

1,2,4-триазоло[3, 4-с]1,2,4-триазин и 5Н-2-трет-бутил-1-оксо-6-фенил-1,2,4-триазол[4',3':2,3]1,2,4-триазоло[5,4-с]1,2,4-триазин получают при ацилировании хлористым бензоилом триазолотриазина.

SUMMARY

Acylation benzoylchlorides of 5H-7-hydrazino-1-oxo-1,2,4-triazolo[3,4-c]1,2,4-triazine results to 3-benzoylhydrazido derivatives, which under an operation $POCl_3$, is subjected cyclizations with formation 5H-2-R-1-oxo-6-phenyl-1,2,4-triazolo[4',3':2,3]1,2,4-triazolo[5,4-c]1,2,4-triazine. By interaction 4,5-dihydro-4-(N,N-dimethylcarbamoyl)-5-oxo-3-thioxo-6-R-1,2,4-triazine with an cyanoacetic ether are obtained appropriate 8-dimethylamino-1,6-dioxo-2-phenyl-7-etoxicarbonyl-1,3-thiazino[2,3-c]1,2,4-triazin.

ЛІТЕРАТУРА

1. Миронович Л.М., Промоненков В.К. 1,2,4-Триазины. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. орган. химия. – 1990. – Т.22. – 263 с.
2. The Chemistry of Heterocyclic compounds. Chemistry of 1,2,3-triazines and 1,2,4-triazines, tetrazines and pentazines. // H. Neunhoeffer, P. Wiley. New York, Chichester Brisbane, Toronto. – 1978. – V.33. – P.1072-1136.
3. Миронович Л.М., Промоненков В.К. Взаимодействие N,N-диметилкарбамоилбромида с 1,2,4-триазинами // Химия гетероцикл. соед. – 1989. – №7. С. 969-971.
4. Миронович Л.М. Синтез 3-гидразино-6-трет-бутил-1,2,4-триазоло-[3,4-с]-1,2,4-триазин-5-она // Химия гетероцикл. соед. – 1994. – № 9. – С.1258-1260.

Поступило до Редакції 24.10.2002 р.

П.М. Горбовий, В.С. Барановський, Я.Б. Джур*, Б.Д. Грищук

*** Тернопільський державний технічний університет ім. В. Пулюя**

УДК 547.53:311.37

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ ДІАКРИЛАТУ ТЕТРАМЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Авторами роботи [1] було вивчено реакцію ароматичних солей діазонію з естерами акрилової та метакрилової кислот, яка проходить як в присутності так і у відсутності каталізатора – солей купруму, з утворенням 1-тіоціанато-1-алкоксикарбоніл-2-арилетанів. Виходи цільових продуктів в каталітичних та некаталітичних умовах відповідно становлять 50-70 і 18-34%. Одним з побічних продуктів даної реакції є ізотіоціанатобензол. Детальний кількісний та якісний аналіз побічних продуктів реакції тіоціанатоарилування акрилатів не проводився.

В роботі [2] було проведено дослідження реакції тетрафлуороборатів арендіазонію з акрилонітрилом в присутності солей N,N-діетилдитіокарбаматної кислоти методом високоефективної рідинної хроматографії. В результаті проведених досліджень показано, що поряд з реакцією N,N-діетилдитіокарбаматоарилування акрилонітрилу проходить арилування акрилонітрилу, в результаті якого утворюються E- і Z-ізомери нітрилів фенілкоричної кислоти.

Аналізуючи роботи [3-11] по дослідженню реакцій тетрафлуороборатів арендіазонію з ненасиченими сполуками у присутності тіоціанат-аніону можна стверджувати, що у всіх випадках утворюються продукти приєднання арильного радикалу та тіоціанатної групи за місцем розриву кратного зв'язку. Основу побічних продуктів становить суміш тіоціанато- та ізотіоціанатоаренів зі значною перевагою останніх. В жодній з вищезгаданих робіт не зафіксовано утворення продуктів реакції арилування ненасичених сполук.

