

Смалиус Віктор Васильович

УДК 547.315.2+547.556.7+547.557.1

**СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ 4-ЗАМЩЕНИХ 1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-2-БУТЕНІВ
ТА 1-АРЕНСУЛЬФОНІЛ-1,3-БУТАДІЄНІВ**

02.00.03 – органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі органічної хімії, якості та стандартизації Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, професор
Найдан Володимир Матвійович,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Бальон Ярослав Григорович,
Інститут ендокринології та обміну речовин
імені В. П. Комісаренка АМН України,
завідувач лабораторії органічного синтезу

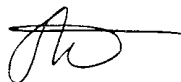
кандидат хімічних наук, провідний
науковий співробітник
Гевусь Орест Іванович,
Національний університет "Львівська політехніка"

Захист відбудеться « 26 » жовтня 2009 р. о 16.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.01 у Національному університеті "Львівська політехніка" за адресою 79013, Львів-13, пл. Св. Юра 3/4, корпус 8, аудиторія 240.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, Львів-13, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий « 22 » вересня 2009 р.

*Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 35.052.01, д.х.н.*



Лубенець В. І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Значення 1,3-бутадієну та інших спряжених дієнів як вихідних сполук для добування синтетичних каучуків, а також для вивчення взаємного впливу π -зв'язків, загальновідоме. В той же час функціональні похідні 1,3-бутадієну – 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни не вивчені, за винятком надзвичайно нестійкого 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадієну. Відсутні доступні методи синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів – важливих сполук як для вивчення впливу аренсульфонільної групи на спряжену систему подвійних зв'язків, так і для дослідження можливості їх використання в ролі мономерів для полімеризації, кополімеризації з метою одержання модифікованих каучуків і гум на їх основі. 1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієни не вивчалися і в реакції Меєрвейна, хоча такий метод є вельми ефективним для одержання сульфоніловмісних жирно-ароматичних сполук, які можуть бути використані як синтони в тонкому органічному синтезі, а також як активні гербістати. Саме тому розробка простих та доступних методів отримання 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, вивчення їх хімічних властивостей і можливих напрямків застосування є актуальною проблемою синтетичної органічної хімії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі органічної хімії, якості та стандартизації Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького у рамках проекту “Діазореакції з ненасиченими сполуками” (№ держреєстрації 0101U004462, 0102U007104), який входить у координаційний план Міністерства освіти і науки України.

Мета і завдання дослідження. Основна мета роботи полягала у дослідженні хімічної поведінки 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів в умовах реакції Меєрвейна та її модифікованих варіантів, встановленні залежності їх реакційної здатності від природи замісників у ароматичному ядрі, а також розробці доступних методів добування 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів – вихідних продуктів для синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Для досягнення цієї мети передбачалося вирішити такі завдання:

- дослідити взаємодію спряжених дієнів з солями арендіазонію, ароматичними та жирно-ароматичними триазенами в присутності сульфур(IV) оксиду та різноманітних аніонів;
- вивчити реакційну здатність функціональних замісників у 4-функціонально заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенах;
- дослідити взаємодію 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з хлоридами арендіазонію, а також встановити можливість застосування 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів і тетрахлокоупратів(II) арендіазонію як альтернативних солям арендіазонію хлорарилоючих реагентів.

Об'єкт дослідження: 4-функціонально заміщені 1-аренсульфоніл-2-бутени; 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни; 1-арен-3,3-диметил-1-триазени як альтернативні хлорарилоючі реагенти.

Предмет дослідження: реакції аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів та хлорариловання 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Методи дослідження: органічний синтез, спектральні методи (ЯМР ^1H , ІЧ-спектроскопія), елементний аналіз, квантовохімічні розрахунки.

Наукова новизна одержаних результатів. Встановлено, що бутадієн в присутності сульфур(IV) оксиду та купрум(II) хлориду взаємодіє з хлоридами арендіазонію, з різноманітними замісниками в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях ароматичного ядра з утворенням продуктів 1,4-приєднання аренсульфонільних радикалів і атомів Хлору. Розроблено нові альтернативні методи синтезу продуктів аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів взаємодією 1,3-бутадієну, ізопрену, 2,3-диметил-1,3-бутадієну та 1-хлоро-1,3-бутадієну з ароматичними та жирно-ароматичними триазенами в присутності хлорид-, бромід-, тіоціанат-, О,О-діетилдітіофосфат- та О-етилдітіокарбонатаніонів.

Встановлено, що при взаємодії 4-функціоналізованих 1-аренсульфоніл-2-бутенів з діетиламіном, морфоліном та діетаноламіном утворюються відповідні сульфоніловмісні третинні аміни, з калій гідроксидом – жирно-ароматичні спирти, а з натрій сульфідом – органічні сульфіді.

Дегідрохлоруванням 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів триетиламіном в розчині бензену або ацетону розроблено метод синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів. З'ясовано, що при взаємодії аренсульфонілбутадієнів з малейновим ангідридом утворюються ангідриди 1-аренсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот.

Встановлено, що в умовах реакції хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни взаємодіють з хлоридами арендіазонію, тетрахлококупратами(II) арендіазонію і 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з виділенням азоту і утворенням продуктів приєднання ароматичних радикалів і атомів Хлору по найбільш віддаленому від аренсульфонільної групи подвійному зв'язку. Показана можливість застосування 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів як ефективних аніонарилсульфонілюючих реагентів для спряжених дієнів і хлорарилуючих реагентів для 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено нові методи синтезу продуктів реакції аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів і методи одержання 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів – вихідних продуктів для синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, які можуть бути використані для добування високомолекулярних сполук з іонообмінними властивостями, а також нових видів синтетичних каучуків і гум на їх основі. Сульфоніловмісні третинні аміни та сульфіді на основі 4-заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів можуть бути використані як синтони в тонкому органічному синтезі, а також як потенційно біологічно активні речовини. Розроблені модифіковані варіанти реакції хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів.

Виявлена висока гербістатна активність деяких 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів по відношенню до плоскухи звичайної (*Echinochloa crus galli* L.), щиріці загнутої (*Amaranthus retroflexus* L.) та лободи білої (*Chenopodium album* L.).

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, експериментальна частина роботи, інтерпретація спектральних характеристик та висновки щодо будови синтезованих сполук виконані особисто автором. Постановка задачі, аналіз

та обговорення результатів досліджень проведені разом із науковим керівником професором В. М. Найданом. Дослідження кополімеризації 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів з ізопреном проводилися спільно із співробітниками відділу олігомерів та синтетичних каучуків Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України під керівництвом завідувача відділу олігомерів та синтетичних каучуків, к.х.н. В. К. Грищенко. Дослідження гербістатної активності 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів проведені в лабораторії гербології кафедри землеробства та гербології Національного аграрного університету (м. Київ) під керівництвом д. с/г н., проф. Ю. П. Манька.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на XVIII-XX Українських конференціях з органічної хімії (Дніпропетровськ, 1998; Львів, 2001; Одеса, 2004), Міжнародному симпозиумі присвяченому 100-річчю з дня народження академіка О. В. Кірсанова (Київ, 2002), Українській конференції “Актуальні питання органічної та елементоорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі” (Ніжин, 2002), Українських конференціях “Домбровські хімічні читання” (Черкаси, 2003; Чернівці, 2005; Тернопіль, 2007), Міжнародній конференції студентів та аспірантів “Сучасні напрямки розвитку хімії” (Одеса, 2004), Міжнародній науково-практичній конференції “Науковий потенціал світу 2004” (Дніпропетровськ, 2004), міжвузівській науковій конференції “Черкаські хімічні читання – 2006” (Черкаси, 2006), а також на наукових конференціях викладачів і співробітників Черкаського національного університету (1996-2008).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 12 статей у наукових журналах, тези 17 доповідей на конференціях та одержано 2 патенти України на винаходи.

