барановский В. С. Синтез и гетероциклизация продуктов тиоцианатоарилрования метакриламида / В. С. Барановский, Р. В. Симчак, Б. Д. Грищук // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, Вып. 2. – С. 280–284.
109. Синтез та біологічна активність 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонамідів / Б. Д. Грищук, Р. В. Симчак, С. І. Климнюк та ін. // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету ім. В. Гнатюка. Серія: хімія. – 2008. – Вип. 13. – С. 23–26.
110. Grishchuk B. D. Synthesis of biologically active compounds by anionarylation reaction / B. D. Grishchuk, V. S. Baranovskii, S. I. Klimnyuk // Biologically Active Substances: Fundamental and Applied Problems : International Scientific Conference : abstracts. – Novy Svet, Crimea, Ukraine. – 2011. – P. 36.
111. Grishchuk B. D. Synthesis and antibacterial and antifungal properties of 2-thiocyanato-(2-methyl)-3-arylpropionamides and 2-amino-5-benzyl-(5-



methyl)thiazol-4-ones / B. D. Grishchuk, V. S. Baranovskii, S. I. Klimnyuk // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 2011. – V. 45, N. 9. – P. 532–535.

112. Остап'юк Ю. В.  $\alpha$ -Функціоналізовані тіоціанати – реагенти для синтезу гетероциклів : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.03 / Остап'юк Юрій Володимирович. – Львів, 2008. – 202 с.
113. Baranovskii V. S. Synthesis of new Thiazole-4-one Derivatives by Heterocyclization of Arylsubstituted Thiocyanatoamides / V. S. Baranovskii, R. V. Symchak, B. D. Grishchuk // *Успехи синтеза и комплексообразования : всероссийская научная конференция с международным участием : тезисы докладов*. – Москва, 2011. – С. 218.
114. Baranovskii V. S. Heterocyclization of Arylsubstituted Mono- and Bisthiocyanatoamides / V. S. Baranovskii, B. D. Grishchuk // *International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds : abstracts*. – Kazan, Russia. – 2011. – P. 127.
115. Грищук Б. Д. Синтез біологічно активних речовин – продуктів аніонарилювання ненасичених сполук / Б. Д. Грищук, В. С. Барановський, С. І. Климнюк / *Фармацевтичний часопис*. – 2011. – № 4 (20). – С. 117 – 126.
116. Симчак Р.В. Аніонарилювання функціоналізованих похідних акрилової та метакрилової кислот : автореф. дис. ... канд. хім. наук : 02.00.03 / Симчак Руслан Васильович ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". - Львів, 2014. – 19 с.
117. Школьник Я. С. Галогенариллирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. XXXIV. Хлорариллирование акриламида. Амиды  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -арилпропионовых и  $\beta$ -арилакриловых кислот. / Я. С. Школьник, А. В. Домбровский, Л. И. Роговик // *Журнал органической химии*. – 1967. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 229-231.
118. Яцюк В.М. Аніонарилювання амідів ненасичених карбонових кислот солями арилтетразонію /В. М. Яцюк, В. С. Барановський, Б. Д. Грищук

// Домбровські хімічні читання – 2012 : Домбровські хімічні читання – 2012 : V всеукраїнська конференція: тези доп. – Ніжин, 2012. – С. 63.

119. Яцюк В.М. Ароматичні солі тетразонію в реакції тїоціанатоарилування амідів ненасичених кислот / В.М. Яцюк, В.С. Барановський, Б.Д. Грищук // Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2012. – Вип. 19. – С. 29-32.
120. Baranovskii V. S. Bisdiazonium Tetrafluoroborates as Arylating Agents in Anionarylation of Acrylamides and Methacrylamides / V. S. Baranovskii, V. N. Yatsyuk, B. D. Grishchuk // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – V. 83, N. 11. – P. 2040-2043.
121. Аніонарилування похідних ненасичених карбонових кислот тетрафлуороборатами фенолентетразонію / В. М. Яцюк, Г. М. Тулуйдан, В. С. Барановський [та ін.] // XXIII Українська конференція з органічної хімії : тези доп. – Чернівці, 2013. – С. С–17.
122. Baranovskii V. S. Anionarylation of acrylic and methacrylic acids derivatives with p- and m-phenylenebisdiazonium tetrafluoroborate / V. S. Baranovskii, V. N. Yatsyuk, B. D. Grishchuk // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – V. 84, N. 8. – P. 1505-1509.
123. Тетрафлуороборат 5-карбоксіфеніл-1,3-бїсдїазонію в реакціях аніонарилування амідів та нїтрилів ненасичених кислот / В. М. Яцюк, П. А. Гуцало, В. Д. Баран, В. С. Барановський, Б. Д. Грищук // Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії : I Міжнародна заочна науково-практична конференція : тез. доп. – Ніжин, 2014. – С. 219 - 223.
124. Reactions of Bisdiazonium Salts Derived from Monosubstituted m-Phenylenediamines with Amides and Nitriles of Unsaturated Acids under Anionarylation Conditions / V. S. Baranovskii, V. N. Yatsyuk, A. N. Vasilenko, B. D. Grishchuk // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – V. 85, N. 8. – P. 1821-1825.

125. Bräse S. Organic Azides - Syntheses and Applications / S. Bräse, K. Banert // Wiley, 2010. – 519 p.
126. Boyer J. H. Alkyl and Aryl Azides / J. H. Boyer, F. C. Canter // Chemical Reviews. – 1954. – V. 54, N. 1. – p. 1–57.
127. Scriven E.F.V. Azides: Their preparation and synthetic uses / E.F.V. Scriven, K. Turnbull // Chemical Reviews. – 1988. – V. 88, №3. – P. 297–368.
128. L'abbe G. Decomposition and addition reactions of organic azides / G. L'abbe // Chemical Reviews. – 1969. – V. 69, N. 3. – P. 345–363.
129. Clusius K. Reaktionen mit  $^{15}\text{N}$ . VI. Zur Struktur des Phenylazids / K. Clusius, H. R. Weisser // Helvetica Chimica Acta. – 1952. – V. 35, N. 5. – P. 1548–1559.
130. Синтез біс(2-азидо-3-арил-(2-метил)пропанамідів) / Н.М. Борус, М.В. Мельник, З.І. Янів, В. М. Яцюк, Р. В. Симчак, В.С. Барановський, Б.Д. Грищук // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії» (Ніжин, 10 квітня 2015 р.) / за заг. ред. В. В.Суховєєва. – Ніжин : НДУ ім. Миколи Гоголя, 2015. – С. 33-37.
131. Синтез арилалкільних азидоамідів на основі продуктів бромарилування акриламідів і метакриламідів / В. М. Яцюк, Р. В. Симчак, Г. М. Тулайдан, В. С. Барановський, Б. Д. Грищук // Вісник національного університету «Львівська політехніка»: Технологія речовин та їх застосування. – 2015. – № 812. – С. 3-7.
132. Zimmermann T. 2-Dialkylaminothiazolin-4-one aus  $\alpha$ -Thiocyanatocarbonsäure-derivaten / T. Zimmermann, G. W. Fischer, B. Oik // Journal für Praktische Chemie. – 1990. – Bd. 332, № 4. – S. 540–546.
133. Davis J. A. Some alkyl derivatives of certain aryl substituted thiazolidones / J. A. Davis, F. B. Dains // Journal of American Chemical Society. – 1935. – Vol. 57. – P. 2627–2631.
134. Eberly F.A. The alkyl derivatives of the mono substituted thiazolidones / F. A. Eberly, F. B. Dains // Journal of American Chemical Society. – 1933. –

Vol. 55. – P. 3859.

135. Taylor E. C. The reaction of  $\alpha$ -cyanobenzylbenzenesulphonate with thioureas / E. C. Taylor, J. Wolinsky, Lee Hiok-Huang // Journal of American Chemical Society. – 1954. – Vol. 76. – P. 1866–1872.
136. Yatsiuk V. M. Heterocyclization of arylsubstituted bithiocyanatoamides / V. M. Yatsiuk, V. S. Baranovsky, B. D. Grishchuk // Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles : VI International Conference : abstracts. – Kharkov, 2012. – P. 204.
137. Дослідження механізмів циклізацій 3-арил-(2-метил)-2-тіоціанатопропанамідів / З. І. Янів, І. М. Яремчук, Ю. В. Шпарук, Р. В. Симчак, В. С. Барановський, Б. Д. Грищук // II Міжнародна науково-практична конференція «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії»: Матеріали конференції / / за заг. ред. В. В. Суховєєва. – Ніжин : НДУ ім. Миколи Гоголя, 2014. – С. 210-214.
138. Исследование влияния 1,4-бис(N,N-диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы / А. В. Букетов, А. А. Сапронов, В. Н. Яцюк, Б. Д. Грищук, В. С. Барановский // Пластические массы. – 2014. – № 3, 4. – С. 26–34.
139. Исследование влияния модификатора 4,4'-метиленбис(4,1-фенилен)бис(N,N-диетилдитиокарбамата) на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А. В. Букетов, А. А. Сапронов, В. Н. Яцюк, В. О. Скирденко // Пластические массы. – 2014. – № 7-8. – С. 9–16.
140. Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы / А. В. Букетов, Н. В. Браило, А. А. Сапронов, В. Н. Яцюк, А. В. Акимов // Механика композиционных материалов. – 2014. – Т. 20, Вып. 4. – С. 539–554.
141. Influence of deformation process in material at multiple cracking and fragmentation of nanocoating / P. O. Maruschak, S. V. Panin, S. R. I gnatovich

