

СИНТЕЗ ТІОСУЛЬФОЕСТЕРІВ ІЗ СИМ-ТРИАЗИНОВИМ ФРАГМЕНТОМ

© Василюк С. В., Шиян Г. Б., Монька Н. Я., Шиян А. В., Лубенець В. І., 2018

Досліджено взаємодію 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазину з калієвими та натрієвими солями ароматичних тіосульфокислот за різних температурних умов. Показано, що у всіх досліджуваних випадках зазначена взаємодія відбувається з утворенням продуктів моно- та дизаміщення атомів хлору ціанурхлориду в різних співвідношеннях. Отримано ряд тіосульфоестерів з сим-триазиновим фрагментом. Будову та індивідуальність синтезованих під час досліджень сполук підтверджено даними ІЧ, ¹Н ЯМР спектроскопії, елементним аналізом та методом ТШХ.

Ключові слова: солі ароматичних тіосульфокислот, тіосульфонати, 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин (ціанурхлорид), тіосульфоестери із сим-триазиновим фрагментом.

S. V. Vasylyuk, G. B. Shiyan, N. Ya. Monka, A. V. Shiyan, V. I. Lubenets

SYNTHESIS OF TIOSOLFOESTERS WITH S-TRIAZINE FRAGMENT

© Vasylyuk S. V., Shiyan G. B., Monka N. Ya., Shiyan A. V., Lubenets V. I., 2018

The interaction of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine with potassium and sodium salts of aromatic thiosulfonic acids under different temperature conditions was investigated. It is shown that in all investigated cases, this interaction occurs with the formation of products of mono- and di-substitution of chlorine atoms of cyanuric chloride in various ratios. A series of thiosulfoesters with a s-triazine fragment were obtained. Structure and individuality of synthesized during research of compounds were confirmed by IR, ¹H NMR spectroscopy, elemental analysis and by TLC.

Key words: salts of aromatic thiosulfoacids, thiosulfonates, 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (cyanuric chloride), tiosulfoesters with s-triazine fragment.

Постановка проблеми. Безумовно, що найбільшу увагу в сучасній хімії привертають до себе перспективні в плані практичного застосування речовини, які можна легко отримати з відносно дешевих та доступних реагентів. У гетероциклічній хімії і, зокрема, в хімії нітрогеновмісних похідних, чільне місце як багатообіцяючий вихідний реагент займає 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин (ціанурхлорид) [1].

Заміщення атомів хлору в молекулі ціанурхлориду різними фармакофорними фрагментами дало можливість отримати низку похідних 1,3,5-триазину, серед яких виявлено перспективні біологічно активні субстанції [2, 3]. Зокрема, серед них є сполуки, що проявляють антимікробну [4–6], протиракову [7, 8], протималарійну [9, 10] та протівірусну [11] активності.

Перспективним фармакофором для введення в сим-триазинову структуру може виявитись тіосульфонатний фрагмент, оскільки відомо, що тіосульфоестери проявляють широкий спектр і високий індекс біологічної активності і використовуються як ефективні засоби захисту рослин, рістрегулятори, біоцидні добавки, консерванти фруктів та овочів, інсектициди, радіопротектори, лікарські засоби [12]. Крім того, естери тіосульфокислот зарекомендували себе як ефективні сульфенілювальні реагенти для синтезу нових сульфуровмісних похідних [13].

Беручи до уваги широкий діапазон шляхів можливого практичного застосування як тіосульфоестерів, так і 1,3,5-триазинів, є безперечно актуальним і цікавим поєднання в одній молекулі цих “привілейованих структур”, оскільки це відкриває перспективи для пошуку нових біологічно активних сполук (біоцидів, фунгіцидів, пестицидів, лікарських субстанцій).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ціанурхлорид є цінним вихідним реагентом для безпосереднього отримання високо структурованих молекул. Відомо, що моно-, ди- та тризаміщення атомів хлору у 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазині відбувається за різних температур, залежно від нуклеофільності сполук, що ацилюються цим реагентом [14]. Заміщення першого атома хлору варто проводити за низьких температур (близько 0°C), другого – за кімнатної температури, а заміщення всіх трьох атомів хлору, здебільшого, можна досягти лише за взаємодії за температури кипіння розчинника [14]. Тобто ретельний контроль за температурою реакції може сприяти синтезу як моно-, так і дитіосульфоестерів із сим-триазиновим фрагментом.