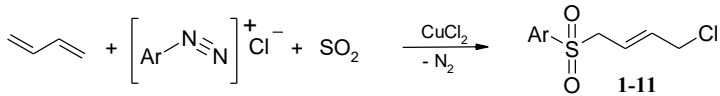
Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, що нараховує 146 найменувань, та двох додатків. Загальний обсяг дисертації 160 сторінок, у тому числі 30 стор. таблиць, 12 стор. додатків, 19 стор. – бібліографія.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, викладено зв'язок вибраного напрямку дослідження з науковими планами, визначено мету, об'єкти та предмет дисертаційної роботи, сформульовано наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача.

Перший розділ містить огляд літератури, у якому систематизовано дані щодо реакцій аніонарилювання дієнових вуглеводнів, аніонарилсульфонілювання і арилсульфонілювання аренетенів.

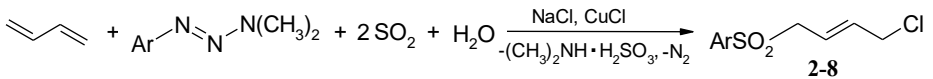
У другому розділі обговорюються результати досліджень реакцій хлоридів арендіазонію, 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів та 1,3-діарен-1-триазенів зі спряженими дієнами в присутності сульфур(IV) оксиду. Показано, що в умовах реакції хлорарилсульфонілювання бутадієн-1,3 взаємодіє з хлоридами феніл-, *n*-толіл-, *n*-метокси-, *n*-хлоро-, *n*-бромо-, *o*-, *m*- і *n*-нітро-, *n*-карбокси-, *n*-сульфо- та *n*-сульфамойлфенілдіазонію і утворює продукти приєднання **1-11*** з виходами 21-73 %:



Ar = C₆H₅(1), *n*-CH₃C₆H₄(2), *n*-CH₃OC₆H₄(3), *n*-ClC₆H₄(4), *n*-BrC₆H₄(5), *o*-O₂NC₆H₄(6), *m*-O₂NC₆H₄(7), *n*-O₂NC₆H₄(8), *n*-HOCC₆H₄(9), *n*-HO₃SC₆H₄(10), *n*-H₂NSO₂C₆H₄(11)

Підвищення концентрації йонів хлору в реакціях хлорарилсульфонілювання додаванням в реакційну суміш хлоридів магнію, літію або натрію приводить до підвищення виходів цільових продуктів на 5-7%.

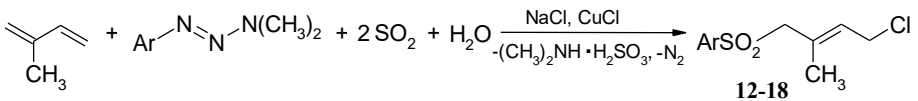
Встановлено, що жирно-ароматичні триазени є ефективними арилюючими реагентами в реакціях аніонарисульфонування. Зокрема, дивініл в умовах аналогічних до хлорарилсульфонілювання і при наявності в реакційній суміші водного розчину натрій хлориду або хлоридної кислоти та купрум(I) хлориду, взаємодіє з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів **2-8** з виходами 29-60 %:



Ar = *n*-CH₃C₆H₄(2), *n*-CH₃OC₆H₄(3), *n*-ClC₆H₄(4), *n*-BrC₆H₄(5), *o*-O₂NC₆H₄(6), *m*-O₂NC₆H₄(7), *n*-O₂NC₆H₄(8)

Будова синтезованих сполук **1-11** підтверджена даними ЯМР ¹H спектроскопії. Величина КССВ етиленових протонів знаходиться в межах 15.6-16.0 Гц, що вказує на *транс*-структуру даних сполук. ІЧ спектри (ν, см⁻¹) сполук **4, 5, 8**: C=C 970, 1620; SO₂ 1160, 1310.

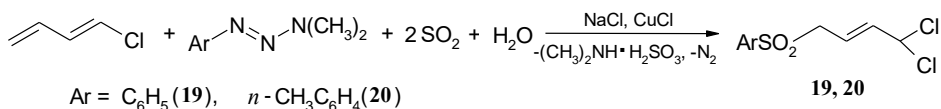
Ізопрен в аналогічних умовах теж утворює продукти хлорарилсульфонілювання – 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени **12-18** (виходи 21-73 %):



Ar = C₆H₅(12), *n*-CH₃C₆H₄(13), *n*-ClC₆H₄(14), *n*-BrC₆H₄(15), *o*-O₂NC₆H₄(16), *m*-O₂NC₆H₄(17), *n*-O₂NC₆H₄(18)

1-Хлоро-1,3-бутадиєн в присутності сульфур(IV) оксиду взаємодіє з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням 1-аренсульфоніл-4,4-дихлоро-2-бутенів **19, 20** (виходи 39, 47 %) – продуктів приєднання атомів галогену до першого, а аренсульфонільних радикалів – до четвертого атома Карбону карбонового ланцюга:

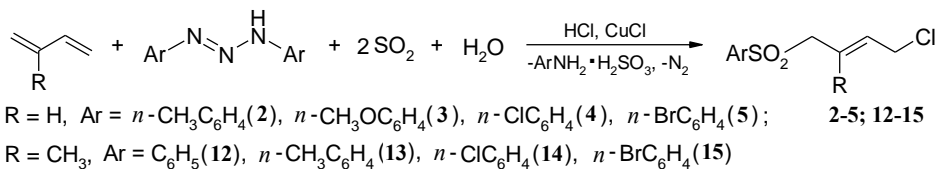
* Нумерація сполук відповідає прийнятій у дисертації



Будова сполук **12-20** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії. ІЧ спектри (ν , cm^{-1}) сполук **12**, **13**: C=C 1000, 1660; SO_2 1160, 1310. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}) сполуки **14**: C=C 1000, 1620; SO_2 1160, 1310. ІЧ спектр (ν , cm^{-1}) сполуки **18**: C=C 1000, 1620; SO_2 1145, 1310.

Встановлено, що кількість кислоти, яку необхідно вводити в реакційну суміш, залежить від основності триазену. Так, низькоосновні *орто*-, *мета*- і *пара*-нітрофенілдіалкілтриазени розкладаються тільки в присутності восьмикратного надлишку концентрованої хлоридної кислоти. Для розкладу 1-феніл-, 1-(*n*-толіл)-, 1-(*n*-анізил)-, 1-(*n*-хлорофеніл)- і 1-(*n*-бромофеніл)-3,3-диметил-1-триазенів, основність яких вища, достатньо сульфитної кислоти, яка присутня в реакційній суміші. Введення в реакцію більшої кількості мінеральної кислоти сприяє швидкому розкладу жирно-ароматичних триазенів, що приводить до зменшення виходів продуктів реакції хлорарилсульфоніювання, підвищення виходів аренсульфонілхлоридів і смолистих речовин.

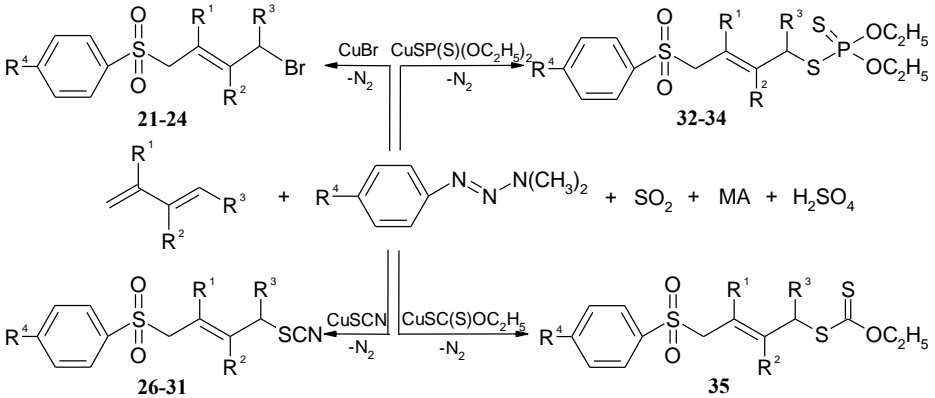
Як арилюючі реагенти у реакції хлорарилсульфоніювання були використані і ароматичні триазени. В аналогічних умовах реакцією бутадієну з ароматичними триазенами у водно-ацетоновому середовищі насиченому сульфур(IV) оксидом в присутності концентрованої хлоридної кислоти отримані 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутени **2-5** (виходи 16-27 %), а реакцією з ізопреном – 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени **12-15** (виходи 29-40 %):



Виявлено, що підвищення основності триазену, супроводжується збільшенням його реакційної здатності в процесах хлорарилсульфоніювання 1,3-бутадієну і ізопрену. Зокрема, жирно-ароматичні триазени виявились більш активними, ніж ароматичні, в зв'язку з чим виходи продуктів **2-5** і **12-15** значно вищі, при введенні в реакцію 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів замість ароматичних аналогів.