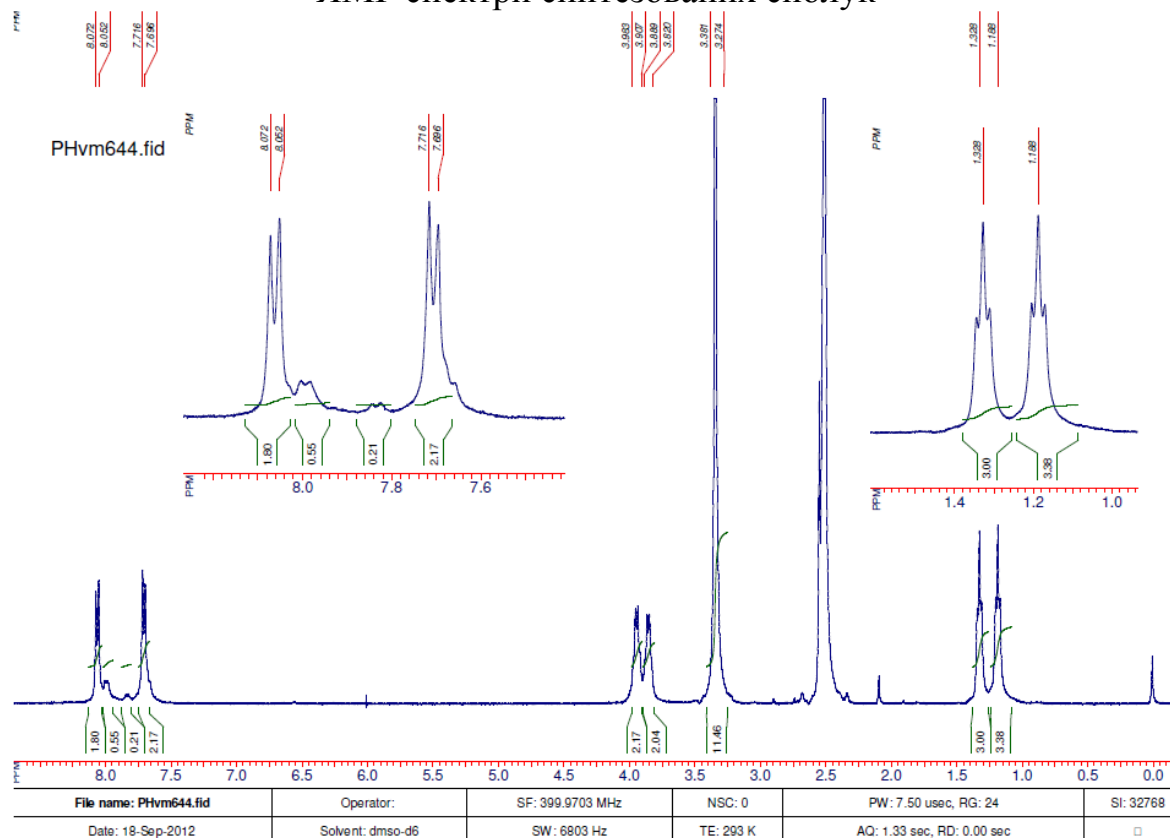
[et al] // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. – 2012. – № 57. – P. 43–48.

142. Пономарев А. Н. Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа / А. Н. Пономарев // Труды международной конференции ТПКММ. – Москва. – 2003. – С. 508–518.
143. Оценки эффекта усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы (компьютерные прогнозы) / Ю. Г. Яновский, Е. А. Никитина, С. М. Никитин [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20, №1. – С. 34–57.
144. Композиты на основе полимерных матриц и углеродно-силикатных нанонаполнителей. Квантово-механическое исследование механических свойств, прогнозирование эффекта усиления / Ю. Г. Яновский, Е. А. Никитина, С. М. Никитин [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т.15, №4. – С.66–89.
145. Патент на корисну модель №88166 України, МПК 2014.01, Н 04 J 13/00. Епоксидне зв'язуюче з підвищеними адгезійними характеристиками, модифіковане 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропамідом / А. В. Букетов, М. В. Браїло, В. М. Яцюк, В. С. Барановський. – №u201306376; Заявл. 23.05.2013, Опубл. 11.03.2014, Бюл. №5.
146. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака.- М.: Мир, 1983. – Ч.1. – 384 с.
147. Синтез та протимікробна активність бісгалогено(тіоціанато)амідів на основі бензидину та його похідних / В.М. Яцюк, В.С. Барановський, Г.М. Тулайдан, О.В. Покришко, С.І. Климнюк, Б.Д. Грищук / Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – № 761, 2013. – С.87-91.

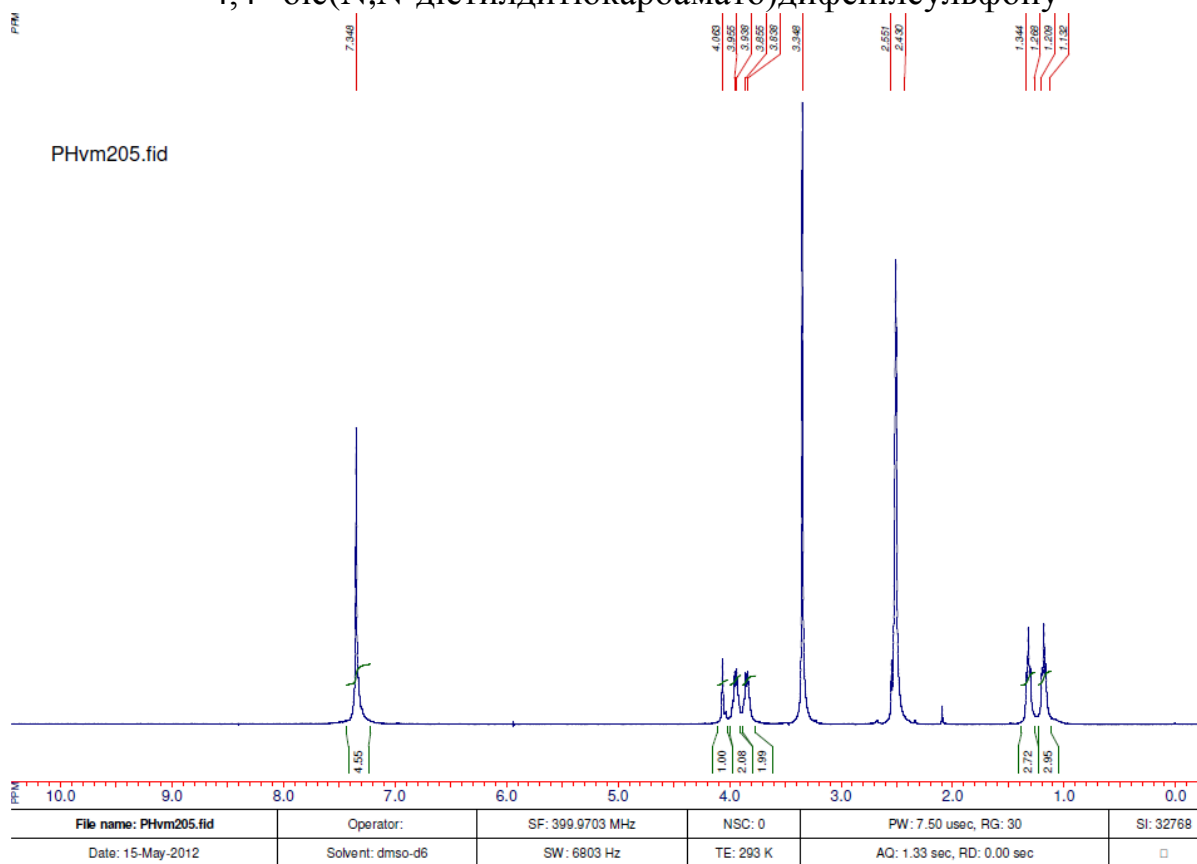
148. Synthesis and antimicrobial activity of products obtained via anionarylation of acrylic and methacrylic acids amides and nitriles by 5-carboxyphenylene-1,3-bisdiazonium salts / V. Yatsyuk, O. Pokryshko, Z. Yaniv, G. Tulaidan, V. Baranovskyi, S. Klymnyuk, B. Grishchuk // *Chemistry & chemical technology*. – 2015. – Vol. 9, No. 2. – P. 193-197.
149. Brown F. C. 4-Thiazolidinones / F. C. Brown // *Chemical Reviews*. – 1961. – Vol. 61, №5. – P. 463–521.
150. Chemistry and biological activity of Thiazolidinones / S. P. Singh, S. S. Parmar, K. Raman, V. I. Stenberg // *Chemical Reviews*. – 1981. – V.81, N. 2. – P. 1547-1577.
151. Hui-Ling Liu. Synthesis and fungicidal activity of 2-imino-3-(4-arylthiazol-2-yl)-thiazolidin-4-ones and their 5-arylidene derivatives / Liu Hui-Ling, Li Zongcheng, Anthonsen Thorleif // *Molecules*. – 2000. – №5. – P. 1055–1061.
152. Матийчук В. С. Синтез гетероциклов на основе продуктов арилирования непредельных соединений. XIII. 5- $R^1$ -бензил-2-( $R^2$ -2-пиридил)имино-4-тиазолидиноны / В. С. Матийчук, Н. Д. Обушак, В. М. Цялковский // *Ж. орг. химии*. – 2005. – Т. 41, вып. 7. – С. 1071–1075.
153. Синтез 2,3-дизаміщених 5- $R$ -бензил-4-тіазолідинонів / В. Цялковський, В. Матійчук, М. Обушак [та ін.] // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2003. – Вип. 43. – С. 165–169.
154. Utilization of methyl 3-aryl-2-thiocyanatopropanoates in the synthesis of 2-(4-morpholinyl)- and 2-(piperazinyl)-5-(benzyl)thiazol-4-ones / M. D. Obushak, V. V. Karpyak, Y.V. Ostapiuk [et al] // *Phosphor. Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2007. – Vol. 182, № 5. – P. 1437–1445.
155. Зіменковський Б. С. 4-Тіазолідони. Хімія. Фізіологічна дія. Перспективи / Б. С. Зіменковський, Р. Б. Лесик. – Вінниця: Нова книга, – 2004. – 105 с.
156. Юрин В. М. Основы ксенобиологии / В. М. Юрин – Мн.: БГУ, 2001. – 234 с.
157. Куценко С. А. Основы токсикологии / С. А. Куценко – СПб., 2002. – 818 с.