Цікаві дослідження були опубліковані у роботах [12-20] в яких в реакцію тіоціанатоарилування було введено біненасичені сполуки: діалілоксид, діалілсульфід, N-алілакриламід, N,N-метилєнбісакриламід, діакрилати тетраметилєн-, дієтилен- та дипропіленгліколів, діалілові естери

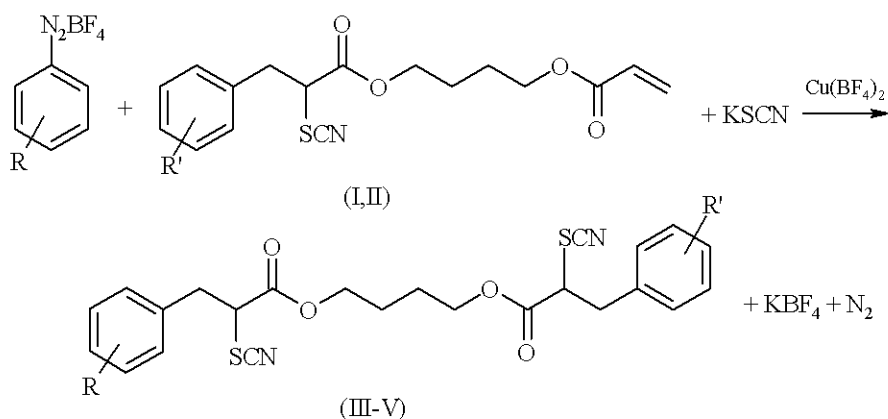
фталевої та ізофталевої кислот та діаліловий етер 1,1,1-триметилпропану. У всіх випадках виходи цільових продуктів залежали від природи електроноакцепторних замісників, зв'язаних з ненасиченим фрагментом. Показано, що в усіх випадках, введення в реакційне середовище двократного і більше надлишків солі діазонію, роданіду та каталізатора – солей купруму не дозволяє отримати продукти тіоціанатоарилування за двома кратними зв'язками – біадукти. У випадку нееквівалентності ненасичених реакційних центрів, як це характерно для N-алілакриламідів, вищевказану регіоселективність можна пояснити значно вищим ступенем активації акриламідного фрагменту в порівнянні з алільним. Для симетричних біненасичених сполук слід розглядати інші чинники, що зумовлюють утворення моноадуктів.

В роботі [21] на основі квантово-хімічних розрахунків показано відсутність перешкод для вступу в реакцію тіоціанатоарилування другого кратного зв'язку: незважаючи на те, що введення арильного радикалу і аніону по одному зв'язку дещо інактивує інший, але даний вплив є незначним, і послаблюється по мірі віддалення даних реакційних центрів. Порівняння діалілоксиду та діакрилату тетраметиленгліколю щодо можливості утворення бітіоціанатоарильованих похідних вказує на вищу активність останнього, зумовлену перш за все більш суттєвим електроноакцепторним впливом на подвійний зв'язок карбонільної групи та практично повною відсутністю стеричних ефектів при переході від моноадукту до адукту біприєднання. Поряд з цим, більш імовірним є перехід від біненасиченої сполуки до біадукту тіоціанатоарилування через проміжну стадію моноадукту, оскільки сумарний енергетичний ефект реалізації маршруту реакції через дану проміжну стадію є вищим, ніж у випадку утворення гіпотетичного жирноароматичного бірадикалу, який стабілізується за рахунок приєднання двох тіоціанатних груп в бітіоціанатоарильований адукт. Саме даний висновок був взятий нами за основу при синтезі біадуктів тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю.

У літературі [22] є приклади повторного введення в реакцію хлорарилування продуктів перетворення – 1-арилбутадієнів-1,3. Особливий інтерес представляє, каталізована хлоридами купруму, реакція хлоридів арендіазонію зі супр'яженими арилбутадієнами. У цьому випадку відбувається арилування – заміщення кінцевого атома гідрогену в аліфатичному ланцюзі на арильний радикал діазосполуки з утворенням 1,4-діарилбутадієнів-1,3. Взаємодія 1-арилбутадієнів з хлоридами 4,4'-дифеніл-бідіазоніїв проходить по одній діазогрупі з утворенням продукту арилування, друга діазогрупа реагує за схемою реакції Зандмейєра з утворенням 1-арил-4-(п-хлордифеніл)бутадієнів-1,3 [23].

Метою даної роботи є кількісний аналіз та ідентифікація речовин – моноадуктів і біадуктів тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю, і встановлення маршруту проходження реакції ароматичних солей діазонію з біненасиченими сполуками в присутності тіоціанат-аніону.

Бітіоціанатоарильовані похідні діакрилату тетраметиленгліколю нами одержано з відповідних моноадуктів, які синтезовані та виділені за методикою [17], шляхом введення їх у взаємодію з тетрафлуороборатами арендіазоніїв в присутності родан-групи. Тіоціанатоарилування моноадуктів – 1-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутанів (I,II) – проходить у водно-ацетоновому середовищі (1:3) при 10-15°C і каталізується солями купруму.