У попередніх наших роботах [15, 16] описано дослідження взаємодії 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазину із солями аліфатичних тіосульфоокислот і показано, що дійсно взаємодія ціанурхлориду солями аліфатичних тіосульфоокислот в ацетоні при температурі $-5 \pm 0^\circ\text{C}$ та еквімолярному співвідношенні реагентів відбувається з утворенням продуктів монозаміщення, а за кімнатної температури та співвідношення реагентів 1:2 із утворенням суміші сполук моно- і дизаміщення з переважаючою кількістю останніх.

Щодо естерів ароматичних тіосульфоокислот, то раніше нами було отримано моно-тіосульфоестери із сим-триазиновим фрагментом ацилюванням S-алкілових естерів 4-амінобензентіосульфоокислоти ціанурхлоридом за низьких температур (0–5 °C) і показано позитивний вплив введення сим-триазинового фрагмента до структури вищезгаданих тіосульфоестерів на їх рістстимульовальну активність [17].

Отже, беручи до уваги позитивні результати наших попередніх досліджень, доцільно дослідити взаємодію 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазину із солями ароматичних тіосульфоокислот та розширення комбінаторної бібліотеки тіосульфоестерів з сим-триазиновим фрагментом для пошуку нових перспективних біологічно активних сполук.

Мета роботи – дослідження взаємодії ціанурхлориду з солями ароматичних тіосульфоокислот та синтез тіосульфоестерів із сим-триазиновим фрагментом.

Експериментальна частина. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі “SPECORD M 80” (запресовка в таблетках із KBr); спектри ^1H ЯМР записано на спектрометрі “Varian VXR-300”, (хімічні зсуви ^1H виражені в δ -шкалі відносно тетраметилсилану, розчинник DMSO- D_6 , а інтегральні інтенсивності відповідають зробленим віднесенням); чистоту синтезованих речовин контролювали за допомогою ТШХ і елементним аналізом, виконаним на стандартній апаратурі для мікроаналізу.

Взаємодія ціанурхлориду з бензентіосульфонатом калію. Методика 1. До розчину 0,5 г (0,0027 моль) ціанурхлориду в 10 мл ацетону при $-5 \pm 0^\circ\text{C}$ поступово додавали розчин 0,57 г (0,0027 моль) калієвої солі бензентіосульфоокислоти в 10 мл ацетону і 0,5 мл води. Реакційну масу витримували при охолодженні 0,5 годин, фільтрували, фільтрат виливали на лід. Утворений осад відфільтрували. Отриману суміш продуктів розділяли фракційною кристалізацією з метанолу.

Вихід продукту монозаміщення (**3 а**) 0,4 г (46,0 %) $R_f=0,91$ (ацетон: гексан – 1:4), продукту дизаміщення (**4 а**) 0,12 г 22,5 % $R_f= 0,60$ (ацетон: гексан – 1:4) та продукту дизаміщення ізотіанурової кислоти (**5 а**) 0,031 г 6,1 % $R_f= 0,28$ (ацетон: гексан – 1:4).

Методика 2. До розчину 0,5 г (0,0027 моль) ціанурхлориду в 10 мл ацетону за кімнатної температури поступово додавали розчин 0,57 г (0,0027 моль) калієвої солі бензентіосульфоокислоти в 10 мл ацетону і 0,5 мл води. Реакційну масу витримували 0,5 годин, фільтрували, фільтрат

вливали на лід. Утворений осад фільтрували, кристалізували з метанолу. Вихід продукту монозаміщення (**3 а**) 0,062 г (7,1 %), продукту дизаміщення (**4 а**) 0,05 г 9,3 % та продукту дизаміщення ізоціанурової кислоти (**5 а**) 0,32г 63,0 %.