1-Арен-3,3-диметил-1-триазени в умовах реакції хлорарилсульфоніювання також взаємодіють зі спряженими дієнами в присутності різних аніонів. В процесі взаємодії виділяється азот триазеногрупи, а до спряженої системи в положення 1,4 приєднуються аренсульфонільні радикали і відповідні аніони. В якості каталізатора використовували йони купруму(I), які вводили в реакційну суміш у вигляді солі з відповідним аніоном. Так, бутадієн, ізопрен і 1-хлоро-1,3-бутадієн в присутності сульфур(IV) оксиду, бромідних аніонів та сульфатної кислоти взаємодіють з 1-арен-

3,3-диметил-1-триазенами з утворенням продуктів бромарилсульфонілювання **21-24** з виходом 44-78%, бутадієн, ізопрен і 2,3-диметилбутадієн в аналогічних умовах в присутності тіоціанатних аніонів утворюють продукти тіоціанатоарилсульфонілювання **26-31** з виходами 67-90%, бутадієн, ізопрен і 1-хлоро-1,3-бутадієн в присутності О,О-діетилдитіофосфатних аніонів утворюють продукти діетилдитіофосфатоарилсульфонілювання **32-34** з виходами 46-54%, а ізопрен в присутності О-етилдитіокарбонатних аніонів утворює продукт ксантатоарилсульфонілювання **35** з виходом 60%:



M = Na, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = O₂N (**21**); R¹ = CH₃, R² = R³ = H, R⁴ = O₂N (**22**); R¹ = R² = H, R³ = Cl, R⁴ = H (**23**), O₂N (**24**); M = K, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = Cl (**26**), O₂N (**27**); R¹ = CH₃, R² = R³ = H, R⁴ = H (**28**), O₂N (**29**); R¹ = R² = CH₃, R³ = H, R⁴ = H (**30**), O₂N (**31**); M = Na, R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = O₂N (**32**); R¹ = CH₃, R² = R³ = H, R⁴ = O₂N (**33**); R¹ = R² = H, R³ = Cl, R⁴ = O₂N (**34**); M = K, R¹ = CH₃, R² = R³ = H, R⁴ = O₂N (**35**)

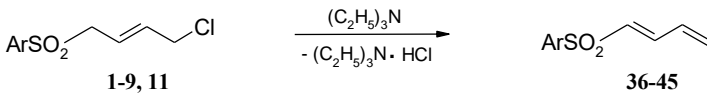
Використання 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів в реакціях аніонарилсульфонілювання спряжених дієнів супроводжується деяким підвищенням виходів сполук **26-30**, тоді як виходи сполук **22**, **31-33**, **35** майже ідентичні таким, що і у випадку використання солей арендіазонію.

Будова синтезованих сполук **21-35** підтверджена даними ЯМР ¹H спектроскопії. Найбільш характерними для всіх типів сполук є синглети протонів групи CH₂SO₂ в діапазоні 3.81-4.54 м.ч., а для сполук **21-23**, **27-29**, **33**, **35** мультиплети протонів в діапазоні 5.17-5.87 м.ч. ІЧ спектр (ν, см⁻¹) сполуки **22**: C=C 1000, 1620; SO₂ 1140, 1310. ІЧ спектр (ν, см⁻¹) сполуки **26**: C=C 970, 1620; SO₂ 1160, 1310; SCN 2165. ІЧ спектр (ν, см⁻¹) сполуки **32**: C=C 975, 1620; SO₂ 1162, 1310.

Таким чином, нами вперше встановлено, що жирно-ароматичні і ароматичні триазени є ефективними арилюючими реагентами для ненасичених сполук в реакціях аніонарилсульфонілювання. Поступово генеровані із триазенів в реакційному середовищі солі арендіазонію *in situ* є значно ефективнішими, про що свідчить

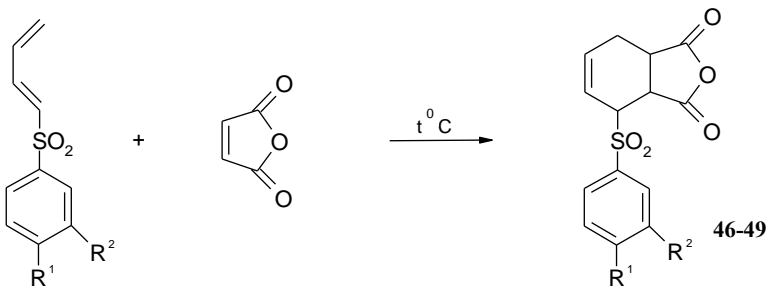
підвищення виходів продуктів реакції, а також зменшення утворення побічних продуктів та смолистих речовин.

У **третьому розділі** представлено результати досліджень взаємодії продуктів аніонарилсульфонілювання 1,3-бутадієну та його гомологів з різними нуклеофільними реагентами. 4-Функціонально заміщені 1-аренсульфоніл-2-бутени містять в алільному положенні надзвичайно реакційноздатні атоми Хлору, Брому, тіоціанатну групу тощо. Нами встановлено, що при нагріванні *орто*-, *мета*- і *пара*-заміщених в ароматичному ядрі 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів **1-9**, **11** з еквімолярною кількістю триетиламіну в розчині бензену, етанолу або ацетону, легко проходить елімінування гідрогенхлориду з утворенням з виходами 48-95% 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **36-45**:



Ar = C₆H₅(**36**), *n*-CH₃C₆H₄(**37**), *n*-CH₃OC₆H₄(**38**), *n*-ClC₆H₄(**39**), *n*-BrC₆H₄(**40**),
o-O₂NC₆H₄(**41**), *m*-O₂NC₆H₄(**42**), *n*-O₂NC₆H₄(**43**), *n*-HOOC₆H₄(**44**), *n*-H₂NSO₂C₆H₄(**45**)

Для підтвердження наявності спряженої системи подвійних зв'язків у 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнах нами була вивчена їх взаємодія з малеїновим ангідридом. Як виявилось, дані дієни в реакції дієнового синтезу вступають надзвичайно важко. Тільки при довготривалому сплавленні еквімолярних кількостей 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **42-45** з свіжосублімованим малеїновим ангідридом утворюються з невеликими виходами кристалічні ангідриди 1-аренсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідропфталевих кислот **46-49**:



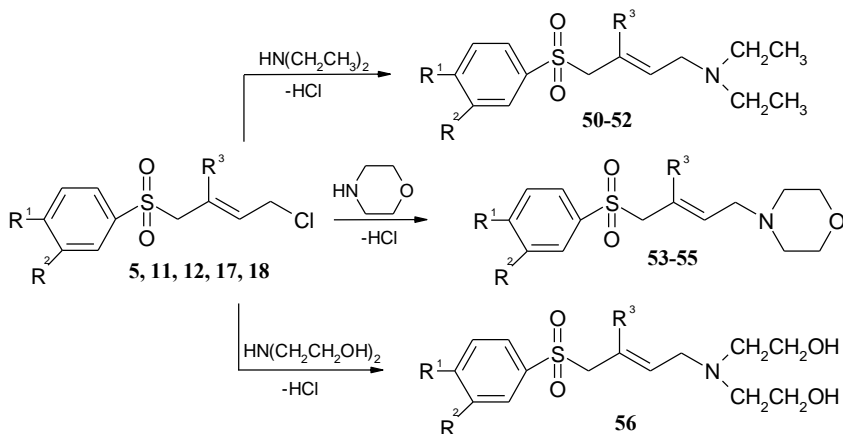
R¹ = H, R² = O₂N(**46**); R² = H, R¹ = O₂N(**47**), HOOC(**48**), H₂NSO₂(**49**)

Аренсульфонілбутадієни **36-40**, внаслідок їх нестійкості, в реакцію конденсації з малеїновим ангідридом нам ввести не вдалося. Дієн **41** не взаємодіє з малеїновим ангідридом, що зумовлено, безперечно, істотним зменшенням електронної густини,

а відповідно, і хімічної активності дієнової системи *орто*-нітрофенілсульфонільним замісником. Мала активність 1-аренсульфоніл-1,3-бутадиєнів **36-45** в реакції Дільса-Альдера, на нашу думку, обумовлена впливом аренсульфонільної групи, яка істотно зменшує електронну густину подвійних зв'язків і значно послаблює спряження у таких дієнах.