Отримані з виходами 36-44% адукти (III-V) – білі кристалічні речовини з невисокими температурами топлення, добре кристалізуються з метанолу або етанолу. Виходи, константи, дані елементного аналізу та ЯМР¹H спектрів синтезованих 1,4-біс(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)бутанів представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики та дані ЯМР¹H спектрів 1,4-біс(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)бутанів (III-V)

№	Вихід %	f _{пл} , °C*	Знайдено, %		Формула	Обчислено, %		ЯМР ¹ H спектр
			N	S		N	S	
III	44	74	5.90	13.44	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₄ S ₂	5.98	13.68	7.36-7.27 м (10H, 2Ph); 4.50 т (J _{AB} 14 Гц) [2H, 2CH]; 4.11 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.35 д.д. (J _{AX} 8 Гц), 3.13 д.д. (J _{BX} 7 Гц) [4H, 2CH ₂ Ph]; 1,53-1,61 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]
IV	36	78	5.66	13.16	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₄ S ₂	5.80	13.29	7.36-7.26 м (5H, Ph); 7.17-7.11 м (4H, C ₆ H ₄); 4.49 т, 4.45 т [2H, 2CH]; 4.10 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.37-3.24 м, 3.16-3.04 м [4H, (CH ₂ -C ₆ H ₄ , CH ₂ Ph)]; 2.27 с [3H, п-CH ₃ -C ₆ H ₄]; 1.52-1.60 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]
V	38	72	5.52	12.76	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂	5.64	12.91	7.19-7.12 м (8H, 2C ₆ H ₄); 4.50 т (J _{AB} 14 Гц) [1H, CH]; 4.10 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.35 д.д. (J _{AX} 8 Гц), 3.14 д.д. (J _{BX} 7 Гц) [4H, 2(-CH ₂ -C ₆ H ₄)]; 2.27 с [6H, 2(п-CH ₃ -C ₆ H ₄)]; 1.52-1.61 м [4H, -CH ₂ -CH ₂ -]

* Речовини перекристалізовано з етанолу

Будова адуктів (III-V) узгоджується з даними ІЧ та ЯМР¹H спектроскопії. ІЧ спектри вказаних сполук містять смуги поглинання карбонільної (1716-1724 см⁻¹) та тіоціанатної груп (2152-2160 см⁻¹), спектри ЯМР¹H характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер 7.36-7.11 м. д. (мультиплет), асиметричні протони СН-груп, зв'язаних з тіоціанатними групами разом з протонами СН₂-груп, зв'язаних з ароматичними фрагментами, утворюють АВХ-системи і характеризуються триплетами 4.50-4.45 м. д. У випадку неоднакових ароматичних замісників (сполука (IV)) у спектрі спостерігається розщеплення сигналів даних асиметричних протонів на два триплети (4.49 і 4.45 м. д.).

На прикладі сполуки (IV), яку одержано зустрічним синтезом з двох різних моноадуктів (I і II), остаточно підтверджено послідовний характер тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю.

З метою встановлення впливу співвідношення кількості вихідних речовин та характеру розчинника на перебіг взаємодії тетрафлуороборату фенілдіазонію з діакрилатом тетраметиленгліколю в присутності тіоціанату калію нами проведено синтез та виділення продуктів реакції за однакових умов, як це показано в таблиці 2.

Таблиця 2

Характеристика умов проведення реакції

	1	2	3	4
Співвідношення сіль діазонію : діакрилат : роданід	1.1:1:1.1	1.1:1:1.1	2.2:1:2.2	2.2:1:2.2
Співвідношення вода : ацетон	1:2	1:3	1:3	1:3
Наявність каталізатора	+	+	+	-

Одержані продукти реакції проаналізовано методом ІЧ спектроскопії, який показав наявність в їх складі карбоксильної (1712-1720 cm^{-1}), тіоціанатної (2156-2164 cm^{-1}), ізотіоціанатної (2044-2052 cm^{-1}) та вільної (1636-1644 cm^{-1} та 808-812 cm^{-1}) груп.

Здійснити розділення даних сумішей продуктів вакуумною дистиляцією виявилось неможливим через їх полімеризацію та поступову деструкцію при нагріванні, а методом колоночної хроматографії вдалося кількісно зафіксувати лише два складники – моноаддукт тіоціанатоарилування - 1-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутан та ізотіоціанатобензол. Тому для аналізу вказаних сумішей було використано високоефективну рідинну хроматографію.