## **ДОДАТКИ**

## Додаток А. ЯМР спектри синтезованих сполук



**Рис. А.1** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр  
4,4'-біс(N,N-діетилдітіокарбамато)дифенілсульфону



**Рис. А.2** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр  
4,4'-біс(N,N-діетилдітіокарбамато)дифенілметану



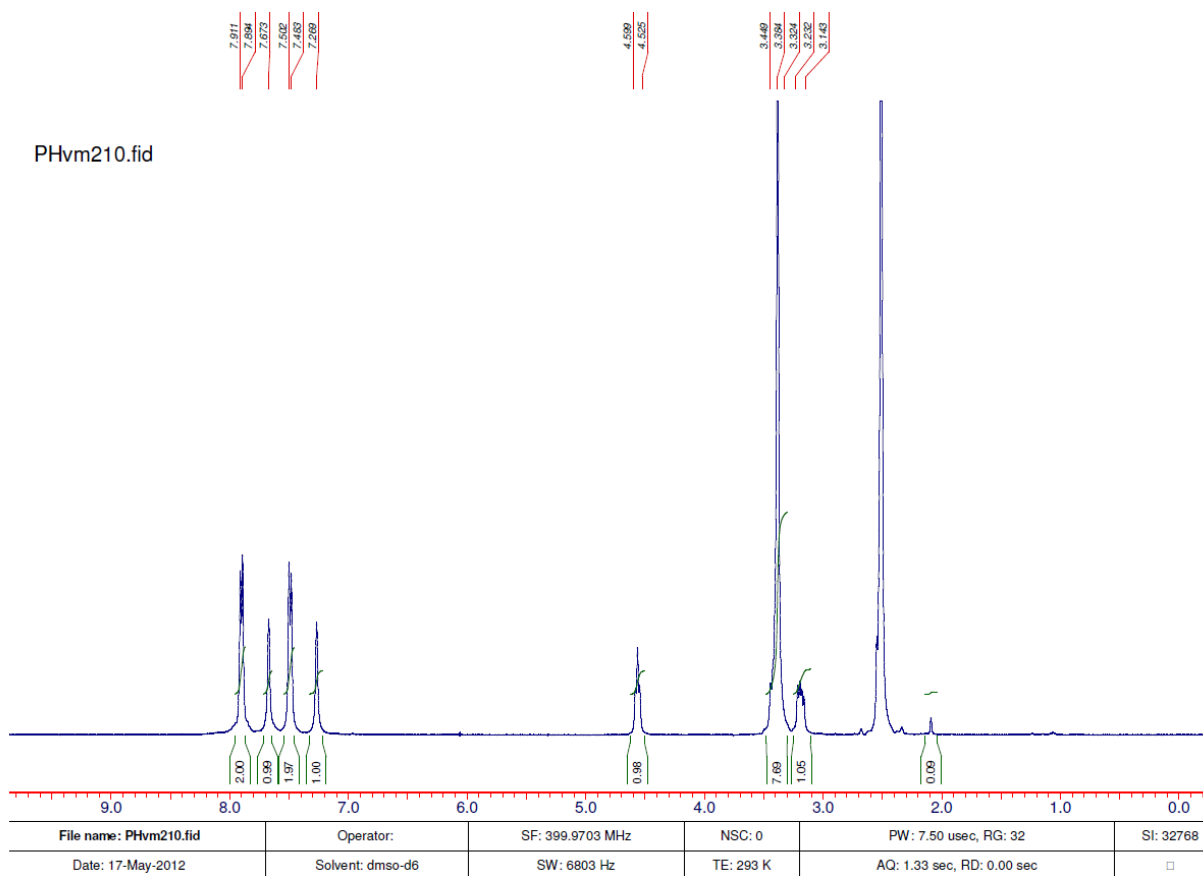


Рис. А.3 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4,4'-дифенілсульфонбіс(2-бромопропанаміду) (10д)

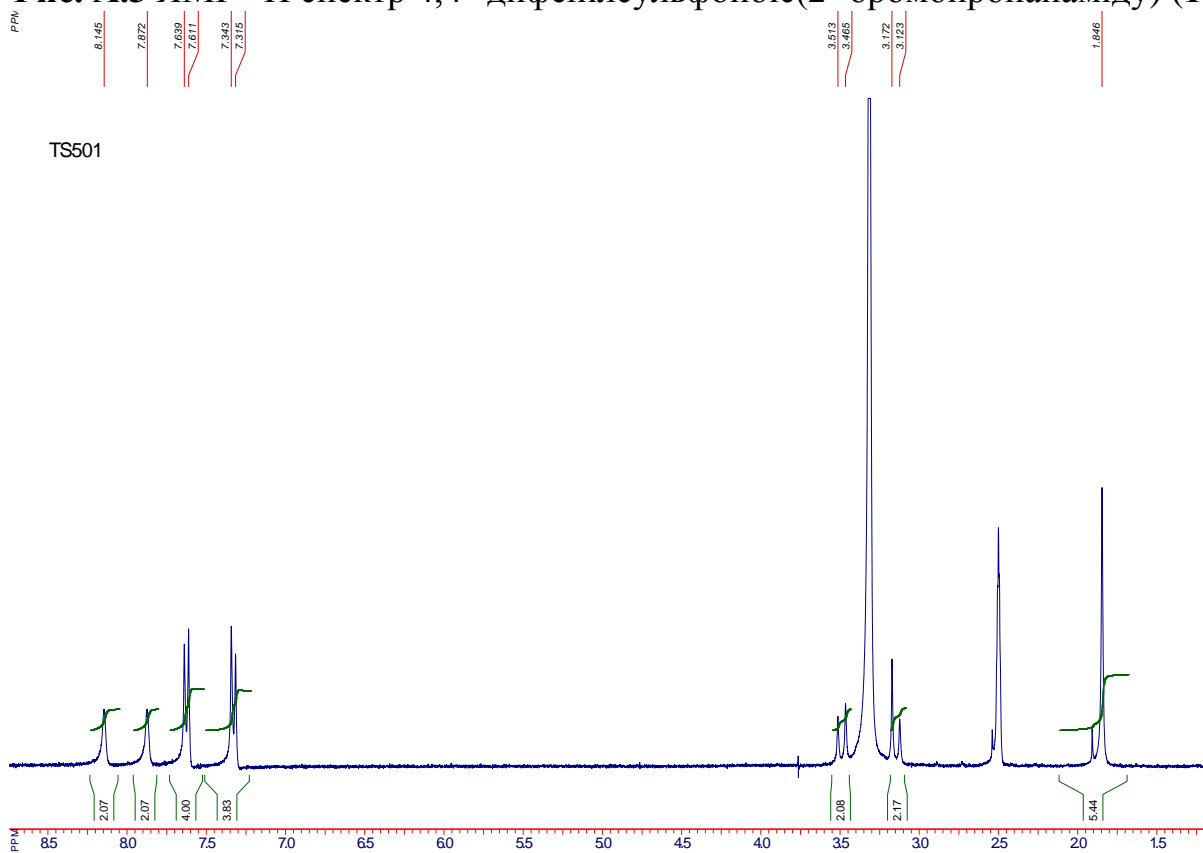
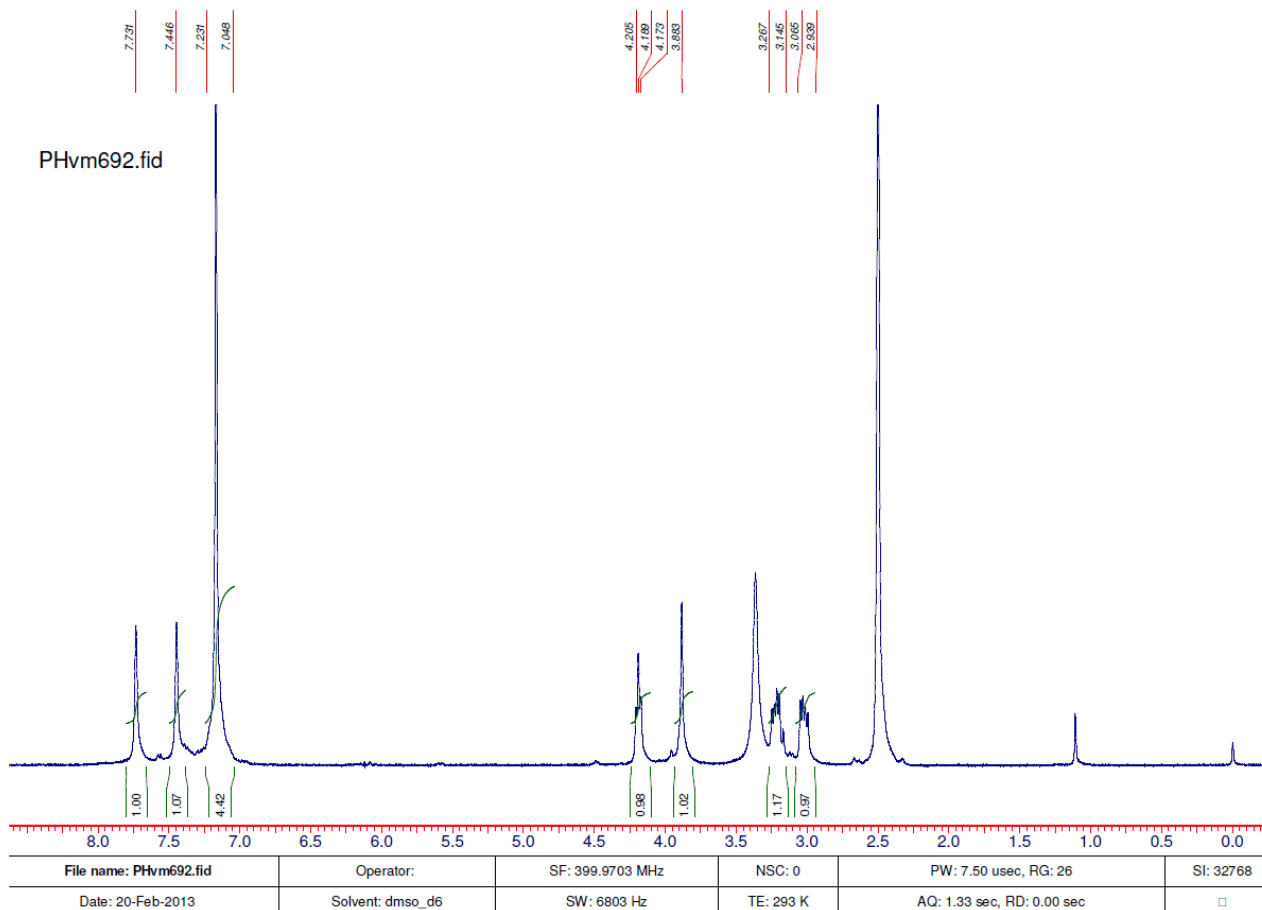
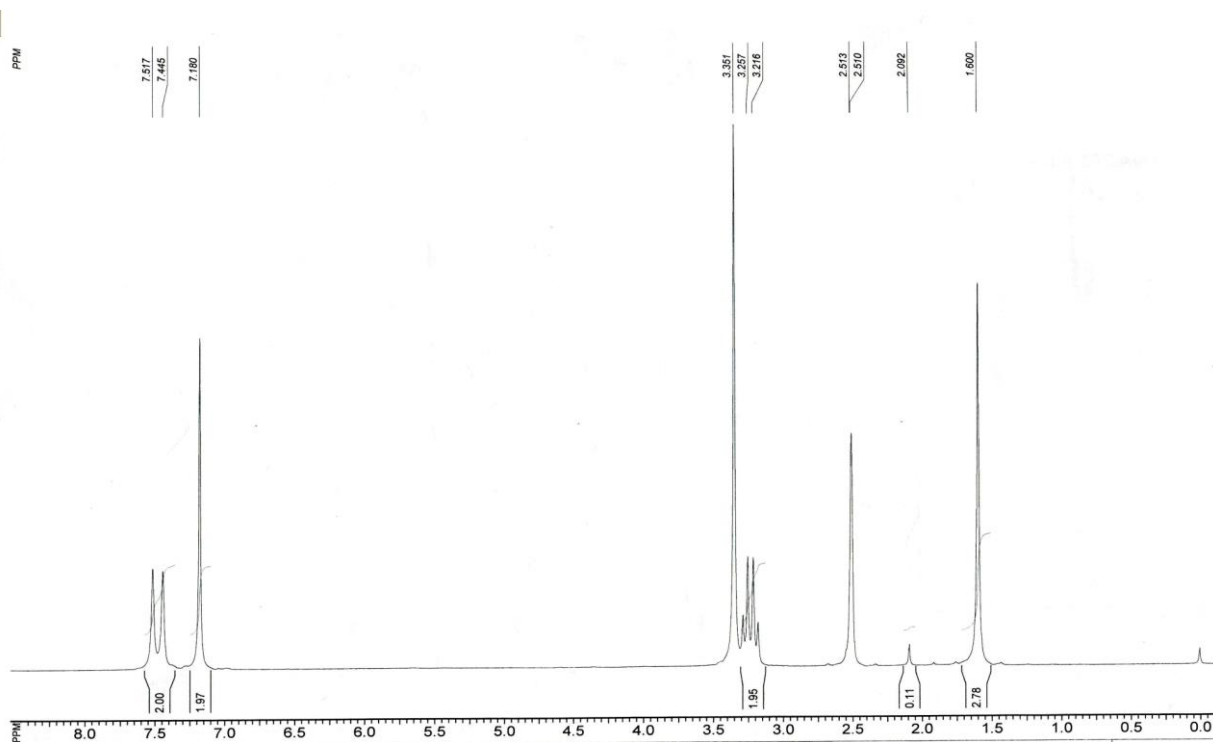