За аналогічними методиками одержано сполуки **3 b-e**, **4 b-e**, **5b-e**.

S-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-іл) бензенсульфонотіоат (3a). Вихід 46 %. Т. пл. 65-66 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , cm^{-1} : 706 ^{β ***}, 810 ^{γ ***}, 1000-1106^{**}, 1416,1550 ^{γ} (триазинове кільце¹), 850, 1162, 1260, 1296 (C-Cl), 1114 _{γ_s} , 1316 γ_{as} (SO₂), 1586,1600 (C=C_{ар}); ЯМР ¹H спектр, δ , м. д: 7,2-7,8 м (5H, ArH).

Знайдено, %: C 33,37; H 1,63; Cl 21,73; N 12,73; S 19,62. C₉H₅Cl₂N₃O₂S₂.

Обчислено, %: C 33,55; H 1,56; Cl 22,01; N 13,04; S 19,91.

S-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-іл)4-метилбензенсульфонотіоат (3b). Вихід 35,6 %. Т. пл. 84-85 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , cm^{-1} : 704 ^{β ***}, 810 ^{γ ***}, 998-1110^{**}, 1408,1548 ^{γ} (триазинове кільце), 846, 1158, 1258, 1296 (C-Cl), 1120 _{γ_s} , 1310 γ_{as} (SO₂), 1588,1598 (C=C_{ар}); ЯМР ¹H спектр, δ , м. д: 2,4 с (3H, CH₃), 7,2-8,6 м (4H, ArH).

Знайдено, %: C 35,37; H 2,35; Cl 20,71; N 12,25; S 18,69. C₁₀H₇Cl₂N₃O₂S₂.

Обчислено, %: C 35,72; H 2,10; Cl 21,09; N 12,50; S 19,07.

S-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-іл)4-хлорбензенсульфонотіоат (3c). Вихід 38 %. Т. пл. олива. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , cm^{-1} : 706 ^{β ***}, 806 ^{γ ***}, 998-1102^{**}, 1410,1552 ^{γ} (триазинове кільце), 844, 1158, 1256, 1300 (C-Cl), 1130 _{γ_s} , 1316 γ_{as} (SO₂), 1592,1604 (C=C_{ар}); ЯМР ¹H спектр, δ , м. д: 7,4-8,6 м (4H, ArH).

Знайдено, %: C 29,85; H 1,28; Cl 29,53; N 11,47; S 17,56. C₉H₄Cl₃N₃O₂S₂.

Обчислено, %: C 30,31; H 1,13; Cl 29,82; N 11,78; S 17,98.

S-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-іл)4-(ацетиламіно) бензенсульфонотіоат (3d). Вихід 37 %. Т. пл. 147-148 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , cm^{-1} : 704 ^{β ***}, 804 ^{γ ***}, 1000-1100^{**}, 1424,1552 ^{γ} (триазинове кільце), 848, 1162, 1260, 1296 (C-Cl), 1120 _{γ_s} , 1320 γ_{as} (SO₂), 1588, 1592 (C=C_{ар}), 1616(NH), 1676 (C=O), 3304 (NH); ЯМР ¹H спектр, δ , м. д: 3,52 с (3H, CH₃), 7,6-8,3 м (4H, ArH), 7,8 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 34,43; H 2,28; Cl 18,37; N 14,51; S 16,73. C₁₁H₈Cl₂N₄O₃S₂.

Обчислено, %: C 34,84; H 2,13; Cl 18,69; N 14,74; S 16,91.