Спочатку були зняті УФ спектри сумішей та чистих зразків моно- та біадукту, характеристику яких подано в таблиці 3.

Таблиця 3

УФ-спектри сумішей та індивідуальних 1-(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутану (I) та 1,4-біс(2-тіоціанато-3-арилпропіонілокси)бутану (III)

	Моно-аддукт (I)	Біаддукт (III)	1	2	3	4
Максимуми поглинання, нм	252.3	247.8	252.4	252.1	252.4	248.2
	258.6	252.6	264.7	258.6	265.2	252.1
	264.6	258.4		264.4	276.0	258.4
		264.4				

За даними УФ спектрів визначено довжини хвиль, при яких проводилося хроматографічне детектування – 240, 252, 258, 264 і 276 нм.

Результати хроматографічного аналізу продуктів тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю (1-4) представлені на рис. 1-4. Як видно з даних хроматограм вказані суміші містять по 8 речовин, з яких нами ідентифіковано:

- 1 – тіоціанатобензол;
- 2 – діакрилат тетраметиленгліколю;
- 3 – цис-азобензол;
- 4 – 2-тіоціанато-3-фенілпропіонілокси-4-акрилоїлоксибутан (I);
- 5 – дифеніл;
- 6 - 1,4-біс(2-тіоціанато-3-фенілпропіонілокси)бутан (III);
- 7 – ізотіоціанатобензол.

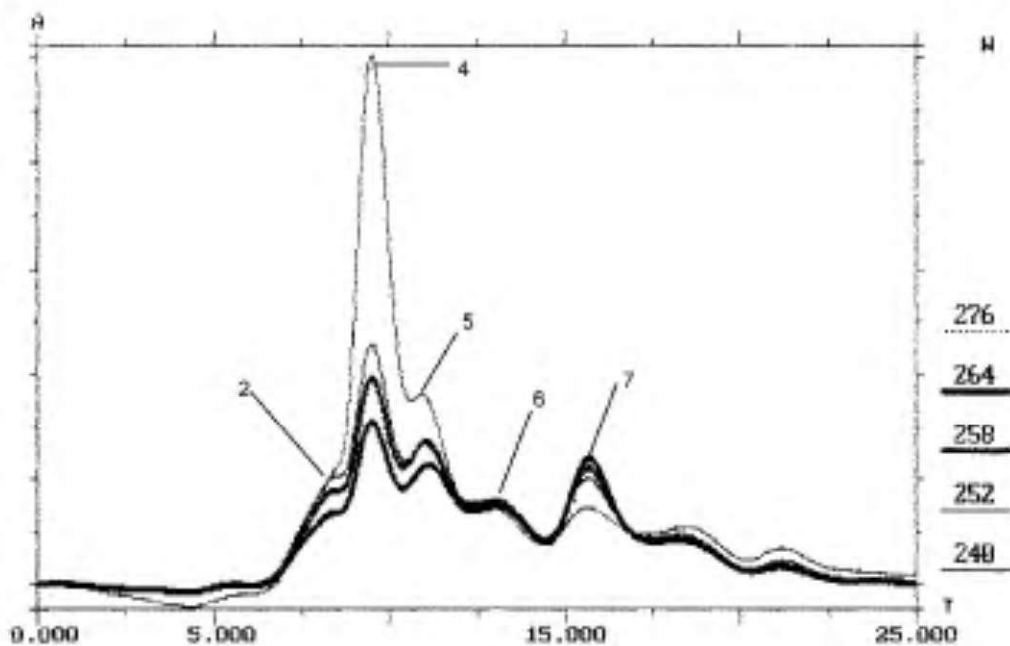


Рис.1. Хроматограма продукту реакції 1 (колонка Separon SGX RPS C₁₈-super, елюент ацетонітрил – вода – ізопропанол 66:22:12)