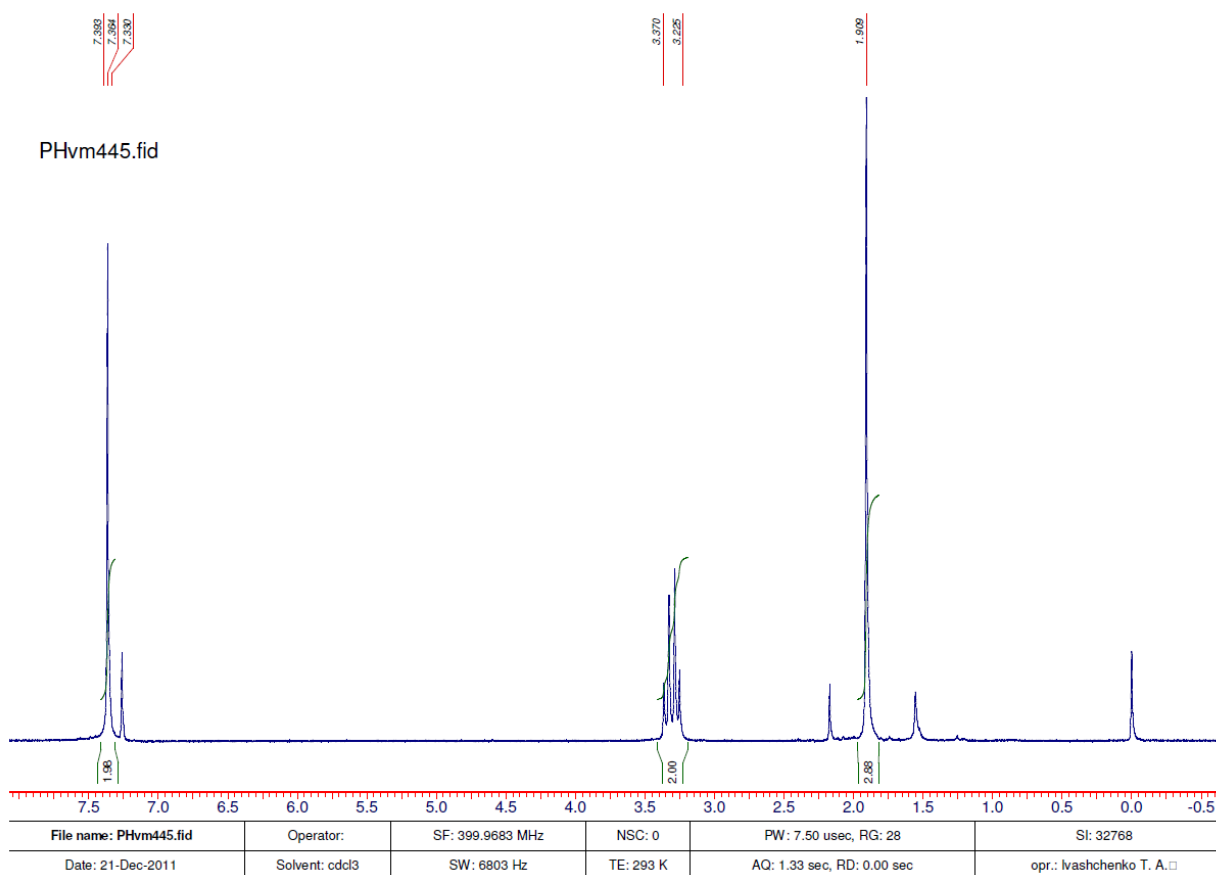
Рис. А.4 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 4,4'-дифенілбіс(2-тіоціанато-(2-метил)пропанаміду) (11б)



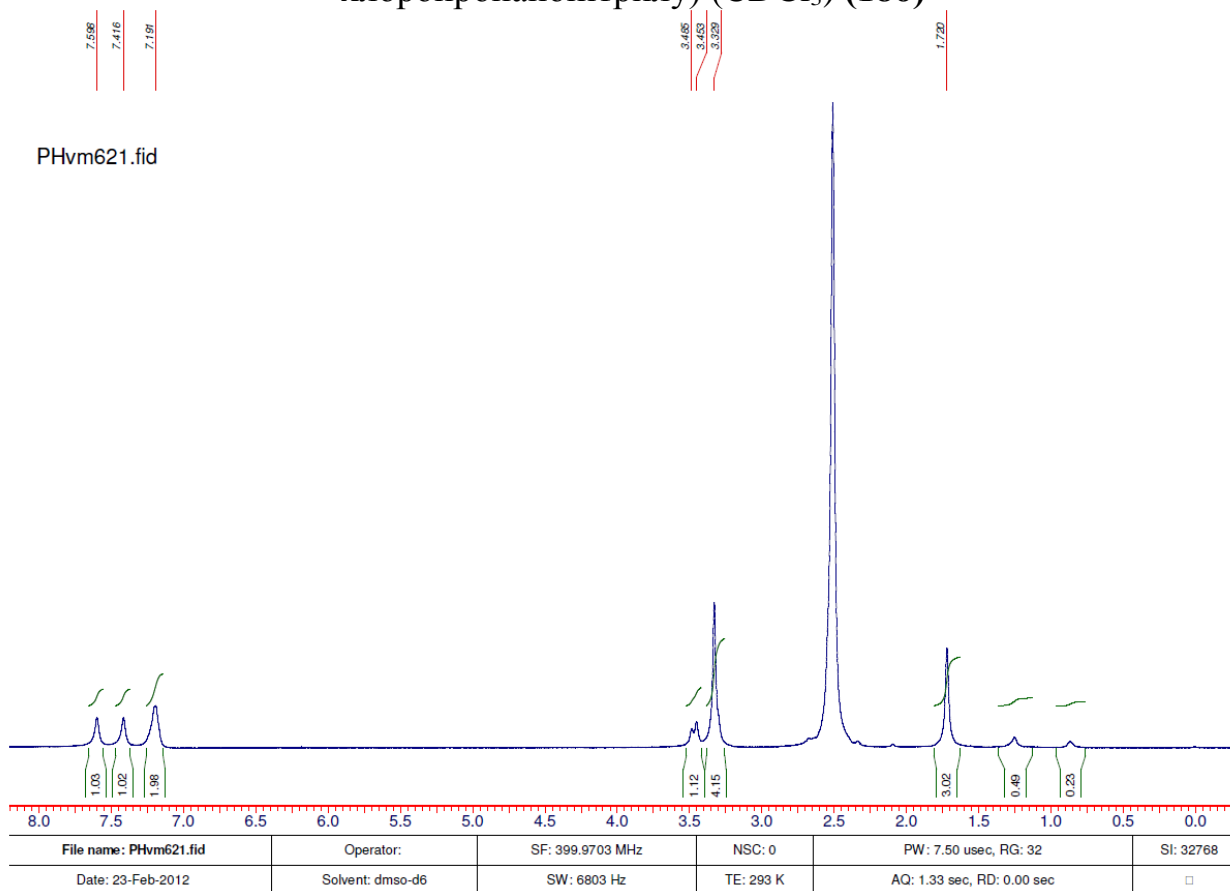
**Рис. А.5 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр**  
**4,4'-дифенілметанбіс(2-тіоціанато пропанаміду) (11в)**



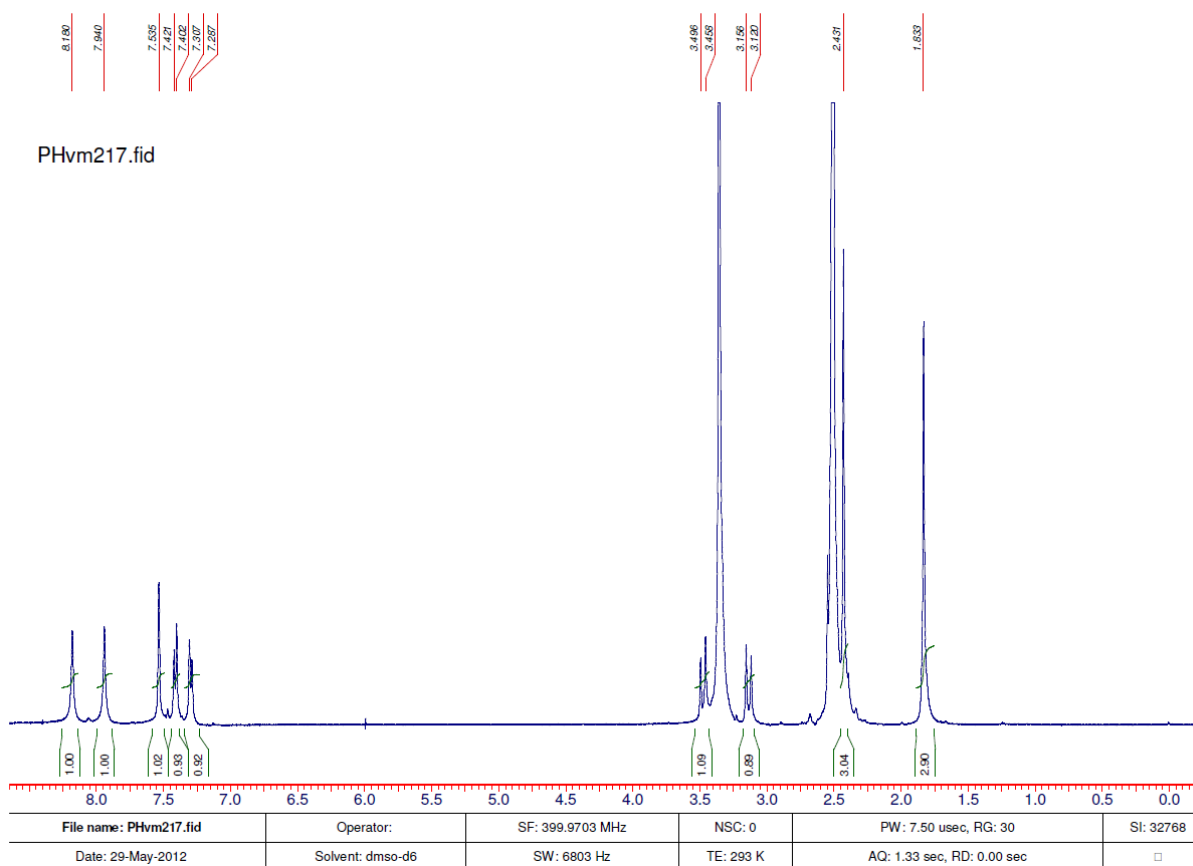
**Рис. А.6 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр**  
**3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-хлоро-2-метилпропанаміду) (176)**