Будова дієнів **41-45** та адуктів **46-49** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії.

Встановлено, що при нагріванні ацетонових розчинів сульфонів **5**, **11**, **12**, **17**, **18** з вторинними амінами утворюються сульфоніловмісні жирно-ароматичні третинні аміни. Так, з еквімолярною кількістю діетиламіну, морфоліну або діетаноламіну виділені відповідно 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-*N,N*-діетиламіно-2-бутени **50-52** з виходами 31-37%, 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-*N*-морфоліл-2-бутени **53-55** з виходами 32-53% і 1-(*n*-сульфамойлфенілсульфоніл)-4-*N,N*-діетаноламіно-2-бутен **56** з виходом 30%:



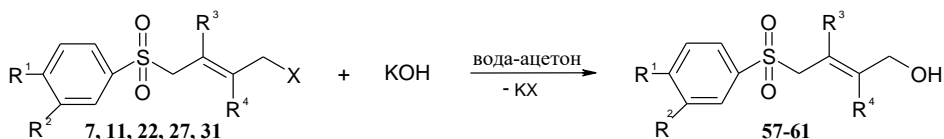
$R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^1 = \text{Br}$ (**50**), H_2NSO_2 (**51**); $R^1 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{O}_2\text{N}$ (**52**);

$R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2$ (**53**); $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$, $R^1 = \text{H}$ (**54**), O_2N (**55**);

$R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2$ (**56**)

Будова сполук **50-56** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії.

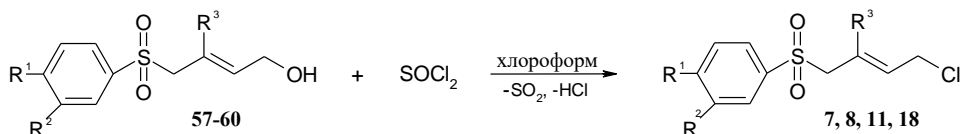
4-Функціонально заміщені 1-аренсульфоніл-2-бутени, 1-аренсульфоніл-2-метил-2-бутени і 1-аренсульфоніл-2,3-диметил-2-бутени, які містять в алільному положенні атоми Хлору, Брому та тиоціанатну групу, вступають також в реакції гідролізу з утворенням відповідних первинних спиртів. Так, при дії на ацетоновий розчин аренсульфонілаленів **7**, **11**, **22**, **27**, **31** 10%-ним водним розчином калій гідроксиду утворюються відповідні 1-аренсульфоніл-2-*R*-3-*R*-2-бутен-4-оли **57-61** з виходами 37-62%:



$\text{X} = \text{Cl}, \text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}(\mathbf{57}); \quad \text{X} = \text{SCN}, \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}(\mathbf{58});$
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}(\mathbf{59}); \quad \text{X} = \text{Br}, \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3(\mathbf{60});$
 $\text{X} = \text{SCN}, \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3(\mathbf{61})$

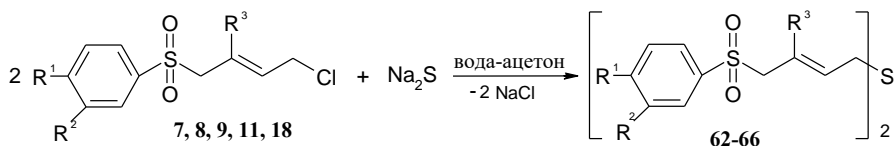
Нуклеофільне заміщення функціональної групи на гідроксильну групу в сульфонах **7**, **27**, **11**, **22**, **31** протікає в досить м'яких умовах, що, на нашу думку, свідчить про перебіг реакції нуклеофільного заміщення за $\text{S}_{\text{N}}1$ механізмом, який характерний для алільних галогенопохідних.

Отримані 1-аренсульфоніл-2-R-2-бутен-4-оли **57-60** вступають в реакцію обміну гідроксильних груп на атоми Хлору при дії на них тіонілхлориду у розчині хлороформу з утворенням 1-аренсульфоніл-2-R-4-хлоро-2-бутенів з виходами до 90%:



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{7}); \quad \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{8}); \quad \text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{11});$
 $\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3(\mathbf{18})$

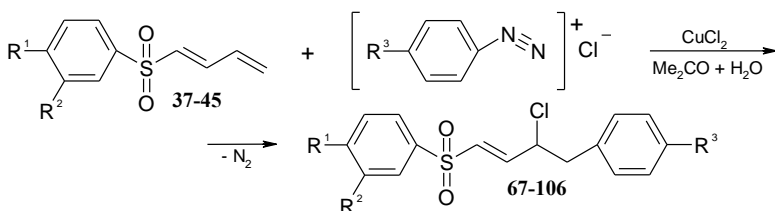
Нами встановлено, що 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутени і 1-аренсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени також легко вступають в реакцію з натрій сульфідом і дають відповідні сульфоніловмісні жирно-ароматичні сульфіди. Так, при дії на ацетоновий розчин продуктів хлорарилсульфонілювання **7**, **8**, **9**, **11**, **18** водним розчином натрій сульфідом гладко проходить нуклеофільне заміщення атомів Хлору молекул цих сульфонів на сульфідну групу і утворюються *bis*-(1-аренсульфоніл-2-бутен-4-іл)сульфіди **62-65** з виходами 40-70% і *bis*-(1-аренсульфоніл-2-метил-2-бутен-4-іл)сульфід **66** з виходом 54%:



$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}(\mathbf{62}); \quad \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{63}); \quad \text{R}^1 = \text{HOOC}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{64});$
 $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}(\mathbf{65}); \quad \text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3(\mathbf{66})$

Будова жирно-ароматичних сульфідів **62-66** підтверджена даними ЯМР ^1H спектроскопії.

З метою вивчення впливу аренсульфонільних радикалів на хімічну активність спряженої системи подвійних зв'язків бутадієну нами вивчена взаємодія 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **36-45** з хлоридами арендіазонію, жирно-ароматичними триазенами та тетрахлоорокупратами(II) арендіазонію, яка описана у **четвертому розділі**. Дослідження показали, що 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни **42-45**, які містять в *para*- та *meta*-положеннях ароматичного ядра такі електрооакцепторні замісники як нітро-, карбокси- і сульфоамільну групи, стійкі за звичайних умов і не змінюються протягом тривалого часу. При їх взаємодії з хлоридами арендіазонію, яка проходить у водно-ацетоновому середовищі при температурі 30-34° С в присутності каталітичних кількостей купрум(II) хлориду, виділяється азот діазогрупи солі діазонію, а до найвіддаленішого від аренсульфонільної групи подвійного зв'язку аренсульфонілбутадієнів приєднуються в положення 4 ароматичні радикали, а в положення 3 – атоми Хлору. В результаті утворюються продукти хлорарилування **67-86** з виходами 15-52%:



- $R^1 = \text{O}_2\text{N}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**67**), CH_3 (**68**), Cl (**69**), Br (**70**), O_2N (**71**);
 $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{O}_2\text{N}$, $R^3 = \text{H}$ (**72**), CH_3 (**73**), Cl (**74**), Br (**75**), O_2N (**76**);
 $R^1 = \text{HOOC}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**77**), CH_3 (**78**), Cl (**79**), Br (**80**), O_2N (**81**);
 $R^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**82**), CH_3 (**83**), Cl (**84**), Br (**85**), O_2N (**86**);
 $R^1 = \text{H}_3\text{C}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**87**), CH_3 (**88**), Cl (**89**), Br (**90**), O_2N (**91**);
 $R^1 = \text{H}_3\text{CO}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**92**), CH_3 (**93**), Cl (**94**), Br (**95**), O_2N (**96**);
 $R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**97**), CH_3 (**98**), Cl (**99**), Br (**100**), O_2N (**101**);
 $R^1 = \text{Br}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$ (**102**), CH_3 (**103**), Cl (**104**), Br (**105**), O_2N (**106**)

Результати наших досліджень показали, що виходи продуктів **67-86** коливаються в межах 15-52%, і в незначній мірі відрізняються від продуктів хлорарилування кожного із дієнів **42-45**. Це наводить на думку, що природа замісника другого роду і його *para*- або *meta*-положення в ароматичному ядрі 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів практично не впливає на реакційну здатність системи подвійних зв'язків таких дієнів. Переважаючий вплив на дієнову систему в даному випадку проявляє тільки сульфонільна група, яка стягує електронну густину на себе як з ароматичного ядра, так і з дієнового угруповання і тим самим зменшує його хімічну активність в реакціях приєднання. 1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієн **41**, у якого нітрогрупа розміщена в *ortho*-положенні ароматичного ядра, в реакцію хлорарилу-

вання не вступає, що обумовлено сильним зменшенням електронної густини дієнової системи, а як наслідок і її активності, *o*-нітрофенілсульфонільним радикалом.

1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієни **37**, **38**, які містять в *пара*-положеннях ароматичного ядра такі електронодонорні замісники як метильну та метоксильну групи, виявились надзвичайно нестійкими. Вони піддаються хімічним перетворенням вже при відгонці розчинника з їх розчинів. Тому ці дієни вводили в реакцію у вигляді ацетонового розчину зразу ж після їх отримання. При їх взаємодії з хлоридами арендіазонію утворюються 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутени **87-91** з виходами 18-38%, і відповідно **92-96** з виходами 11-31%. Зменшення виходів продуктів хлорарилування **87-96** очевидно пов'язане не із зменшенням хімічної активності системи подвійних зв'язків, а з високою хімічною активністю дієнів **37**, **38**, які під час реакції піддаються перетворенням із значним утворенням смолистих речовин.

Надзвичайно реакційноздатним виявився 1-фенілсульфоніл-1,3-бутадієн **36**, який в розчині ацетону вже через декілька хвилин повністю осмолювався і тому виділити індивідуальних продуктів його взаємодії з хлоридами арендіазонію не вдалося.

1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієни **39**, **40**, що містять в ароматичному ядрі атоми Хлору та Броду в розчинах стійкі. Але після виділення зберігаються досить короткий час. В умовах реакції Мервейна вони утворюють продукти приєднання **97-101** з виходами 10-39% та відповідно **102-106** з виходами 10-38%. Атоми галогенів у сполуках **39**, **40**, хоч і дещо зменшують електронну густину бутадієнової системи, але самі дієни більш стійкі в порівнянні із сполуками **37**, **38**, що і впливає на незначне підвищення виходів продуктів хлорарилування.

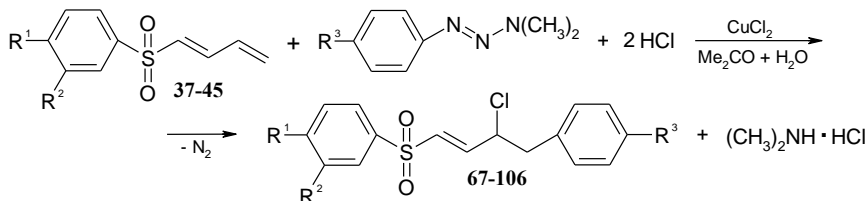
На виходи продуктів хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів **37-45** впливає природа замісника в ароматичному ядрі солі діазонію. Так, у випадку *n*-хлорофеніл-, *n*-бромофеніл-, і особливо феніл- і *n*-толлідіазонійхлоридів спостерігаються значно вищі виходи продуктів хлорарилування в порівнянні з аналогічними у випадку реакції з хлоридом *n*-нітрофенілдіазонію.

В ЯМР ^1H спектрах сполук **67-106** фіксуються *етиленові протони* та *протон групи* $>\text{CHCl}$. Константи спин-спінової взаємодії (*J*) *протонів біля карбонів подвійного зв'язку* 12.9-15 Гц свідчать про те, що в даних сполуках вони знаходяться в *транс*-положенні.

Результати досліджень дозволяють зробити висновок, що аренсульфоніл-бутадієни вступають в діазореакції не як спряжені дієни, а як мононенасичені сполуки. Це, напевне, зумовлено тим, що під сильним акцепторним впливом аренсульфонільної групи різко зменшується електронна густина дієнової системи, причому електронна густина подвійного зв'язку розміщеного поряд з аренсульфонільною групою зменшується в більшій мірі і тому в реакцію вступає найвіддаленіший від цієї групи подвійний зв'язок електронна густина якого більша.

З метою пошуку ефективних хлорарилуючих реагентів для 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів нами були досліджені 1-арен-3,3-диметил-1-триазени в умовах генерування солей діазонію *in situ*. Встановлено, що 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни **37-45** взаємодіють з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням таких самих

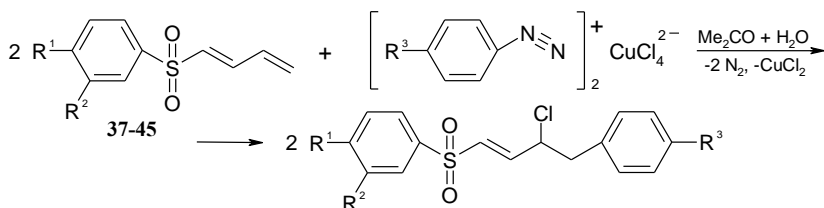
продуктів хлорарилування, що і у випадку взаємодії **37-45** з хлоридами арендіазонію. Реакції проходять при температурі 28-32° С в присутності каталітичних кількостей купрум(II) хлориду, хлоридної кислоти або суміші хлоридної і сульфатної кислот. В процесі реакції виділяється азот триазенової групи, а до найбільш віддаленого від аренсульфонільної групи подвійного зв'язку аренсульфонілбутадієнів приєднуються ароматичні радикали та атоми Хлору з утворенням 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутенів **67-106**:



- $\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (67), } \text{CH}_3 \text{ (68), Cl (69), Br (70), O}_2\text{N (71);}$
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (72), } \text{CH}_3 \text{ (73), Cl (74), Br (75), O}_2\text{N (76);}$
 $\text{R}^1 = \text{HOOC}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (77), } \text{CH}_3 \text{ (78), Cl (79), Br (80), O}_2\text{N (81);}$
 $\text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (82), } \text{CH}_3 \text{ (83), Cl (84), Br (85), O}_2\text{N (86);}$
 $\text{R}^1 = \text{H}_3\text{C}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (87), } \text{CH}_3 \text{ (88), Cl (89), Br (90), O}_2\text{N (91);}$
 $\text{R}^1 = \text{H}_3\text{CO}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (92), } \text{CH}_3 \text{ (93), Cl (94), Br (95), O}_2\text{N (96);}$
 $\text{R}^1 = \text{Cl}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (97), } \text{CH}_3 \text{ (98), Cl (99), Br (100), O}_2\text{N (101);}$
 $\text{R}^1 = \text{Br}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{H} \text{ (102), } \text{CH}_3 \text{ (103), Cl (104), Br (105), O}_2\text{N (106)}$

Аренсульфонілбутадієни **42-45**, які містять в *para*- та *meta*-положеннях ароматичного ядра електроноакцепторні замісники, з жирно-ароматичними триазенами утворюють продукти хлорарилування **67-86** з виходами 17-64%, дієни **37, 38** з електронодонорними замісниками – продукти приєднання **87-96** з виходами 15-38%, а у випадку дієнів **39, 40** – продукти приєднання **97-106** з виходами від 31% до 48%. Використання 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів, які є альтернативними солям арендіазонію реагентами, приводить до підвищення виходів продуктів хлорарилування **67-106** від 1% до 32%. Завдяки поступовому і повільному генеруванню хлоридів арендіазонію безпосередньо в реакційному середовищі підвищується ефективність процесу, що, в свою чергу, приводить до збільшення виходів основних продуктів реакції, зменшення побічних продуктів і смолистих речовин.