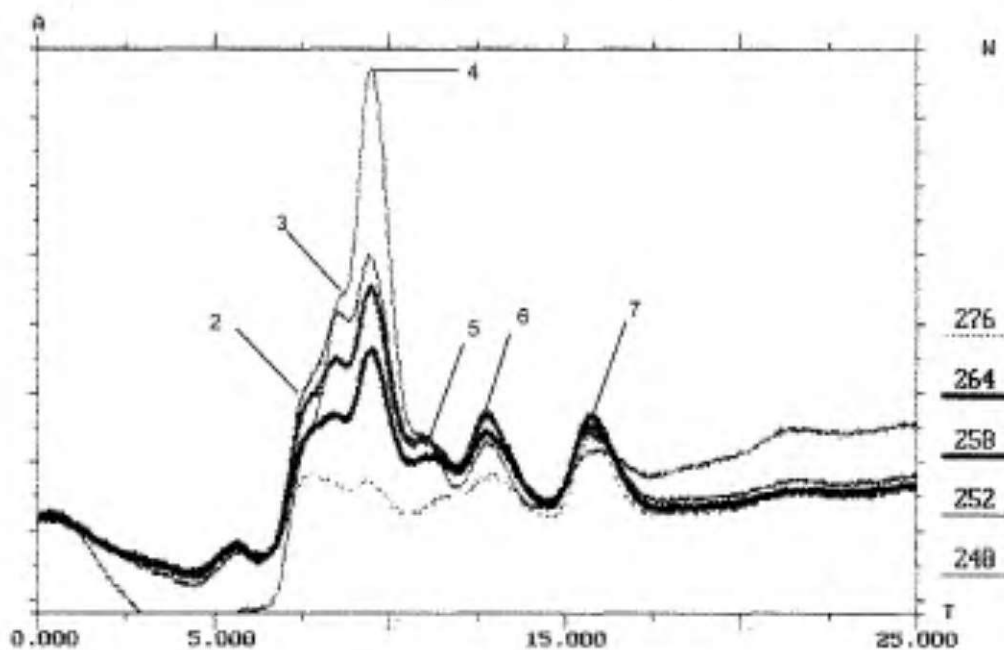


Рис.2. Хроматограма продукту реакції 2 (колонка Separon SGX RPS C₁₈-super, елюент ацетонітрил – вода – ізопропанол 66:22:12)

Аналіз вказаних хроматограм дозволяє стверджувати, що збільшення кількості ацетону у реакційному середовищі приводить до зменшення кількості дифенілу, а також до появи цис-азобензолу, який у першому продукті не виявлений. На хроматограмах продуктів 1 і 2 ідентифіковано також продукти тіоціанатоарилювання тетраметилендіакрилату за одним і двома кратними зв'язками (піки 4 та 6) та ізоціанатобензол (пік 7). Виходячи з величин даних піків можна стверджувати, що тіоціанатоарилювання діакрилату тетраметиленгліколю проходить в основному за одним кратним зв'язком.

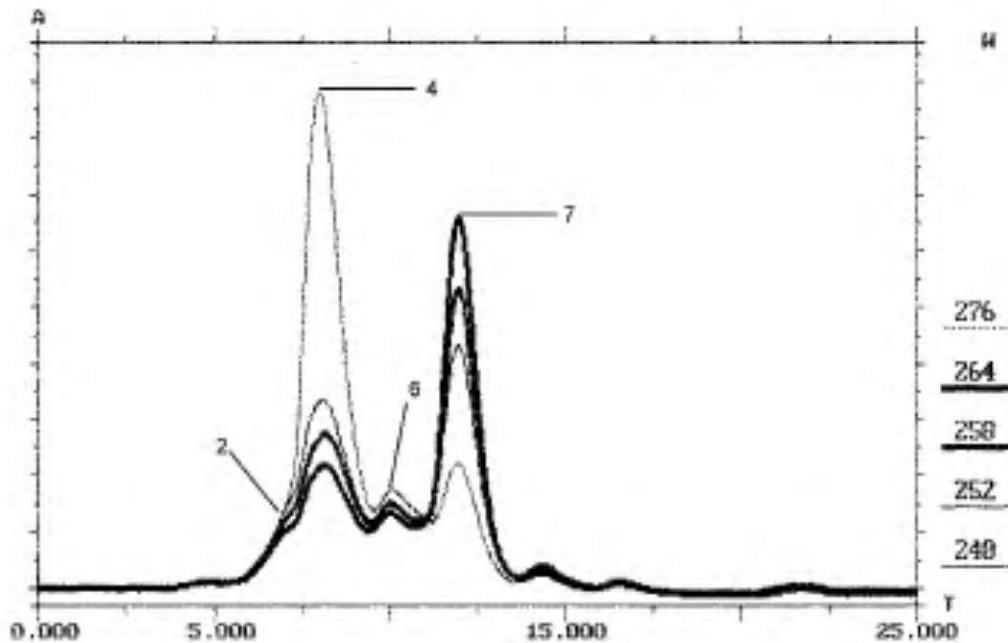


Рис.3. Хроматограма продукту реакції 3 (колонка Nucleosil C₁₈, елюент ацетонітрил – вода – ізопропанол 66:22:12)

Значний інтерес представляло дослідження впливу співвідношення кількостей тетрафлуороборату фенілдіазонію та роданіду калію на вихід продукту реакції тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю за двома кратними зв'язками. Як видно з хроматограми суміші продуктів 3 (рис. 3), збільшення даного співвідношення зумовлює зростання кількості ізоціанатобензолу, а також відсутність цис-азобензолу та дифенілу.