**Рис. А.7** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-метил-2-хлоропропанонітрилу) ( $\text{CDCl}_3$ ) (**186**)



**Рис. А.8** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3,3'-((1,3-)фенілен)біс(2-бромо-2-метилпропанаміду) (**226**)



**Рис. А.9** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3-(2-метил-5-тіоціанатофеніл)-2-метил-2-тіоціанатопропанаміду (**306**)

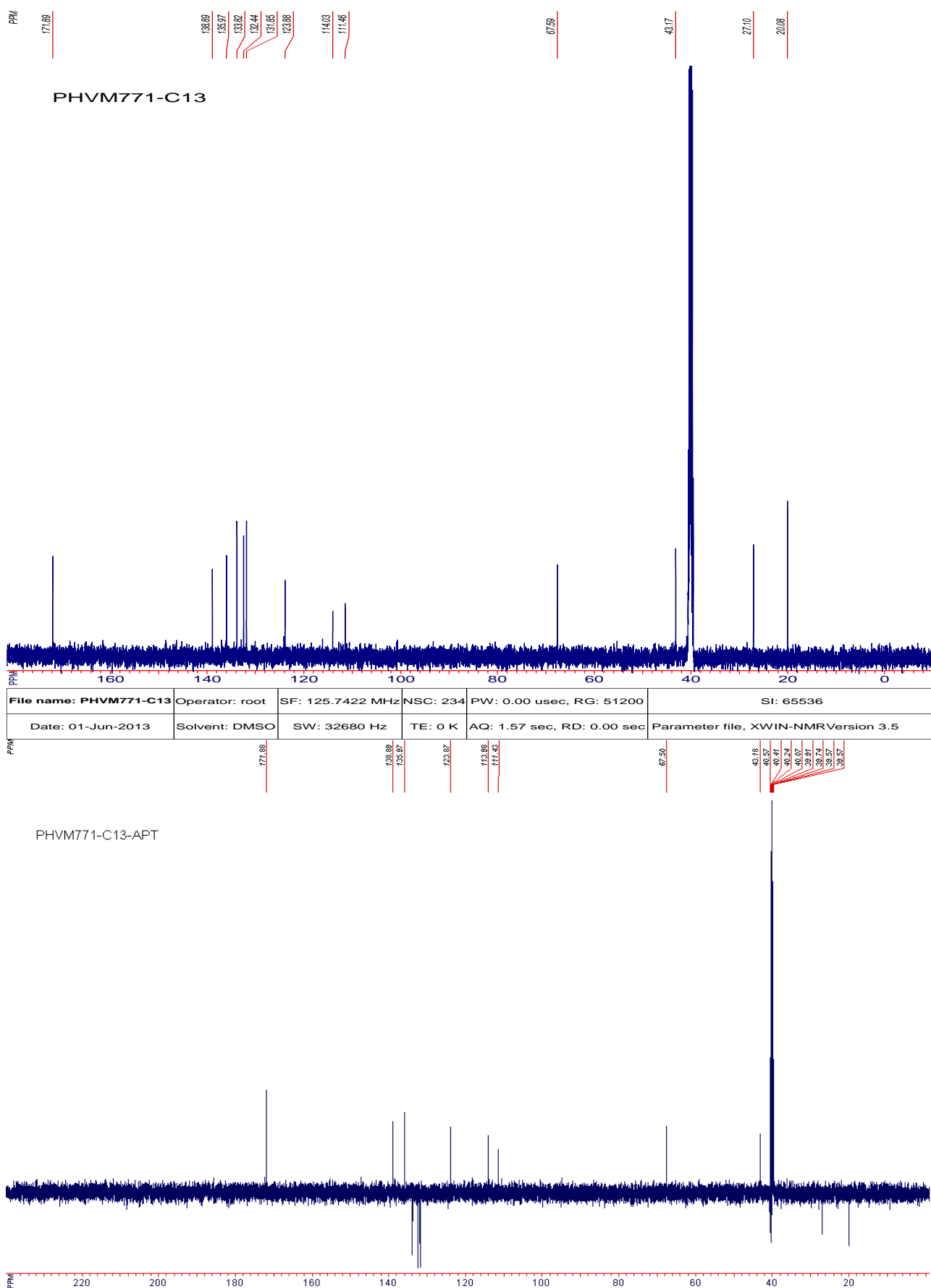
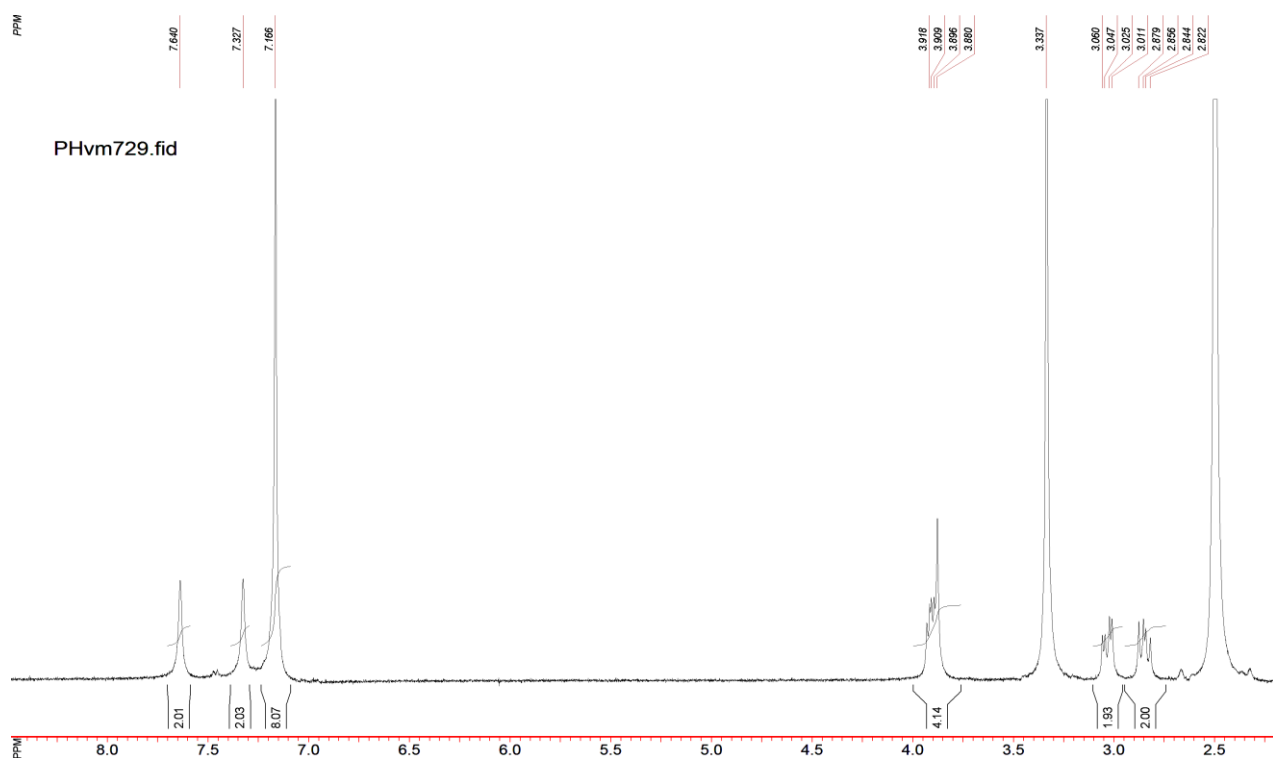
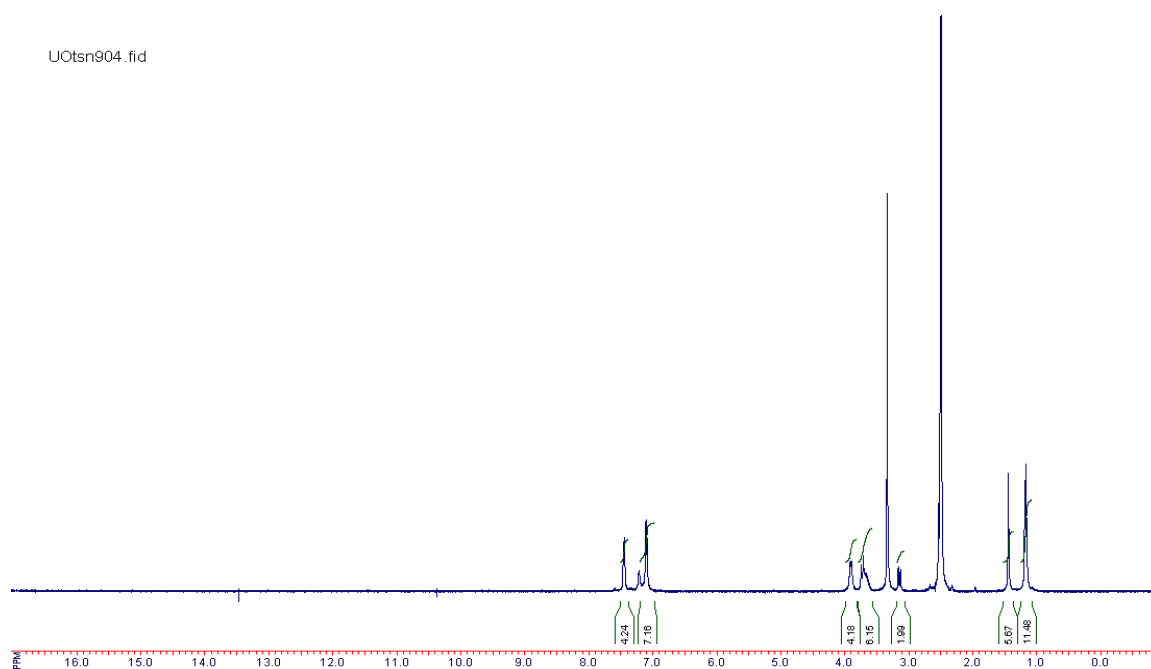


