

тиоцианато-2-фенилэтокси)этоксиметил]оксиран (I), который представляет интерес как рабочая основа для создания новых антимикробных препаратов. Введение в ароматическое ядро соединений (I-IV) вместо атома водорода других групп приводит к ослаблению антимикробных свойств.

## SUMMARY

By reaction of anionarylation for the first time are synthesised 2-[2-(1-thiocyanato-2-arylethoxy)ethoxymethyl]oxyranes. The synthesised compounds have the expressed antimicrobial activity concerning golden staphylococcus's, aerobic bacillus, intestinal rods and pseudomonades. Most strong antimicrobial properties owns 2-[2-(1-thiocyanato-2-phenylethoxy)ethoxymethyl]oxyrane (I), that is of interest as a working basis for making new germicides. The introduction in an aromatic core of bonds (I-IV) instead of atom of Hydrogenium of other groups results in weakening antimicrobial properties.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовий П.М., Некаталізована взаємодія солей діазонію з алкенами в присутності зовнішніх нуклеофілів. //Тез. доп. XVI Укр. конф. з орг. хімії. Пленарна доповідь. Дніпропетровськ. - 1998. - С.22.
2. Грищук Б.Д., Власик Л.І., Бліндер О.В., Горбовий П.М., Кудрик Є.Я. Синтез нових антимікробних препаратів на основі реакції аніонарилювання. //Тез. доп. XVI Укр. конф. з орг. хімії. Дніпропетровськ. - 1998. - С. 421.
3. Грищук Б.Д., Горбовий П.М. Синтез фізіологічно-активних речовин на основі реакції аніонарилювання та дослідження їх антимікробних властивостей. //Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1997.- Вип. 1(6). - С. 3-18.
4. Грищук Б.Д., Загречук Г.Я. Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендиазония с аллилглицидиловым эфиром в присутствии роданид-аниона. //Ж. общ. химии. - 1999.- Т. 69.- Вып. 6. - С. 999-1001.
5. Недоля Н.А., Кудякова Р.Н.,Трофимов Б.А. Присоединение четыреххлористого углерода к винилоксиэтиловому эфиру глицидола. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. Вып. 6. С. 1153-1155.

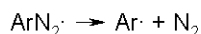
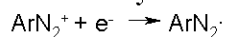
*П.М. Горбовий, В.С. Барановський, Б.Д. Грищук*

УДК 547.232+539.2

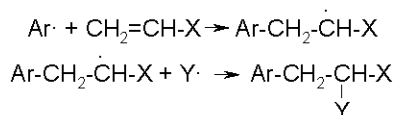
## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ТІОЦІАНАТОАРИЛЮВАННЯ ДІАЛІЛОКСИДУ ТА ТЕТРАМЕТИЛЕНДІАКРИЛАТУ

В роботах [1,2] в реакції тіоціанатоарилювання досліджено біненасичені сполуки з двома різними або однаковими подвійними зв'язками. Так, тіоціанатоарилювання N-алілакриламід, обмежується лише подвійним зв'язком вінільного фрагменту, зв'язаного з карбонільною групою, а, поряд з цим, діалілоксид та діалілсульфід утворюють виключно моноарильовані похідні, не зважаючи на еквівалентність реакційних центрів. Введення в реакційне середовище двократного надлишку солі діазонію, аніоноідного реагенту та каталізатора не призводить до зміни регіо- та стереонаправленості досліджуваних реакцій.

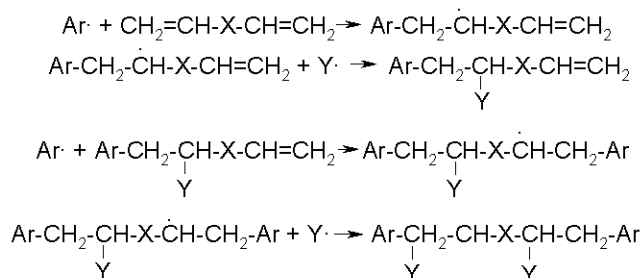
З метою з'ясування можливості тіоціанатоарилювання біненасичених сполук за двома подвійними зв'язками нами проведено квантово-хімічні розрахунки параметрів молекул діалілоксиду (3-алілоксипропену) та тетраметилендіакрилату (4-акрилоїлоксибутилового естеру акрилової кислоти), можливих продуктів їх тіоціанатоарилювання та проміжних частинок, що генеруються в процесі взаємодії. Відомо, що на початковому етапі реакції катіон арендиазонію зазнає відновлення до діазорадикалу, який стабілізується за рахунок елімінування молекули азоту:



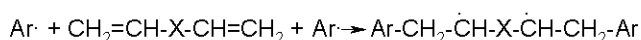
Утворений арильний радикал атакує ненасичений субстрат з утворенням аралкільного радикалу. У випадку мононенасиченої сполуки єдино можливим варіантом завершення взаємодії є приєднання да даного аралкільного радикалу нуклеофільної частинки (Y) [3]:



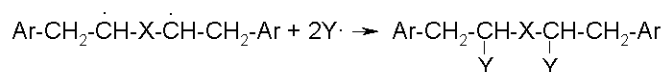
Введення у реакцію біненасиченої сполуки розширює схему можливих перетворень:



Разом з цим теоретично можливою є атака арильним радикалом двох реакційних центрів, що супроводжується утворенням бірадикалу:



який зазнає перетворення у продукт аніонарилювання за схемою:



Дані квантово-хімічних розрахунків вказаних сполук напівемпіричними методами MNDO, AM1 та PM3 подані в табл. 1,2. Параметри молекул та радикалів (теплоти утворення, енергії ВЗМО та НВМО, заряди на атомах та дипольні моменти) розраховані з повною оптимізацією геометрії [4] за допомогою програми Nuser Chem.

Як свідчать дані значень стандартних ентальпій утворення продуктів моно- і дітіоціанатоарилування а також проміжних радикалів тетраметилендіакрилату та діалілоксиду, значно вищою термодинамічною стійкістю володіють похідні першого. Водночас, значення теплот утворення не можуть бути вирішальним аргументом щодо підтвердження можливості участі двох подвійних зв'язків в реакції, адже власне значення даного параметру для феніл-радикалу (68,898 (MNDO); 73,010 (AM1); 70,985 (PM3) ккал/моль) зумовлює екзотермічність утворення аралкільного радикалу (табл. 3).

При цьому сумарний енергетичний ефект реакції, що реалізується через стадії двох радикалів - вищий, ніж у випадку утворення гіпотетичного бірадикалу [5]. На основі поданих значень  $\Delta H_f^0$  можна стверджувати, що шлях реакції тіоціанатоарилування через стадію бірадикалу є енергетично менш вигідним. Енергії ВЗМО (табл. 1,2) продуктів тіоціанатоарилування досліджуваних сполук є досить близькими, але значно нижчі енергії НВМО для похідних тетраметилендіакрилату свідчать про значно вищу активність вказаних сполук в радикальних реакціях.

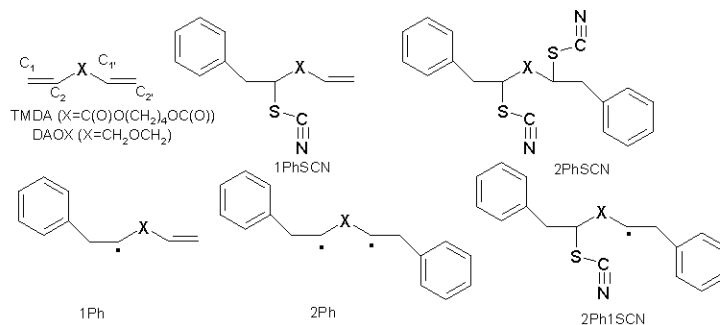
Аналіз значень зарядів на атомах карбону показує, що у випадку тетраметилендіакрилату, введення фенільного радикалу в положення 1 одного подвійного зв'язку і тіоціанатної групи – в положення 2 значно активує інший подвійний зв'язок. Даний висновок базується на наявному факті зростання негативного заряду на атомі  $\text{C}_2'$  4-(3-феніл-2-тіоціанатопропіонілокси)бутилового естері акрилової кислоти в порівнянні зі значенням для тетраметилендіакрилату. Зниження негативного заряду на атомі  $\text{C}_2'$  при переході від 4-(3-феніл-2-тіоціанатопропіонілокси)бутилового естеру акрилової кислоти до 4-(3-феніл-2-тіоціанатопропіонілокси)бутилового естеру 3-феніл-2-тіоціанатопропіонової кислоти через стадію проміжного радикалу вказує на стабілізаційний характер даного перетворення, оскільки утворюються більш стійкі продукти. Даний висновок підтверджується характером зміни значень дипольних моментів в ряду моноарильоване похідне (I) – аралкільний радикал (II)– диарильоване похідне (III): для тетраметилендіакрилату цей показник зменшується, а для діалілоксиду – зменшується при переході від I до II і зростає для II→III.

Наведені факти свідчать про вищу тенденційність вступу двох кратних С=С-зв'язків тетраметилендіакрилату в реакцію тіоціанатоарилування в порівнянні з діалілоксидом.

Ймовірність одержання диарильованих похідних діалілоксиду є значно нижчою ніж у випадку тетраметилендіакрилату, що узгоджується з даними по тіоціанатоарильованню діалілоксиду [2].