В роботі [1] було показано можливість некаталізованої взаємодії тетрафлуороборатів арилдіазонію з естерами акрилової та метакрилової кислот в присутності тіоціанат-аніонів, тому практичний інтерес становило дослідження тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю в некаталітичних умовах.

На рис. 4 представлено хроматограму одержаного продукту реакції, аналіз якої вказує на наявність у суміші, крім вище ідентифікованих речовин, тіоціанатобензолу, при відсутності ізоціанатобензолу. Некаталітичне проведення реакції сприяє збільшенню кількостей цис-азобензолу (пік 3) та дифенілу (пік 5).

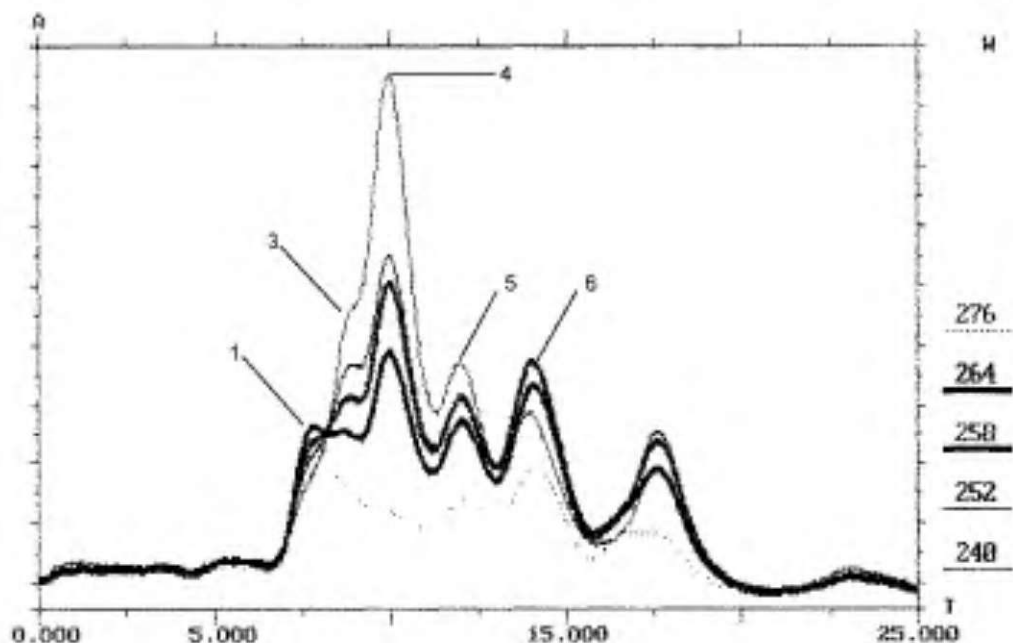


Рис.4. Хроматограма продукту реакції 4 (колонка Separon SGX RPS C₁₈-super, елюент ацетонітрил – вода – ізопропанол 66:22:12)

Отже на основі проведених досліджень впливає наступний висновок: для одержання максимальної кількості біадуکتу тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю слід провести реакцію з максимальним виходом продукту за одним кратним зв'язком, виділити продукт і повторно ввести його в реакцію.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (I,II) записані у тонкій плівці, а адуктів (III-V) - у вазеліновому маслі на спектрофотометрі Specord M80. Спектри ЯМР¹H зняті в ДМСО-d₆ на приладі Varian VXR-300, робоча частота 300 МГц, внутрішній стандарт – ГМДС. УФ спектри знімали на приладі Specord M40 в області 220-340 нм в ацетонітрилі.

Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТПХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент: гексан – хлороформ 3:1).

Хроматографічний аналіз проводили на рідинному хроматографі "Міліхром-4" з ультрафіолетовим детектором, на колонках Nucleosil C₁₈ та Separon SGX RPS C₁₈-super, елюент ацетонітрил – вода – ізопропанол 66:22:12. Детекцію проводили при 5 довжинах хвиль – 248, 252, 258, 264 та 276 нм. Час вимірювання 0.2 с, тривалість хроматограми 40 хв, об'єми: буфер 1 – 10 мкл, проба – 5 (8) мкл, буфер 2 – 10 мкл. Витрата елюенту – 30 мкл/хв.