Рис. А.10 ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектри  
3-(2-метил-5-тіоціанатофеніл)-2-метил-2-тіоціанатопропанаміду (306)



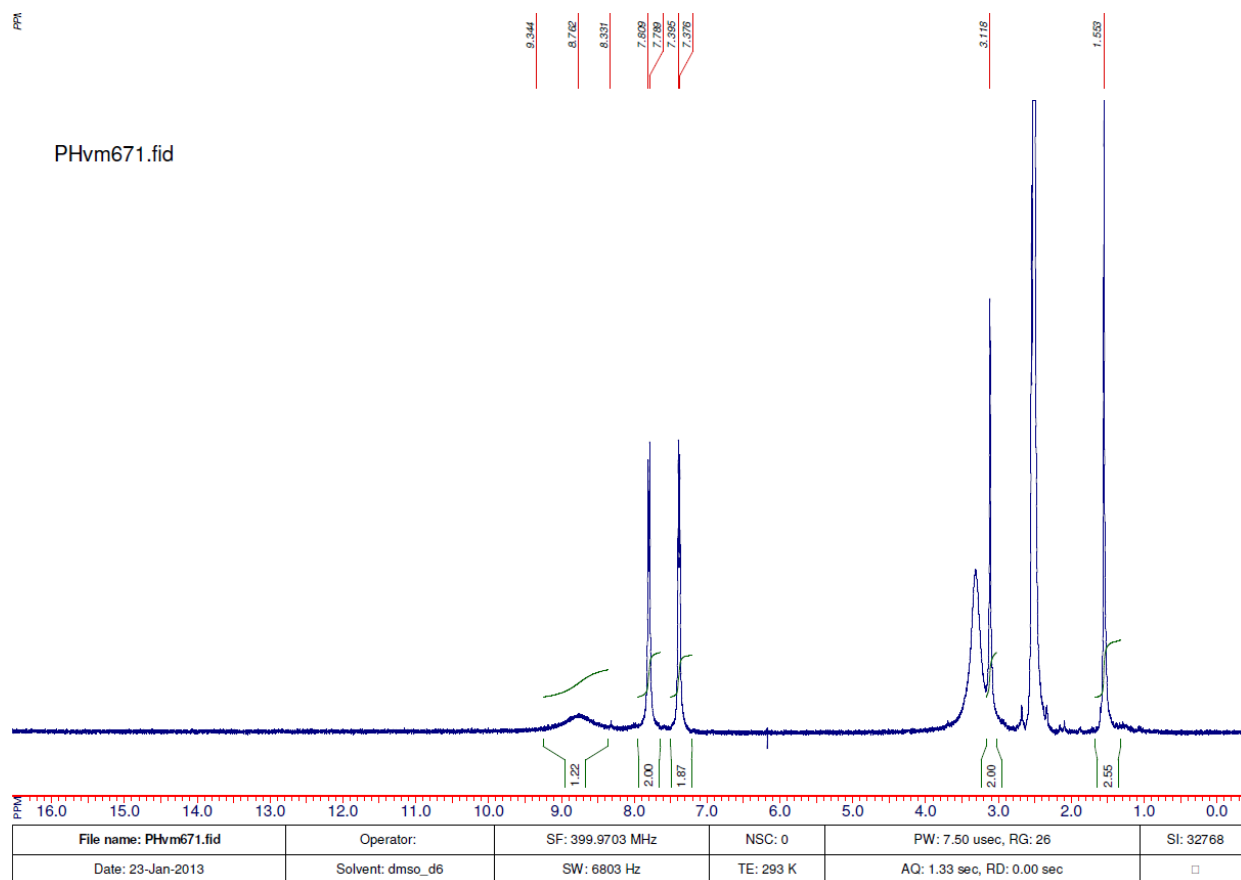
**Рис. А.11** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3,3'-[4,4'-дифенілметанбіс(2-азидопропанаміду)] (31В)



**Рис. А.12** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3,3'-[4,4'-дифенілбіс(2-(N,N-діетилдітіокарбамато)-2-метилпропанаміду)] (32Б)



**Рис. А.13** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 3,3'-[4,4'-дифенілметан(3,3'-дихлоро)біс(2-(О-етилдитіокарбонато)пропанаміду)] (**33а**)



**Рис. А.14** ЯМР  $^1\text{H}$  спектр 5,5'-([1,1'-дифеніл]-4,4'-ділбіс(метилен))біс(2-аміно-5-метилтіазол-4(5*H*)-ону) (**346**)

## Додаток Б.

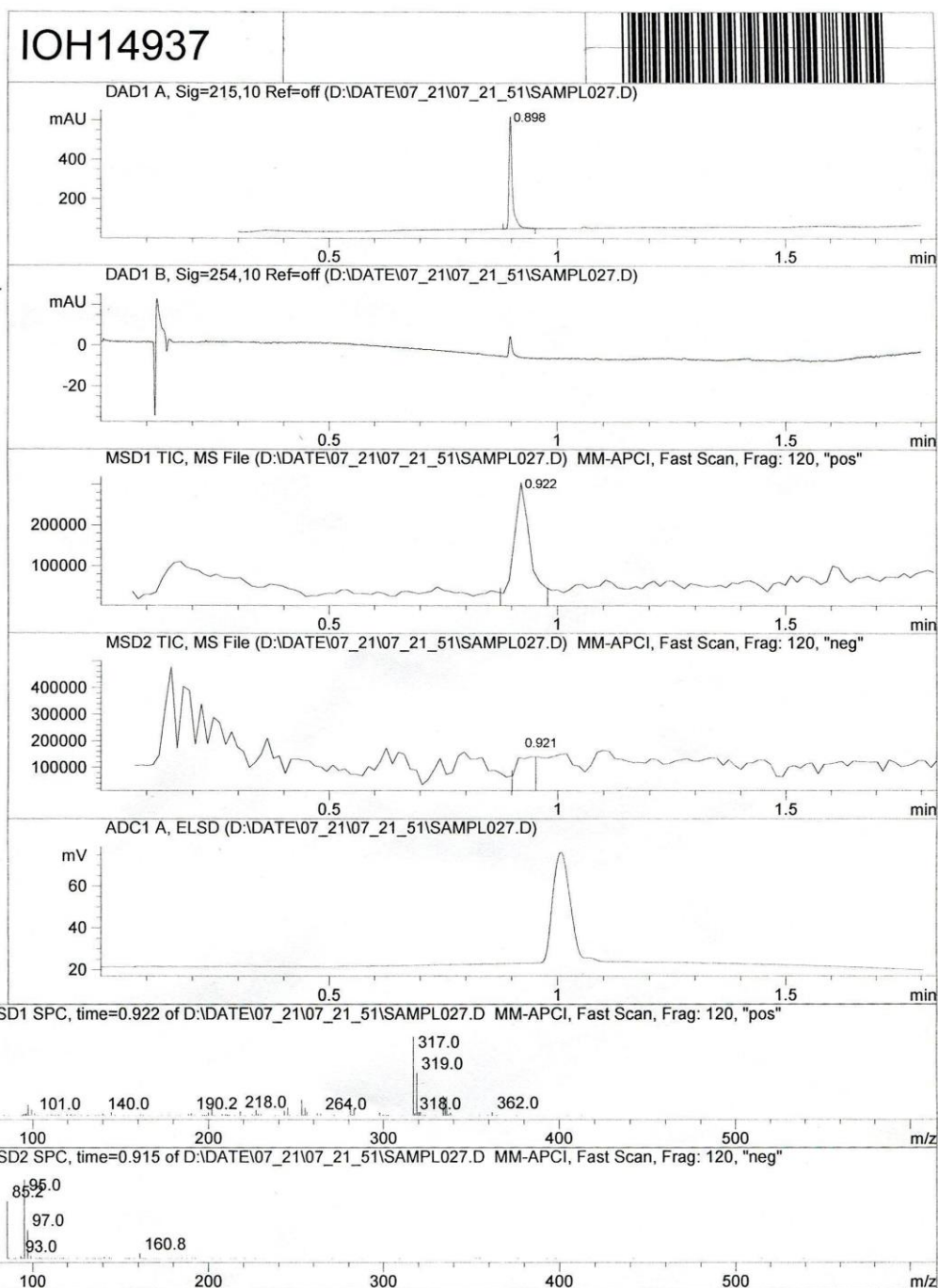
Хроматограма і мас-спектри 3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-хлоро-2-метилпропанаміду) (176)

MaxPeak: 100.00%  
Ret\_Time: 0.898 min

IOH14937



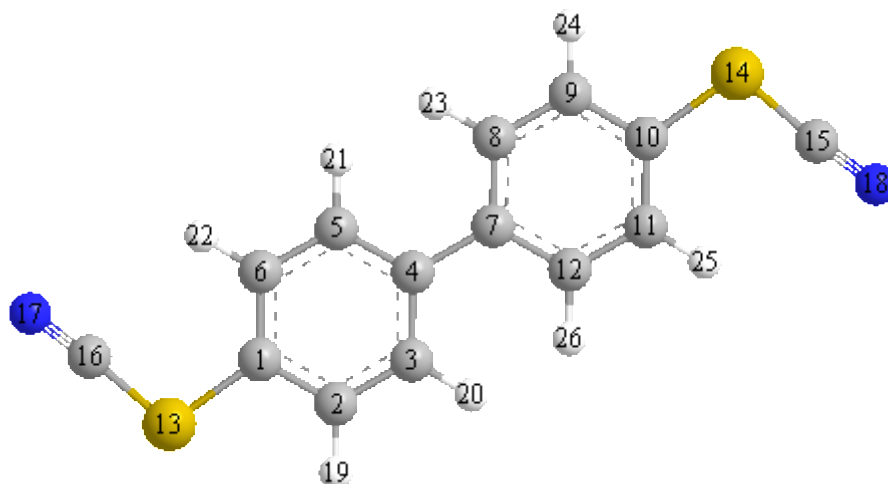
Time	Area%
1 0.898	100.00





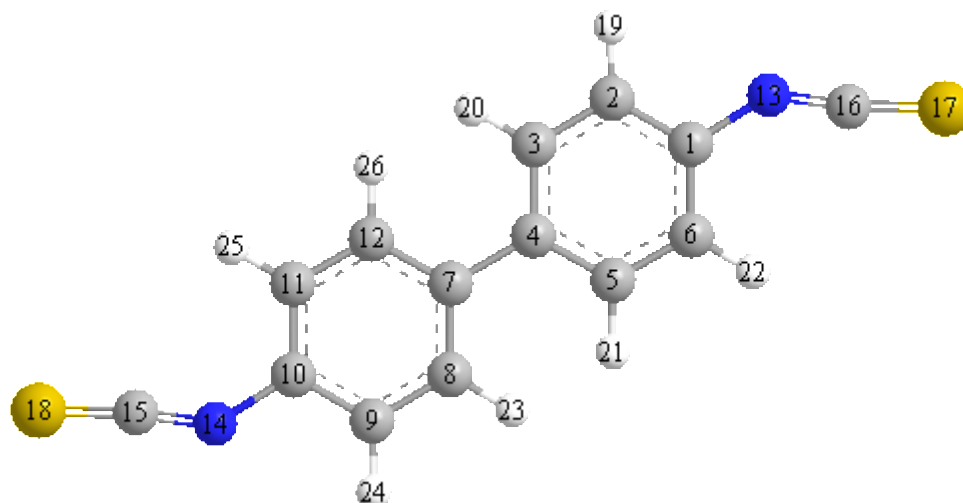
### Додаток В.