Таблиця 1

Дані квантово-хімічних розрахунків параметрів молекул і радикалів тетраметиленакрилату методами MNDO, AM1 і PM3



	Загальна енергія ккал/моль	Стандартна ентальпія утворення, ккал/моль	Енергія, еВ		Заряди на атомах				μ, Д
			ВЗМО	НВМО	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> '	C <sub>2</sub> '	
<b>MNDO</b>									
TMDA	-63767,0563	-136,3489	-10,7410	-0,0427	0,0279	-0,1307	0,0235	-0,1300	1,016
1PhSCN	-95983,7929	-85,7204	-9,9319	-0,1983	0,0650	-0,1192	0,0553	-0,2113	7,575
2PhSCN	-128367,3492	-47,6148	-9,6041	-0,1767	0,0686	-0,1160	0,0790	-0,1168	3,679
1Ph	-83073,3410	-110,7209	-9,8252	-0,3897	0,0821	-0,0896	0,0436	-0,1701	5,918
2Ph	-102384,8826	-90,1498	-9,8208	-0,5264	0,0757	-0,0944	0,0777	-0,1165	5,161
2Ph1SCN	-115376,3149	-69,1813	-9,8556	-0,0739	0,0887	-0,1023	0,0701	-0,1121	6,103
<b>AM1</b>									
TMDA	-63522,7580	-147,2436	-11,0740	-0,0246	-0,1287	-0,1923	-0,1302	-0,1921	1,074
1PhSCN	-95022,9710	-105,0739	-9,5529	-0,8241	-0,1139	-0,2511	-0,1138	-0,2412	7,202
2PhSCN	-126527,4265	-67,1466	-9,5584	-0,8446	-0,1149	-0,2520	-0,1131	-0,2876	3,577
1Ph	-82810,4470	-118,2402	-9,7254	-0,1171	-0,0974	-0,1627	-0,1137	-0,2411	6,270
2Ph	-102101,7242	-92,8250	-9,7188	-0,7094	-0,0996	-0,1633	-0,0996	-0,2053	5,657
2Ph1SCN	-114312,7876	-78,1980	-9,5625	-0,8321	-0,0818	-0,2385	-0,1133	-0,2496	6,817
<b>PM3</b>									
TMDA	-59373,6981	-135,6501	-11,0759	-0,1225	-0,0644	-0,1764	-0,0575	-0,1843	0,901
1PhSCN	-88289,2342	-86,7695	-9,9710	-1,2752	-0,0419	-0,1621	-0,0372	-0,2231	7,368
2PhSCN	-117200,4694	-33,5881	-9,8724	-1,3489	-0,0449	-0,1628	-0,0541	-0,1598	3,627
1Ph	-77532,0605	-110,3299	-9,8073	-0,2308	-0,0446	-0,1611	-0,0392	-0,2184	5,994
2Ph	-95690,9713	-85,5583	-9,7490	-0,7887	-0,0171	-0,1618	-0,0172	-0,1794	5,330
2Ph1SCN	-106444,7431	-58,5960	-9,7785	-1,2875	-0,0140	-0,1947	-0,0430	-0,1605	6,984

Таблиця 2

Дані квантово-хімічних розрахунків параметрів молекул і радикалів діалілоксиду методами MNDO, AM1 і PM3

	Загальна енергія ккал/моль	Стандартна ентальпія утворення, ккал/моль	Енергія, еВ		Заряди на атомах				μ, Д
			ВЗМО	НВМО	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub> '	C <sub>2</sub> '	
<b>MNDO</b>									
DAOX	-28366,0264	-10,8464	-9,9910	1,0349	-0,0591	-0,1174	-0,0591	-0,1174	1,105
1PhSCN	-60669,8264	29,8671	-9,5070	0,0043	0,0594	-0,1295	-0,0533	-0,1213	3,887
2PhSCN	-92971,4395	72,7676	-9,5594	-0,1526	0,0624	-0,1345	0,0570	-0,1348	6,226
1Ph	-47678,2105	8,8822	-9,4215	0,5907	0,0818	-0,1516	-0,0566	-0,1174	1,100
2Ph	-66988,4726	30,5328	-9,4331	0,4985	0,0844	-0,1695	0,0815	-0,1526	1,199
2Ph1SCN	-79982,2590	49,3473	-9,6766	0,4063	0,0581	-0,1294	0,0858	-0,1690	3,695
<b>AM1</b>									
DAOX	-28254,1984	-13,8390	-9,9613	1,2097	-0,2257	-0,1578	-0,2257	-0,1578	1,358
1PhSCN	-59761,5124	21,2296	-9,1627	-0,1765	-0,1213	-0,2364	-0,2203	-0,1613	4,073
2PhSCN	-91272,1204	53,0044	-9,2793	-0,3745	-0,1161	-0,2378	-0,1189	-0,2712	5,303
1Ph	-47546,6139	10,4379	-9,0623	0,4760	-0,0897	-0,2215	-0,2268	-0,1569	1,413
2Ph	-66837,8466	35,8976	-9,0213	0,4920	-0,0967	-0,2386	-0,0896	-0,2222	1,294
2Ph1SCN	-79053,7207	45,7138	-9,1365	-0,1587	-0,1230	-0,2410	-0,0962	-0,2465	3,994
<b>PM3</b>									
DAOX	-26690,0189	-6,3693	-10,0143	1,0310	-0,1683	-0,1420	-0,1683	-0,1420	1,226
1PhSCN	-55607,9343	40,1319	-9,5805	-0,7792	-0,0625	-0,1337	-0,1532	-0,1500	4,261
2PhSCN	-84530,0686	82,4142	-9,7012	-1,0479	-0,0579	-0,1296	-0,0650	-0,1847	5,275
1Ph	-44850,1181	17,2139	-9,1937	0,3345	-0,0109	-0,2189	-0,1663	-0,1426	1,317
2Ph	-63008,1927	42,8218	-9,1639	0,3228	-0,0154	-0,2328	-0,0110	-0,2247	1,273
2Ph1SCN	-73767,7233	64,0253	-9,5813	-0,7786	-0,0619	-0,1450	-0,0246	-0,2352	4,372