1-(2-Тіоціанато-3-фенілпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутан (I) та 1-(2-тіоціанато-3-п-толілпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутан (II) одержували за методикою [17].

1,4-Біс(2-тіоціанато-3-фенілпропіонілокси)бутан (III)

До 0.03 моль 1-(2-тіоціанато-3-фенілпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутану (I), 0.003 моль тетрафлуороборату купруму (II) і 0.045 моль роданіду калію в 150 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали на протязі 60 хв. 0.045 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Виділення азоту активно відбувалось при +10÷+15⁰С протягом 60 хв. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 100 мл діетилового етеру, екстракт промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки ефіру залишок хроматографували на колоні з Al₂O₃ (елюент – гексан : хлороформ 3:1). Одержали 6.1 г (44%) в'язкого масла, яке при стоянні викристалізувалось. Після його двократної перекристалізації з етанолу отримано 4.3 г сполуки (III) з T_м⁰=74-75⁰С.

ІЧ спектр (ν , cm^{-1}): 2156 (SCN); 1724 (C=O). ЯМР¹H спектр (δ , м.д.): 7.36-7.27 м (10H, 2C₆H₅); 4.50 т (J_{AB} 14 Гц) (2H, 2CH(SCN)); 4.11 т (4H, 2(-OCH₂)); 3.35 д.д. (J_{AX} 8 Гц), 3.13 д.д. (J_{BX} 7 Гц) (4H, 2CH₂C₆H₅); 1.53-1.61 м (4H, -CH₂-CH₂-). Знайдено, %: N 5.90, S 13.44. C₂₄H₂₄N₂O₄S₂. Обчислено, %: N 5.98, S 13.68.

Таким же способом одержано сполуки IV і V.

Одержання зразків для ВЕРХ дослідження

До 5 г (0.025 моль) діакрилату тетраметиленгліколю, 0.96 г (0.0028 моль) тетрафлуороборату купруму (III) і 2.11 г (0.028 моль) роданіду калію в 225 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали протягом 40 хв. 5.33 г (0.028 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Виділення азоту проходило при +5÷+7°C протягом 3 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш доводили до +20°C, екстрагували 200 мл діетилового етеру, екстракт чотирикратно промивали 100 мл дистильованої води і сушили сульфатом магнію.

Аналогічно одержали зразок 2, використовуючи водно-ацетонове (1:3) середовище.

Для синтезу зразку 3 брали 5 г (0.025 моль) діакрилату тетраметиленгліколю, 1.92 г (0.0056 моль) тетрафлуороборату купруму (III) та 4.22 г (0.056 моль) роданіду калію і додавали протягом 80 хв. 10.65 г (0.056 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Зразок 4 одержували аналогічно, але без використання солі купруму.

РЕЗЮМЕ

Методом ВЕРХ досліджено реакцію тїоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю. Виділено та ідентифіковано основні та побічні продукти реакції, показано вплив розчинника, співвідношення реагентів та наявності каталізатора на перебіг процесу. Встановлено, що для одержання максимальної кількості біадукту тїоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю слід одержати максимальну кількість моноадукту і повторно ввести його в реакцію.

РЕЗЮМЕ

Методом ВЭЖХ исследована реакция тїоціанатоарилування діакрилата тетраметиленгліколя. Выделены и идентифицированы основные и побочные продукты реакции, установлено влияние растворителя, соотношения реагентов и наличия катализатора на прохождение процесса. Установлено, что для получения максимального количества биаддукта тїоціанатоарилування діакрилата тетраметиленгліколя следует получить максимальное количество моноаддукта и повторно ввести его в реакцию.