1-Аренсульфоніл-1,3-бутадієни **37-45** активно взаємодіють з тетрахлорокупратами(II) арендіазонію при температурі 32-34° С у середовищі ацетон-вода (4:1) і двохкратному надлишку дієнового сульфону. В результаті реакції нами отримані 1-аренсульфоніл-4-арен-3-хлоро-1-бутени **67-70, 72-75, 77-80, 82-85, 87-90, 92-95, 97-100, 102-105** – ті ж продукти хлорарилування, що і у випадку взаємодії **37-45** з хлоридами арендіазонію та 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами:



67-70, 72-75, 77-80, 82-85, 87-90, 92-95, 97-100, 102-105

- $R^1 = O_2N$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ (67), CH_3 (68), Cl (69), Br (70);
 $R^1 = H$, $R^2 = O_2N$, $R^3 = H$ (72), CH_3 (73), Cl (74), Br (75);
 $R^1 = HOOC$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ (77), CH_3 (78), Cl (79), Br (80);
 $R^1 = H_2NSO_2$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ (82), CH_3 (83), Cl (84), Br (85);
 $R^1 = H_3C$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ (87), CH_3 (88), Cl (89), Br (90);
 $R^1 = H_3CO$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ (92), CH_3 (93), Cl (94), Br (95);
 $R^1 = Cl$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ (97), CH_3 (98), Cl (99), Br (100);
 $R^1 = Br$, $R^2 = H$, $R^3 = H$ (102), CH_3 (103), Cl (104), Br (105)

При взаємодії аренсульфонілбутадієнів **42-45**, що містять електроноакцепторні замісники в ароматичному ядрі, з тетрахлокоупратами(II) арендазонію утворюються продукти хлорарилування **67-70, 72-75, 77-80, 82-85** з виходами 24-70%, дієни **37, 38** з електронодонорними замісниками – дають продукти приєднання **87-90, 92-95** з виходами 20-49%, а дієни **39, 40** з атомами галогенів в ароматичному ядрі – продукти приєднання **97-100, 102-105** з виходами від 38% до 49%.

При застосуванні тетрахлокоупратів(II) арендазонію як модифікованих реагентів в реакції Мервейна з 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнами, виходи продуктів хлорарилування **67-70, 72-75, 77-80, 82-85, 87-90, 92-95, 97-100, 102-105** збільшувались на 4-31% в порівнянні з використанням в даній реакції хлоридів арендіазонію, і на 1-11% – в порівнянні з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами.

Використання в ролі хлорарилуючих реагентів для сполук **37-45** тетрахлокоупратів(II) арендазонію дало можливість проводити реакцію в нейтральному середовищі, що приводить до зростання виходів цільових продуктів, зменшення виходів продуктів реакції Зандмейера та смолоутворення.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що реакції хлоридів арендіазонію, які містять різні замісники в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях ароматичного ядра, з 1,3-бутадієном в присутності сульфур(IV) оксиду проходять в каталітичній системі, яка складається із ацетону, води, ацетатної кислоти, натрій хлориду та купрум(II) хлориду, з приєднанням в положення 1,4 дієну аренсульфонільних радикалів і атомів Хлору.

2. Розроблено нові методи синтезу продуктів хлорарилсульфонілювання спряжених дієнів на основі реакції 1,3-бутадієну, ізопрену та 1-хлоро-1,3-бутадієну з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами та 1,3-діарен-1-триазенами в присутності сульфур(IV) оксиду, натрій хлориду або хлоридної кислоти.
3. Показано, що в умовах реакції аніонарилсульфонілювання ненасичених сполук 1,3-бутадієн, ізопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадієн та 1-хлоро-1,3-бутадієн взаємодіють з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами в присутності аніоїдних добавок з утворенням 4-функціонально заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів.
4. Розроблено метод синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів який ґрунтується на дегідрохлоруванні 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів триетиламіном в розчині бензену або ацетону. З'ясовано, що при взаємодії аренсульфонілбутадієнів з малеїновим ангідридом утворюються ангідриди 1-аренсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот.
5. Встановлено, що в результаті взаємодії 4-функціонально заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів з вторинними амінами утворюються сульфоніловмісні третинні аміни, з калій гідроксидом – жирно-ароматичні спирти, а з натрій сульфідом – органічні сульфіди.
6. Встановлено, що в умовах реакції хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни взаємодіють з хлоридами арендіазонію, 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами та тетрахлокоупратами(II) арендіазонію з утворенням продуктів приєднання ароматичних радикалів і атомів Хлору до найбільш віддаленого від аренсульфонільної групи подвійного зв'язку дієнної системи. Доведено, що природа замісника і його положення в ароматичному ядрі 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів практично не впливає на реакційну здатність подвійних зв'язків таких дієнів.
7. Показана можливість застосування 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів як ефективних реагентів в реакціях хлорарилування та аніонарилсульфонілювання ненасичених сполук і розроблені модифіковані варіанти проведення даних реакцій. З'ясовано, що генерування діазокатіона *in situ* приводить до досить значного підвищення виходів продуктів реакцій, зменшення побічних продуктів і смолистих речовин.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. VI. Взаимодействие 1-(*n*-нитрофенилсульфонил)бута-1,3-диена с хлоридами арендиазония / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71. – № 11. – С. 1899–1901.

Особистий внесок здобувача: синтез 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну і дослідження його взаємодії з хлоридами арендіазонію, виділення та ідентифікація продуктів реакції.

2. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. VIII. Взаимодействие 1,3-бутадиена и изопрена с ароматическими и жирно-ароматическими триазенами в присутствии оксида серы (IV) / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – № 9. – С. 1495–1497.
Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження взаємодії 1,3-бутадієну і ізопрену з ароматичними та жирно-ароматичними триазенами в присутності сульфур(IV) оксиду, обробка результатів, їх інтерпретація та аналіз ІЧ-спектрів одержаних продуктів.
3. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. IX. *орто*-, *мета*- и *пара*-Нитрофенилсульфонил-1,3-бутадиены в реакции с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – № 4. – С. 619–621.
Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження взаємодії *орто*-, *мета*- і *пара*-нітрофенілсульфоніл-1,3-бутадієнів з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами та кількісний елементний аналіз продуктів реакції.
4. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. X. Взаимодействие *n*-хлор- и *n*-бромфенилсульфонил-1,3-бутадиенов с хлоридами арендиазония и с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Журнал общей химии. – 2005. – Т. 75. – № 11. – С. 1854–1856.
Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження взаємодії *n*-хлоро- і *n*-бромофенілсульфоніл-1,3-бутадієнів з хлоридами арендіазонію і з 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами, кількісний елементний аналіз продуктів реакції та аналіз даних ЯМР ¹H спектроскопії.
5. **Смалиус В. В.** Диазореакции с непредельными соединениями. XI. Взаимодействие фенил-, *n*-метил- и *n*-метоксифенилсульфонил-1,3-бутадиенов с хлоридами арендиазония и с 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76. – № 8. – С. 1350–1353.
Особистий внесок здобувача: синтез феніл-, *n*-метил- і *n*-метокси-фенілсульфоніл-1,3-бутадієнів і експериментальне дослідження їх взаємодії з хлоридами арендіазонію та 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами, рукопис статті.
6. **Смалиус В. В.** Диазореакции с непредельными соединениями XII. Взаимодействие *пара*-карбоксифенилсульфонил-1,3-бутадиена с хлоридами арендиазония, 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами и с тетрахлоркупратами(II) арендиазония / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – № 4. – С. 627–629.
Особистий внесок здобувача: проведено експериментальне дослідження, здійснено інтерпретацію одержаних результатів, написано рукопис статті.
7. Найдан В. М. Нові напрямки реакції Меєрвейна / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Юхимук, О. Ю. Фесак, С. В. Плоха, **В. В. Смалиус** // Вісник Черкаського університету. Серія Природничі науки. – 1997. – № 1. – С. 111–116.
Особистий внесок здобувача: аналіз літературних даних.
8. Найдан В. М. Взаємодія 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)бутадієну-1,3 з хлоридами арендіазонію / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Вісник Черкаського університету. Серія хімічна. – 2002. – № 30. – С. 50–53.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження взаємодії 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну з хлоридами арендіазонію. Кількісний елементний аналіз продуктів реакції.