S-(4,6-дихлор-1,3,5-триазин-2-іл)4-[(метоксикарбоніл) аміно] бензенсульфонотіоат (3e). Вихід 36 %. Т. пл. 165-166 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , cm^{-1} : 700 ^{β ***}, 812 ^{γ ***}, 1000-1112^{**}, 1408,1560 ^{γ} (триазинове кільце), 846, 1170, 1258, 1298 (C-Cl), 1148 _{γ_s} , 1336 γ_{as} (SO₂), 1576, 1588,1596 (C=C_{ар}), 1632 (NH), 1728 (C=O), 3384 (NH); ЯМР ¹H спектр, δ , м. д: 3,38 с (3H, CH₃), 7,6-8,4 м (4H, ArH), 9,3 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 33,08; H 2,31; Cl 17,63; N 13,85; S 15,87. C₁₁H₈Cl₂N₄O₄S₂.

Обчислено, %: C 33,43; H 2,04; Cl 17,94; N 14,18; S 16,23.

S, S'-(6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-дііл) дибензенсульфонотіоат (4a). Вихід 22,5 %. Т. пл. 78-79 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , cm^{-1} : 706 ^{β ***}, 806 ^{γ ***}, 997-1106^{**}, 1414,1552 ^{γ} (триазинове кільце), 848, 1162, 1260, 1296 (C-Cl), 1116 _{γ_s} , 1320 γ_{as} (SO₂), 1586,1600 (C=C_{ар}); ЯМР ¹H спектр, δ , м. д: 7,3- 7,8 м (10H, 2ArH).

¹ ** “дихаючі” коливання кільця;

*** β – площинні деформаційні коливання кільця; γ – позаплощинні деформаційні коливання кільця

Знайдено, %: С 38,72; Н 2,43; Cl 7,39; N 8,79; S 27,53. C₁₅H₁₀ClN₃O₄S₄.
Обчислено, %: С 39,17; Н 2,19; Cl 7,71; N 9,14; S 27,88.

S, S'-(6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-метилбензенсульфонотіоат) (4b). Вихід 26,3 %. Т. пл. 103-104 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , см⁻¹: 704^{β***}, 810 ^{γ***}, 1004-1106^{**}, 1406,1550^γ (триазинове кільце), 854, 1164, 1258, 1296 (C-Cl), 1120_{γs}, 1296_{γas} (SO₂), 1586,1592,1600 (C=C_{ар}); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 2,34 с (6H, 2CH₃), 7,2- 8,6 м (8H, 2ArH).
Знайдено, %: С 41,57; Н 2,37; Cl 6,91; N 8,37; S 25,89. C₁₇H₁₄ClN₃O₄S₄.
Обчислено, %: С 41,84; Н 2,89; Cl 7,26; N 8,61; S 26,28.

S, S'-(6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-хлорбензенсульфонотіоат) (4c). Вихід 23,2 %. Т. пл. 69-70 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , см⁻¹: 706^{β***}, 812 ^{γ***}, 996-1100^{**}, 1406,1546^γ (триазинове кільце), 848, 1158, 1260, 1298 (C-Cl), 1128_{γs}, 1318_{γas} (SO₂), 1588,1592,1608 (C=C_{ар}); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 7,3- 8,8 м (8H, 2ArH).
Знайдено, %: С 33,71; Н 1,78; Cl 19,53; N 7,47; S 23,76. C₁₅H₈Cl₃N₃O₄S₄.
Обчислено, %: С 34,07; Н 1,52; Cl 20,11; N 7,95; S 24,25.

S, S'-(6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-(ацетиламіно) бензенсульфонотіоат) (4d). Вихід 33,1 %. Т. пл. 254-255 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , см⁻¹: 704^{β***}, 808 ^{γ***}, 998-1102^{**}, 1420,1556^γ (триазинове кільце), 832, 1160, 1252, 1290 (C-Cl), 1124_{γs}, 1320_{γas} (SO₂), 1568,1592,1600 (C=C_{ар}), 1620(NH), 1672 (C=O), 3320 (NH); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 3,54 с (6H, 2CH₃), 7,6-8,3 м (8H, 2ArH), 7,8 с (2H, 2NH).
Знайдено, %: С 39,43; Н 3,02; Cl 6,47; N 12,51; S 21,93. C₁₉H₁₆ClN₅O₆S₄.
Обчислено, %: С 39,75; Н 2,81; Cl 6,18; N 12,20; S 22,34.