Таблиця 3

Розрахунки теплових ефектів утворення аракільних радикалів

	1 P h	2 P h 1 S C N	2 P h
<b>M N D O</b>			
TM D A	-4 3 , 2 7 0 4	-5 2 , 3 5 9 3	-9 1 , 5 9 7 6
D A O X	-4 9 , 1 6 9 8	-4 9 , 4 1 8 2	-9 6 , 4 1 7 5
<b>A M 1</b>			
TM D A	-4 4 , 0 0 6 7	-4 6 , 1 3 4 2	-9 1 , 6 0 1 6
D A O X	-4 8 , 7 3 3 2	-4 8 , 5 2 5 4	-9 6 , 2 8 3 6
<b>P M 3</b>			
TM D A	-4 5 , 6 6 5	-4 2 , 8 1 1 6	-9 1 , 8 7 8 7
D A O X	-4 7 , 4 0 1 9	-4 7 , 0 9 1 7	-9 2 , 7 7 9 1

## РЕЗЮМЕ

Напівемпіричними методами квантово-хімічних розрахунків показано можливість утворення біарильованих похідних тетраметилендіакрилату та діалілоксиду. Встановлено, що напрямок реакції через проміжну стадію утворення аралкільного бірадикалу є енергетично не вигідним, в порівнянні з послідовним введенням тіоціанатної групи по двох подвійних зв'язках ненасиченого субстрату.

## РЕЗЮМЕ

Полуэмпирическими методами квантово-химических расчетов показана возможность образования биариллированных производных тетраметиленакрилата и диаллилоксида. Установлено, что направление реакции через промежуточную стадию образования аралкильного бирадикала есть энергетически не выгодным, по сравнению с последовательным введением тиоцианатной группы по двух двойных связях ненасыщенного субстрата.

## SUMMARY

By semiempirical methods of quantum-chemical calculations show an opportunity of formation of biarylationized derivatives of tetramethylendiacrilate and diallyloxide. Fixed, that the way of reaction through an intermediate mode of aralkyl biradical formation is not favourable, in comparison with consecutive introduction of thiocyanic group after two olefinic bonds of unsaturated compound.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдиазоний тетрафторборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид-аниона // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. Вып. 2. С. 283-285.
2. Гришук Б.Д., Климнюк С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-алілокси(тіо)пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наук. записки Тернопільського педуніверситету. Серія: Хімія. 1999. Вип. 3. С. 3-7.
3. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. Тиоцианатоариллирование хлористого винила и хлористого винилидена // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. Вып. 11. С. 2583-2588.
4. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир. 1990. 385 с.
5. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. – М.: Химия. 1986. С. 176-181.

## АНАЛІТИЧНА І ФІЗИЧНА ХІМІЯ

*А.Г.Ахметшин*

УДК 543.253

### ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ РІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ СТУПІНЧАТОМУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННІ В СИСТЕМІ $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)} - \text{Br}^-$

Система  $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)}$  вже довгий час використовується в аналітичній хімії. Методи, які базуються на застосуванні цієї системи нещодавно називали новими [1]. Ми використали цю редокс-пару в присутності галогенідів при взаємодії з сульфуровмісними органічними відновниками у водних розчинах [2-6]. Посилення окисної здатності купруму (II) використовували для розробки методів кількісного визначення феруму в різних об'єктах [7-8].

Незважаючи на те, що система  $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)}$  – галогенід-іони зустрічається часто і має велике значення, рівновага між її компонентами вивчена недостатньо, і в цьому питанні є багато суперечностей. В табл. 1 наведені деякі значення ступінчатих і сумарних констант дисоціації