Дані квантово-хімічного розрахунку параметрів молекул 4,4'-дитіоціанатодифенілу (**1в**) та диізотіоціанатодифенілу (**1'в**)



Загальна енергія молекули – 90.9810998267 ккал/моль  
 Стандартна ентальпія утворення – 128.50697 ккал/моль  
 Дипольний момент – 0.001262 Д

№ атома	Символ	Заряд	Електронна густина
1	C	-0.1907	4.1907
2	C	-0.0668	4.0668
3	C	-0.0899	4.0899
4	C	-0.0234	4.0234
5	C	-0.0867	4.0867
6	C	-0.0814	4.0814
7	C	-0.0235	4.0235
8	C	-0.0899	4.0899
9	C	-0.0668	4.0668
10	C	-0.1906	4.1906
11	C	-0.0814	4.0814
12	C	-0.0867	4.0867
13	S	0.3724	5.6276
14	S	0.3723	5.6277
15	C	-0.3053	4.3053
16	C	-0.3053	4.3053
17	N	-0.0022	5.0022
18	N	-0.0022	5.0022
19	H	0.1200	0.8800
20	H	0.1172	0.8828
21	H	0.1169	0.8831
22	H	0.1200	0.8800
23	H	0.1171	0.8829
24	H	0.1200	0.8800
25	H	0.1200	0.8800
26	H	0.1169	0.8831

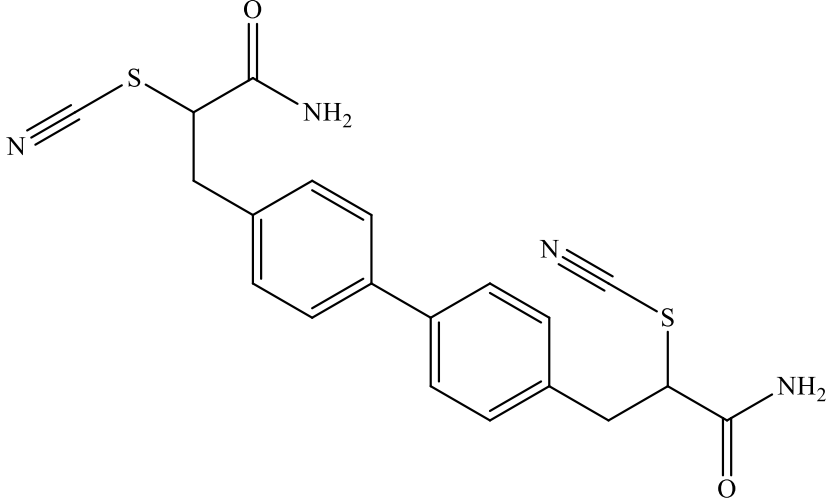
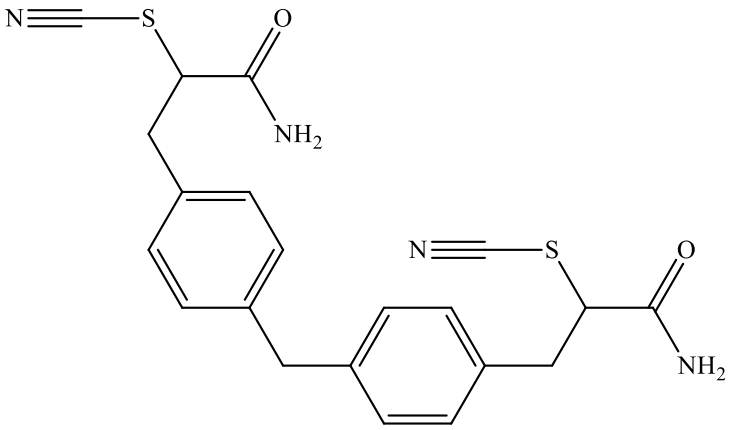


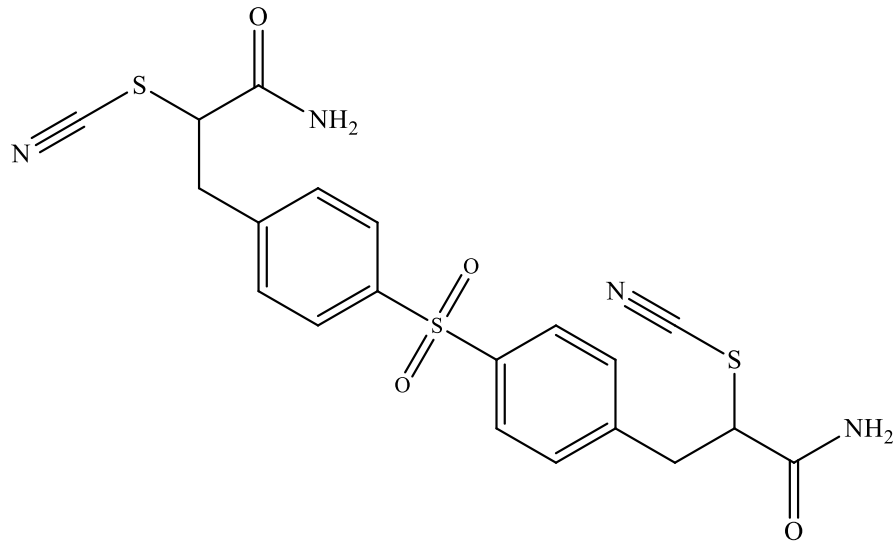
Загальна енергія молекули – 90.9722327996 ккал/моль  
 Стандартна ентальпія утворення – 134.07336 ккал/моль  
 Дипольний момент – 0.002663 Д

№ атома	Символ	Заряд	Електронна густина
1	C	-0.0092	4.0092
2	C	-0.0835	4.0835
3	C	-0.0896	4.0896
4	C	-0.0303	4.0303
5	C	-0.0828	4.0828
6	C	-0.1162	4.1162
7	C	-0.0305	4.0305
8	C	-0.0895	4.0895
9	C	-0.0834	4.0834
10	C	-0.0092	4.0092
11	C	-0.1161	4.1161
12	C	-0.0827	4.0827
13	N	0.0469	4.9531
14	N	0.0467	4.9533
15	C	-0.1531	4.1531
16	C	-0.1531	4.1531
17	S	0.0460	5.9540
18	S	0.0462	5.9538
19	H	0.1220	0.8780
20	H	0.1155	0.8845
21	H	0.1158	0.8842
22	H	0.1184	0.8816
23	H	0.1155	0.8845
24	H	0.1220	0.8780
25	H	0.1183	0.8817
26	H	0.1158	0.8842

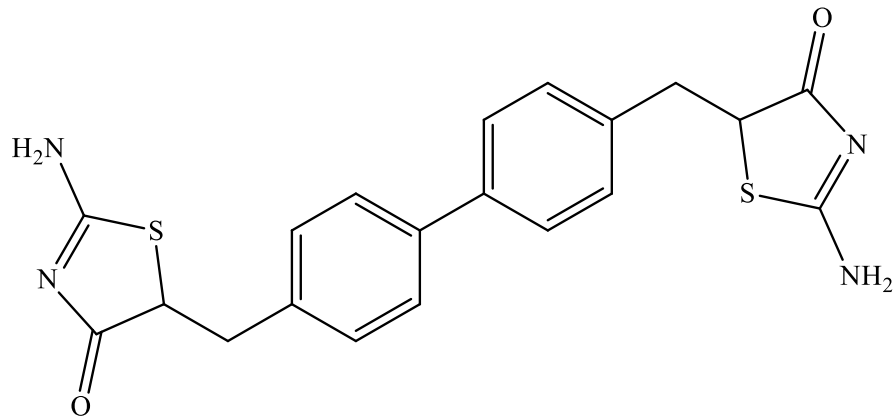
## Додаток Г.

Кількісна оцінка напрямків прояву біологічної активності 3,3'-[4,4'-дифеніл(метан, сульфоніл)]біс[(2-метил)-2-тіоціанатопропанамідів] **11** та 5,5'-[1,1'-дифеніл(метан, сульфоніл)-4,4'-ділбіс(метилен)]біс[2-аміно-5-(метил)тіазол-4(5H)-онів] **34**