S, S'-(6-хлор-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-[(метоксикарбоніл) аміно] бензенсульфонотіоат) (4e). Вихід 35,2 %. Т. пл. 198-199 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , см⁻¹: 708^{β***}, 810 ^{γ***}, 1000-1100^{**}, 1418,1560^γ (триазинове кільце), 856, 1164, 1260, 1298 (C-Cl), 1140_{γs}, 1332_{γas} (SO₂), 1582,1598 (C=C_{ар}), 1658 (NH), 1720 (C=O), 3380 (NH); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 3,4 с (6H, 2CH₃), 6,4 с (2H, 2NH), 7,6-8,4 м (8H, 2ArH).
Знайдено, %: С 37,28; Н 2,91; Cl 5,53; N 11,85; S 20,87. C₁₉H₁₆ClN₅O₈S₄.
Обчислено, %: С 37,65; Н 2,66; Cl 5,85; N 11,56; S 21,16.

S, S'-(6-оксо-1,6-дигідро-1,3,5-триазин-2,4-диіл) дибензенсульфонотіоат (5a). Вихід 63 %. Т. пл. 98-99 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , см⁻¹: 1144_{γs}, 1328_{γas} (SO₂), 1560,1576,1600(C=C_{ар}), 1636 (C=N), 1724 (C=O), 3024, 3096, 3160, 3312, 3408 (N-H...O=C); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 7,3-7,8 м (10H, 2C₆H₅), 11,1 с (1H, NH).
Знайдено, %: С 40,42 Н 2,73 N 9,79 S 28,53. C₁₅H₁₁N₃O₅S₄.
Обчислено, %: С 40,81 Н 2,51 N 9,52 S 29,05.

S, S'-(6-оксо-1,6-дигідро-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-метилбензенсульфонотіоат) (5b). Вихід 64,7 %. Т. пл. 117-118 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν , см⁻¹: 1120_{γs}, 1296_{γas} (SO₂), 1586,1592,1608 (C=C_{ар}), 1630 (C=N), 1724 (C=O), 2998, 3056, 3260, 3312, 3408 (N-H...O=C); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 2,32 с (6H, 2CH₃), 7,3-8,6 м (8H, 2C₆H₄), 11,1 с (1H, NH).
Знайдено, %: С 43,17; Н 3,37; N 8,37; S 26,89. C₁₇H₁₅N₃O₅S₄.
Обчислено, %: С 43,48; Н 3,22; N 8,95; S 27,31.

S, S'-(6-оксо-1,6-дигідро-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-хлорбензенсульфонотіоат) (5c). Вихід 69 %. Т. пл. 89-90 °С. ІЧ спектр, частота поглинання ν , см⁻¹: 1130_{γs}, 1320_{γas} (SO₂), 1588, 1592, 1600

(C=C_{ар}), 1628 (C=N), 1720 (C=O), 2980, 3056, 3256, 3320, 3400 (N-H...O=C); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 7,3-7,8 м (8H, 2C₆H₄), 11,2 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 34,71; H 1,98; Cl 13,53; N 8,47; S 25,76. C₁₅H₉Cl₂N₃O₅S₄.

Обчислено, %: C 35,29; H 1,78; Cl 13,72; N 8,23; S 25,13.

S, S'-(6-оксо-1,6-дигідро-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-(ацетиламіно) бензенсульфоніоат) (5d). Вихід 65 %. Т. пл. >275 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν, см⁻¹: 1128_{γs}, 1328_{γas} (SO₂), 1578, 1592, 1600 (C=C_{ар}), 1628, (C=N), 1670, 1720 (C=O), 2986, 3050, 3230, 3320, 3406 (N-H...O=C); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 3,52 с (6H, 2CH₃), 7,62-8,34 м (8H, 2ArH), 7,8 с (2H, 2NH), 11,1 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 40,73; H 3,22; N 7,31; S 22,83. C₁₉H₁₇N₅O₇S₄.