9. Найдан В. М. Взаємодія ненасичених сполук з діазоамінобензолом / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, О. Ю. Фесак, **В. В. Смалиус** [та ін.] // Вісник Черкаського університету. Серія хімічна. – 2002. – № 30. – С. 54–58.

Особистий внесок здобувача: проведено частину експериментальних досліджень, систематизовано літературні дані.

10. Найдан В. М. Взаємодія ненасичених сполук з солями арилдіазонію в присутності нейтральних нуклеофілів / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус**, О. Ю. Фесак // Вісник Черкаського університету. Серія хімічна. – 2006. – № 87. – С. 3–12.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження взаємодії ненасичених сполук з солями арендіазонію в присутності нейтральних нуклеофілів.

11. Найдан В. М. Взаємодія акрилонітрилу, стиролу, бутадієну і ізопрену з тризаміщеними жирно-ароматичними триазенами / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус**, О. В. Найдан // Вісник Черкаського університету. Серія хімічна. – 2006. – № 87. – С. 13–19.

Особистий внесок здобувача: проведено експериментальне дослідження взаємодії бутадієну і ізопрену з тризаміщеними жирно-ароматичними триазенами, виділення продуктів реакції і їх ідентифікація.

12. Найдан В. М. Діазореакції з 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнами / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Вісник Черкаського університету. Серія хімічна. – 2006. – № 87. – С. 20–27.

Особистий внесок здобувача: синтез 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів та експериментальне дослідження їх взаємодії з хлоридами арендіазонію та 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами, обробка результатів. Аналіз спектральних даних.

13. Пат. 71048 України на винахід, МПК С 07 В 45/04, Спосіб одержання 1-арилсульфоніл-2-*R*-4-хлор-2-бутену / Найдан В. М., **Смалиус В. В.**; заявник і власник Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького. – № 2002075626 заявл. 09.07.2002; опубл. 15.11.2004, Бюл. № 11.

Особистий внесок здобувача: постановка завдання, планування і виконання синтезу 1-аренсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутену.

14. Пат. 81835 України на винахід, МПК С 07 В 45/00. Метод добування 1-(*n*-карбоксіфенілсульфоніл)-4-хлор-2-бутену / Найдан В. М., **Смалиус В. В.**; заявник і власник Черкаський національний університет ім. Богдана Хмельницького. – № а 200603080; заявл. 22.03.2006; опубл. 11.02.2008, Бюл. № 3.

Особистий внесок здобувача: постановка завдання, планування і виконання синтезу 1-(*n*-карбоксіфенілсульфоніл)-4-хлоро-2-бутену.

15. Найдан В. М. 1-Арилбутадієни-1,3 в реакції Меєрвейна / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус** // XVIII Українська конференція з органічної хімії, Дніпропетровськ, 6–9 жовтня. 1998 р. : тези допов. – 1998. – С. 33.

16. Найдан В. М. 1-Фенілсульфонілбутадієн-1,3 в реакції Меєрвейна / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус**, В. В. Водоп'ян // XIX Українська конференція з органічної хімії, Львів, 10–14 вересня. 2001 р. : тези допов. – 2001. – С. 510.
17. Найдан Владимир. Синтез 1-арилсульфонилбута-1,3-диенов и их взаимодействие с солями арендиазония / Владимир Найдан, Галина Найдан, **Виктор Смалиус** // Міжнародний симпозіум присвячений 100-річчю з дня народження академіка О. В. Кірсанова, Київ, 21–23 серпня. 2002. р : тези допов. – 2002. – С. 112.
18. Найдан В. М. Синтез 1-арилсульфонілбутадієнів-1,3 і їх взаємодія з солями арендіазонію / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус** // Українська конференція “Актуальні питання органічної та елементоорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі”, Ніжин, 24–26 вересня. 2002 р. : тези допов. – 2002. – С. 20.
19. Найдан В. М. Аніонарилсульфонування і арилсульфонування ненасичених сполук – продовження наукового напрямку професора Андрія Володимировича Домбровського в дослідженні реакцій ненасичених сполук з солями арендіазонію / [В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, О. Ю. Фесак, **В. В. Смалиус** та ін.] // Українська конференція “Домбровські хімічні читання 2003”, Черкаси, 26–28 травня. 2003 р. : тези допов. – 2003. – С. 15.
20. Найдан В. М. Взаємодія 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієну з 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Українська конференція “Домбровські хімічні читання 2003”, Черкаси, 26–28 травня. 2003 р. : – тези допов. – 2003. – С. 17.
21. Найдан В. М. Взаємодія 1,3-бутадієну і ізопрену з ароматичними і жирно-ароматичними триазенами в присутності оксиду сірки (IV) / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус** // Українська конференція “Домбровські хімічні читання 2003”, Черкаси, 26–28 травня. р. : тези допов. – 2003. – С. 18.
22. **Смалиус В. В.** Діазореакції з 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнами / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // Міжнародна конференція “Сучасні напрямки розвитку хімії”, Одеса, 19–23 квітня. 2004 р. : тези допов. – 2004. – С. 112.
23. Найдан В. М. Взаємодія ненасичених сполук з тризаміщеними жирно-ароматичними триазенами / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус** // XX Українська конференція з органічної хімії, Одеса, 20–24 вересня. 2004 р. : тези допов. – 2004. – С. 280.
24. Найдан В. М. Взаємодія ненасичених сполук з тризаміщеними жирно-ароматичними триазенами – продовження наукового напрямку професора Андрія Володимировича Домбровського в дослідженні діазореакцій з ненасиченими сполуками / [В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, О. Ю. Фесак, **В. В. Смалиус** та ін.] // Українська конференція “Домбровські хімічні читання 2005”, Чернівці, 21–23 вересня. 2005 р. : тези допов. – 2005. – С. 13.
25. **Смалиус В. В.** Діазореакції з 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнами / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // Українська конференція “Домбровські хімічні читання 2005”, Чернівці, 21–23 вересня. 2005 р. : тези допов. – 2005. – С. 30.