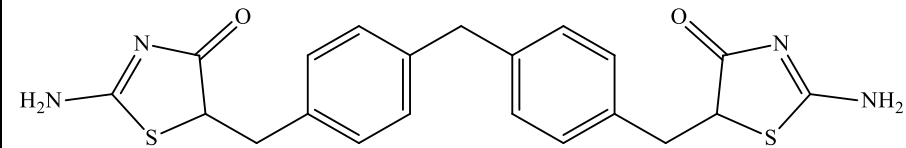
Структурна формула	Напрямки біологічної активності																																			
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Pa</th> <th>Pi</th> <th>Activity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,769</td> <td>0,018</td> <td>Antiischemic, cerebral</td> </tr> <tr> <td>0,638</td> <td>0,016</td> <td>Glutamine-phenylpyruvate transaminase inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,631</td> <td>0,025</td> <td>Macrophage colony stimulating factor agonist</td> </tr> <tr> <td>0,620</td> <td>0,031</td> <td>NADPH-cytochrome-c2 reductase inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,589</td> <td>0,021</td> <td>Endopeptidase So inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,569</td> <td>0,004</td> <td>Indoleacetaldoxime dehydratase inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,569</td> <td>0,026</td> <td>Biotinidase inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,585</td> <td>0,049</td> <td>Omptin inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,577</td> <td>0,044</td> <td>Complement factor D inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,522</td> <td>0,006</td> <td>Pediculicide</td> </tr> </tbody> </table>	Pa	Pi	Activity	0,769	0,018	Antiischemic, cerebral	0,638	0,016	Glutamine-phenylpyruvate transaminase inhibitor	0,631	0,025	Macrophage colony stimulating factor agonist	0,620	0,031	NADPH-cytochrome-c2 reductase inhibitor	0,589	0,021	Endopeptidase So inhibitor	0,569	0,004	Indoleacetaldoxime dehydratase inhibitor	0,569	0,026	Biotinidase inhibitor	0,585	0,049	Omptin inhibitor	0,577	0,044	Complement factor D inhibitor	0,522	0,006	Pediculicide		
Pa	Pi	Activity																																		
0,769	0,018	Antiischemic, cerebral																																		
0,638	0,016	Glutamine-phenylpyruvate transaminase inhibitor																																		
0,631	0,025	Macrophage colony stimulating factor agonist																																		
0,620	0,031	NADPH-cytochrome-c2 reductase inhibitor																																		
0,589	0,021	Endopeptidase So inhibitor																																		
0,569	0,004	Indoleacetaldoxime dehydratase inhibitor																																		
0,569	0,026	Biotinidase inhibitor																																		
0,585	0,049	Omptin inhibitor																																		
0,577	0,044	Complement factor D inhibitor																																		
0,522	0,006	Pediculicide																																		
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Pa</th> <th>Pi</th> <th>Activity</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,817</td> <td>0,012</td> <td>Antiischemic, cerebral</td> </tr> <tr> <td>0,595</td> <td>0,020</td> <td>Glutamine-phenylpyruvate transaminase inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,603</td> <td>0,031</td> <td>Macrophage colony stimulating factor agonist</td> </tr> <tr> <td>0,585</td> <td>0,039</td> <td>NADPH-cytochrome-c2 reductase inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,513</td> <td>0,006</td> <td>Indoleacetaldoxime dehydratase inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,553</td> <td>0,059</td> <td>Omptin inhibitor</td> </tr> <tr> <td>0,489</td> <td>0,009</td> <td>Pediculicide</td> </tr> <tr> <td>0,543</td> <td>0,074</td> <td>Glutamyl endopeptidase II inhibitor</td> </tr> </tbody> </table>	Pa	Pi	Activity	0,817	0,012	Antiischemic, cerebral	0,595	0,020	Glutamine-phenylpyruvate transaminase inhibitor	0,603	0,031	Macrophage colony stimulating factor agonist	0,585	0,039	NADPH-cytochrome-c2 reductase inhibitor	0,513	0,006	Indoleacetaldoxime dehydratase inhibitor	0,553	0,059	Omptin inhibitor	0,489	0,009	Pediculicide	0,543	0,074	Glutamyl endopeptidase II inhibitor								
Pa	Pi	Activity																																		
0,817	0,012	Antiischemic, cerebral																																		
0,595	0,020	Glutamine-phenylpyruvate transaminase inhibitor																																		
0,603	0,031	Macrophage colony stimulating factor agonist																																		
0,585	0,039	NADPH-cytochrome-c2 reductase inhibitor																																		
0,513	0,006	Indoleacetaldoxime dehydratase inhibitor																																		
0,553	0,059	Omptin inhibitor																																		
0,489	0,009	Pediculicide																																		
0,543	0,074	Glutamyl endopeptidase II inhibitor																																		



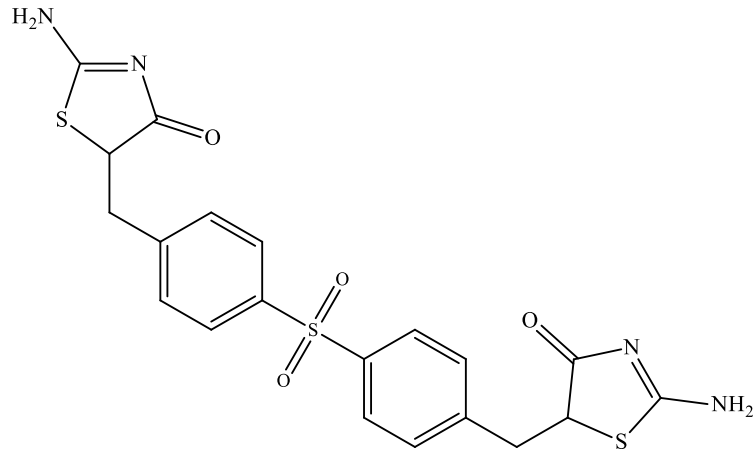
Pa	Pi	Activity
0,647	0,038	Antiischemic, cerebral
0,617	0,069	Nootropic
0,562	0,056	Omptin inhibitor
0,563	0,066	Glutamyl endopeptidase II inhibitor



Pa	Pi	Activity
0,932	0,004	Antidiabetic
0,841	0,026	CYP2C12 substrate
0,806	0,007	Muramoyltetrapeptide carboxypeptidase inhibitor
0,689	0,007	Antiviral (Picornavirus)
0,651	0,003	Glycogen synthase stimulant
0,666	0,023	Acute neurologic disorders treatment
0,569	0,014	Reductant
0,567	0,018	Radioprotector
0,546	0,008	Antidiabetic (type 2)
0,544	0,020	Cytochrome P450 stimulant
0,540	0,039	Pterin deaminase inhibitor
0,544	0,045	UDP-N-acetylglucosamine 4-epimerase inhibitor



Pa	Pi	Activity
0,953	0,004	Antidiabetic
0,821	0,007	Muramoyltetrapeptide carboxypeptidase inhibitor
0,786	0,040	CYP2C12 substrate
0,690	0,007	Antiviral (Picornavirus)
0,674	0,007	Reductant
0,672	0,022	Acute neurologic disorders treatment
0,634	0,003	Glycogen synthase stimulant
0,578	0,007	Antidiabetic (type 2)
0,582	0,030	Pterin deaminase inhibitor
0,582	0,036	UDP-N-acetylglucosamine 4-epimerase inhibitor
0,563	0,019	Radioprotector



Pa	Pi	Activity
0,896	0,004	Antidiabetic
0,751	0,010	Muramoyltetrapeptide carboxypeptidase inhibitor
0,565	0,028	Antiviral (Picornavirus)
0,540	0,005	Glycogen synthase stimulant
0,537	0,018	Reductant
0,536	0,063	Acute neurologic disorders treatment
0,467	0,012	Antidiabetic (type 2)
0,462	0,027	Antiobesity

## Додаток Д.

### Акти впровадження синтезованих речовин

<p>ЗАТВЕРДЖУЮ Директор</p>  <p>В.Ю. Ніколаєв</p> <p>11 2013 р.</p>	<p>ЗАТВЕРДЖУЮ Проректор з науково-педагогічної роботи Херсонської державної морської академії</p>  <p>А.П.Бень</p> <p>11 2013 р.</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

#### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Даний акт складений у тому, що упродовж 2013 р. співробітниками Херсонської державної морської академії і Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України в Тернопільській області проводились дослідження складу, структури, технології формування і нанесення модифікованих 1,4-біс (N,N-діетилдитіокарбамато) бенzenом нанокompозитних епоксидних захисних покриттів з метою підвищення стійкості до гідроабразивного зношування та корозійної тривкості деталей дейдвудних комплексів та корпусів середньогабаритних суден.

Впровадження розроблених матеріалів і технологічного процесу формування та нанесення модифікованих нанокompозитних покриттів (Заявка на патент № у 2013 06380 «Спосіб отвердіння епоксидного зв'язуючого з підвищеними адгезійними характеристиками, модифікованого 1,4-біс (N,N-діетилдитіокарбамато) бензолом» / А.В.Букетов, О.О.Сапронов, В.М.Яцюк, В.С.Барановський (Україна) від 23.05.2013 р.) на деталі та корпуси середньогабаритних суден, які експлуатуються в умовах впливу агресивних середовищ при динамічних навантаженнях дозволяє:

- підвищити стійкість до гідроабразивного зношування деталей у 2,0...2,3 рази;
- підвищити антикорозійні властивості устаткування у 1,8...2,2 рази;
- збільшити міжремонтний ресурс експлуатації деталей у 3,6...3,8 рази.


Впровадження розроблених матеріалів і технологічного регламенту їх формування та нанесення дозволяє відмовитись від використання традиційних ґрунтовок і покриттів, що забезпечує отримання значного економічного ефекту.

Від ТОВ «СК «Марина груп»



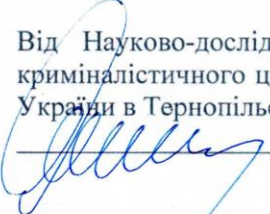
В.Ю. Ніколаєв

Від Херсонської державної морської академії



А.В.Букетов

Від Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України в Тернопільській області



В.М.Яцюк

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної  
роботи Херсонської державної  
морської академії

А.П. Бень

15 " 12 2014 р.



про впровадження результатів НДР «Синтез фото- та біоактивних арил(гетарил)алкілгалогенідів і тіоціанатів» (№ держреєстрації 0114U0030802, організація-виконавець – Тернопільський національний педагогічний університет імені Володимира Гнатюка)

Комісія у складі:

**Голова** – завідувач кафедри експлуатації суднових енергетичних установок та загальноінженерної підготовки Херсонської державної морської академії, доктор технічних наук, професор Букетов А.В.

**Члени комісії:**

- к.т.н., ст. викладач кафедри експлуатації суднових енергетичних установок та загальноінженерної підготовки Сапронов О.О.
- асистент кафедри експлуатації суднових енергетичних установок та загальноінженерної підготовки Браїло М.В.

цим Актом засвідчує, що впродовж 2014 року співробітниками Херсонської державної морської академії (**Букетов А.В., Сапронов О.О.**), Тернопільського національного педагогічного університету (**Гришук Б.Д., Барановський В.С.**) та Науково-дослідного експертно-криміналістичного центру при УМВС України в Тернопільській області (**Яцюк В.М.**) проведено синтез речовин в рамках НДР «Синтез фото- та біоактивних арил(гетарил)алкілгалогенідів і тіоціанатів» (№ держреєстрації 0114U0030802, - похідних ароматичних діамінів (3,3'-(1,4-фенілен)біс(2-хлоропропанонітрил), 2-тіоціанато-2-метил-3-(4-тіоціанатофеніл)пропанамід, 4,4'-біс(N,N-діетилдитіокарбамато)-бензол). Дані речовини було використано при проведенні досліджень з метою пошуку ефективних модифікуючих добавок до епоксидних олігомерів, які покращують тиксотропні та технологічні властивості полімерних захисних покриттів.

**Голова комісії**

Доктор технічних наук, професор

Букетов А.В.

**Члени комісії**

- к.т.н., ст. викладач кафедри ЕСЕУ та ЗП Сапронов О.О.
- асистент кафедри ЕСЕУ та ЗП Браїло М.В.