SUMMARY

The thiocyanatoarylation of tetramethylenediacrylate is studied by HPLC method. The basic and by-products of reaction are allocated and identified and the influencing a solvent, relationship of reactants and presence of catalyst on passing of process is established. Is established, that for obtaining of maximum quantity of biadduct of tetramethylenediacrylate thiocyanatoarylaion, it is necessary to receive epy maximum quantity of monoadduct and to reenter it in reaction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилування ефіров акрилової і метакрилової кислот // Журн. общ. химии. – 1989. – Т. 59. – Вып. 5. – С. 1969-1972.
2. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Реакция тетрафтороборатов арилдиазония с акрилонитрилом в присутствии солей N,N- диэтилдитиокарбаминовой кислоты // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. 61. – №5. – С. 61-64.
3. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с акриламидом в присутствии тїоціанатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – Вып.10. – С. 2335-2341.
4. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилування α,β,β -трифторстирола // Журн. орг. химии. – 1997. – Т. 33. – Вып. 7. – С. 1068-1071.
5. Обушак Н.Д. Тиоцианатоарилування этилового эфıra фумаровой кислоты // Журн. орг. химии. – 1998. – Т. 34. – Вып. 10. – С. 1576,1577.
6. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я., Бруш Д.М. Тиоцианато- и хлорарилування хлористого и бромистого аллилов // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – Вып. 7. – С. 1655-1658.
7. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Карпак В.В., Роговик М.П. Тиоцианатоарилування аллильных соединений. // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63. – Вып. 8. – С. 1823-1827.

8. Грищук Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Загричук Г.Я., Каспрук Б.И. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с винилбутиловым эфиром в присутствии хлоридов, бромидов, роданидов щелочных металлов и аммония. //Ж. общ. химии. – 1996. – Т. 66. – Вып. 4. – С. 639-642.
9. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М., Барановский В.С. Реакции тетрафтороборатов арендиазония с иодистым аллилом в присутствии роданида // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69. – Вып. 6. – С. 995-998.
10. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с аллилглицидиловым эфиром в присутствии роданид-иона // Журн. общ. химии. – 1999. – Т. 69. – Вып. 6. – С. 999-1001.
11. Горбовой П.М., Загричук Г.Я., Барановский В.С., Недоля Н.А., Грищук Б.Д. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с винилоксиэтиловым эфиром глицидола в присутствии тиоцианато-группы // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70. – Вып. 11. – С. 1872-1875.
12. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70. – Вып. 5. – С. 809-814.
13. Грищук Б.Д., Климяк С.И., Кравченко М.П., Горбовой П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тиоцианато-1-арил-3-алілокси(тіо)-пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. – 1999. – Вип. 3. – С. 3-7.
14. Загричук Г.Я., Барановський В.С. Дослідження реакції аніонарилювання діалілоксиду і діалілсульфіду. // Тези доп. XVIII Української конференції з органічної хімії. Дніпропетровськ. – 1998. – С. 361.
15. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдиазоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид аниона // Журн. общ. химии – 1999. – Т. 69. – Вып. 2. – С. 283-285.
16. Грищук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М., Дроздова Е.Л. Синтез моно- і бітіоціанатоарильованих похідних діакрилатів гліколів реакцією аніонарилювання // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2001.– Вип. 5. – С. 3-9.
17. Горбовой П.М., Барановский В.С., Ковальский Я.П. Грищук Б.Д. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с 1,4-бис(акрилоилокси)бутаном в присутствии роданид-аниона // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 8. – С. 1311-1314.
18. Грищук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ковальский Я.П., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование диакрилата диэтиленгликоля // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72. – Вып. 9. – С. 1497-1500.
19. Грищук Б.Д., Власик Л.И., Барановский В.С., Блиндер А.В., Горбовой П.М. Синтез и антимикробная активность [3-арил-2-тиоцианато-пропиониламино)метил]-2-акриламидов и N,N-метилен-бис(2-тиоцианато-3-арилпропионамидов) // Хим.-фарм. журнал. – 2002. – Т. 36. – Вып. 2. – С. 29-31.
20. Горбовой П.М., Барановский В.С., Грищук Б.Д., Блиндер А.В., Власик Л.И. Синтез и антимикробные свойства моноаддуктов тиоцианатоарилрования диаллиловых эфиров фталевой и изофталевой кислот // Хим.-фарм. журнал. – 2002. – Т. 36. – Вып. 3. – С. 128-130.
21. Горбовий П.М., Барановський В.С., Грищук Б.Д. Квантовохімічне дослідження реакції тиоціанатоарилування діалілоксиду та тетраметилендіакрилату // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2000. – Вип. 4. – С. 15-18.
22. Домбровский А.В., Ганущак Н.И. Синтез некоторых 1,4-диарилбутадиенов прямым арированием α-арилбутадиенов хлоридами арилдиазония // Ж. орг. химии. – 1961. – Т. 31. – Вып. 6. – С. 1896-1901.
23. Ганущак М.І., Венгржановський В.А., Думанський А.М., Домбровський А.В. Про взаємодію хлориду дифеніл-п,п'-бисдіазонію з 1-арилбутадієнами-1,3 // Доп. АН УРСР. – 1969. – С. 517-519.

Поступило до Редакції 4.10.2002 р.