26. **Смалиус В. В.** Діазореакції з 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнами / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // Міжвузівська наукова конференція “Черкаські хімічні читання – 2006”, Черкаси, 25–26 вересня. 2006 р. : тези допов. – 2006. – С. 64.
27. Найдан В. М. Взаємодія ненасичених сполук з тризаміщеними жирно-ароматичними триазенами / [В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус** та ін.] // Міжвузівська наукова конференція “Черкаські хімічні читання – 2006”, Черкаси, 25–26 вересня. 2006 р. : тези допов. – 2006. – С. 65.
28. Найдан В. М. Діазореакції ненасичених сполук в присутності нейтральних нуклеофілів / [В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус** та ін.] // Міжвузівська наукова конференція “Черкаські хімічні читання – 2006”, Черкаси, 25–26 вересня. 2006 р. : тези допов. – 2006. – С. 66.
29. Найдан В. М. Діазореакції в присутності сполук, що містять атоми з неподіленими парами електронів / [В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, **В. В. Смалиус** та ін.] // III Всеукраїнська конференція “Домбровські хімічні читання 2007”, Тернопіль, 16–18 травня. 2007 р. : тези допов. – 2007. – С. 31.
30. **Смалиус В. В.** Діазореакції з 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнами / В. В. Смалиус, В. М. Найдан // III Всеукраїнська конференція “Домбровські хімічні читання 2007”, Тернопіль, 16–18 травня. 2007 р. : тези допов. – 2007. – С. 40.
31. Найдан В. М. Хлорарилсульфонування монохлорбутадієнів / В. М. Найдан, **В. В. Смалиус**, С. В. Бондарчук // III Всеукраїнська конференція “Домбровські хімічні читання 2007”, Тернопіль, 16–18 травня. 2007 р. : тези допов. – 2007. – С. 150.

АНОТАЦІЯ

Смалиус В. В. Синтез і властивості 4-заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 – органічна хімія. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2009.

Дисертація присвячена синтезу і дослідженню властивостей 4-заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів та 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів. Розроблені нові методи синтезу 4-функціонально заміщених 1-аренсульфоніл-2-бутенів, взаємодією спряжених дієнів з солями арендіазонію, ароматичними та жирно-ароматичними триазенами в присутності сульфур(IV) оксиду. Встановлено, що при взаємодії 4-функціоналізованих 1-аренсульфоніл-2-бутенів з вторинними амінами утворюються сульфоніловмісні третинні аміни, з калій гідроксидом – жирно-ароматичні спирти, а з натрій сульфідом – органічні сульфіди. Реакцією 1-аренсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з триетиламіном в розчині бензену або ацетону розроблено метод синтезу 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієнів, які при взаємодії з малеїновим ангідридом утворюють ангідриди 1-аренсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот.

Встановлено, що в умовах реакції хлорарилування 1-аренсульфоніл-1,3-бутадієни взаємодіють з хлоридами арендіазонію, тетрахлорокупратами(II) арендіазонію і 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами з утворенням продуктів приєднання ароматичних радикалів і атомів Хлору по найбільш віддаленому від аренсульфо-

нільної групи подвійному зв'язку. Показана можливість застосування 1-арен-3,3-диметил-1-триазенів як ефективних аніонарилсульфонілюючих реагентів для спряжених дієнів і хлорарилуючих реагентів для 1-аренсульфоніл-1,3-бутадиєнів.

Ключові слова: солі арендіазонію, тетрахлорокупрати(II) арендіазонію, 1-арен-3,3-диметил-1-триазени, 4-функціонально заміщені 1-аренсульфоніл-2-бутени, 1-аренсульфоніл-1,3-бутадиєни, аніонарилсульфонілювання, хлорарилування.

АННОТАЦІЯ

Смалиус В. В. Синтез и свойства 4-замещенных 1-аренсульфонил-2-бутенов и 1-аренсульфонил-1,3-бутадиенов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. Национальный университет "Львовская политехника", Львов, 2009.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию свойств 4-замещенных 1-аренсульфонил-2-бутенов и 1-аренсульфонил-1,3-бутадиенов. Установлено, что 1,3-бутадиен в присутствии сульфур(IV) оксида та купрум(II) хлорида взаимодействует с хлоридами арендиазония, с различными заместителями в *орто*-, *мета*- и *пара*-положении ароматического ядра с образованием продуктов 1,4-присоединения аренсульфонильных радикалов и атомов Хлора. Разработаны новые альтернативные методы синтеза 1-аренсульфонил-4-хлоро-2-бутенов и 1-аренсульфонил-2-метил-4-хлоро-2-бутенов взаимодействием 1,3-бутадиена и изопрена с ароматическими и жирно-ароматическими триазенами в присутствии сульфур(IV) оксида, натрий хлорида или хлоридной кислоты. Проведен синтез продуктов реакции анионарилсульфонилирования сопряженных диенов взаимодействием 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена и 1-хлоро-1,3-бутадиена с 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами в присутствии хлорид-, бромид-, тиоцианат-, О,О-диэтилдитиофосфат- и О-этилдитиокарбонатанионов.

Установлено, что при взаимодействии 4-функционализированных 1-аренсульфонил-2-бутенов с диэтиламином, морфолином и диэтаноломином образуются сульфонилодержащие третичные амины, с калий гидроксидом – жирно-ароматические спирты, а с натрий сульфидом – органические сульфиды. С использованием реакции дегидрохлорирования 1-аренсульфонил-4-хлоро-2-бутенов триэтиламином в растворе бензена или ацетона разработан метод синтеза 1-аренсульфонил-1,3-бутадиенов. Показано, что при сплавлении 1-аренсульфонил-1,3-бутадиенов с малеиновым ангидридом образуются ангидриды 1-аренсульфонил-1,4,5,6-тетрагидрофталевых кислот.

Установлено, что в условиях реакции хлорарилрования 1-аренсульфонил-1,3-бутадиены взаимодействуют с хлоридами арендиазония, тетрахлорокупратами(II) арендиазония, 1-арен-3,3-диметил-1-триазенами с выделением азота и образованием продуктов присоединения ароматических радикалов и атомов Хлора по наиболее удаленной от аренсульфонильной группы двойной связи. Показана возможность использования 1-арен-3,3-диметил-1-триазенов как эффективных анионарилсульфонилирующих реагентов для сопряженных диенов и хлорариллирующих реагентов для 1-аренсульфонил-1,3-бутадиенов.

Ключевые слова: соли арендиазония, тетрахлорокупраты(II) арендиазония, 1-арен-3,3-диметил-1-триазены, 4-функционально замещенные 1-аренсульфонил-2-бутены, 1-аренсульфонил-1,3-бутадиены, анионарилсульфонилирование, хлорарилирование.

SUMMARY

Smalius V. V. Synthesis and properties of 4-replaced 1-arenesulfonyl-2-butenes and 1-arenesulfonyl-1,3-butadienes. – Manuscript.

Dissertation for a candidate's degree in chemical sciences by the speciality 02.00.03 – Organic Chemistry. – Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2009.

The dissertation is devoted to synthesis and exploring of properties of 4-replaced 1-arenesulfonyl-2-butenes and 1-arenesulfonyl-1,3-butadienes. Development of new methods of synthesis of 4-functionally replaced 1-arenesulfonyl-2-butenes by the way of interaction between adjoint dienes and arenediazonium salts, aromatic and aliphoaromatic triazenes in the presence of sulfur(IV) oxide. It was ascertained that the interaction of 4-functionalized 1-arenesulfonyl-2-butenes with secondary amines leads to creation of sulfonyl-containing tertiary amines, with hydrated potassium – to aliphoaromatic spirits, with sodium sulfide – to organic sulphides. By the reaction between 1-arenesulfonyl-4-chloro-2-butenes and triethylamine in solution of benzene or acetone it was developed the method of synthesis of 1-arenesulfonyl-1,3-butadienes which interaction with maleic anhydride creates anhydrides of 1-arenesulfonyl-1,4,5,6-tetrahydrophthalic acids.

It is was found out that in the reaction of chloroarylation, 1-arenesulfonyl-1,3-butadienes interact with arenediazonium chlorides, arenediazonium tetrachlorocuprates(II) and 1-arene-3,3-dymethyl-1-triazenes, making up products of adjunction of aromatic radicals and chlorine atoms according to the double bond, the most distant from arenesulfonyl group. It is shown the opportunity to apply 1-arene-3,3-dymethyl-1-triazenes as efficient anionarylsulfonylation reagents for adjoint dienes and chloroarylation reagents for 1-arenesulfonyl-1,3-butadienes.

Keywords: arenediazonium salts, arenediazonium tetrachlorocuprates(II), 1-arene-3,3-dymethyl-1-triazenes, 4-functionally replaced 1-arenesulfonyl-2-butenes, 1-arenesulfonyl-1,3-butadienes, anionarylsulfonylation, chloroarylation.