Обчислено, %: C 40,07; H 3,08; N 7,56; S 23,08.

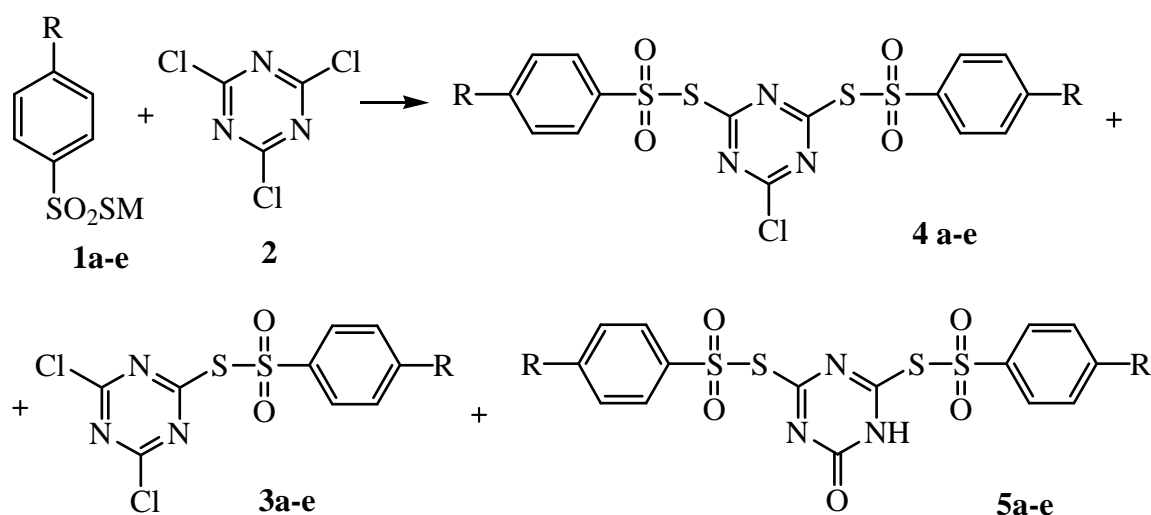
S, S'-(6-оксо-1,6-дигідро-1,3,5-триазин-2,4-диіл) біс (4-[(метоксикарбоніл) аміно] бензенсульфоно-гіоат) (5e). Вихід 66,1 %. Т. пл. >275 °С. ІЧ-спектр, частота поглинання ν, см⁻¹: 1136_{γs}, 1332_{γas} (SO₂), 1588, 1592, 1600 (C=C_{ар}), 1628, (C=N), 1700, 1720 (C=O), 2982, 3056, 3236, 3310, 3420 (N-H...O=C); ЯМР ¹H спектр, δ, м. д: 3,38 с (6H, 2CH₃), 6,4 с (2H, 2NH), 7,6-8,6 м (8H, 2ArH), 11,2 с (1H, NH).

Знайдено, %: C 38,58; H 3,11; N 6,85; S 21,57. C₁₉H₁₇N₅O₉S₄.

Обчислено, %: C 38,83; H 2,92; N 7,15; S 21,83.

Обговорення результатів. За результатами попередніх досліджень взаємодії ціанурхлориду з солями аліфатичних тіосульфокислот [15, 16] досліджено взаємодію натрієвих і калієвих солей ароматичних тіосульфокислот з ціанурхлоридом за різних температурних умов.

Встановлено, що в результаті дії на ацетоновий розчин 2,4,6-трихлоро-1,3,5-триазину ацетоноводного розчину солей ароматичних тіосульфокислот при -5-0 °С у еквімолярному співвідношенні реагентів отримано суміш продуктів, з якої хроматографічно виділено продукти моно- та дизаміщення. При цьому серед продуктів дизаміщення було виокремлено 6-хлоро-1,3,5-триазинові дитіосульфоестери (**4 a-e**), а також ізоціанурові дитіосульфоестери (**5 a-e**).



M = Na, K

R = H (a), CH₃ (b), Cl (c), CH₃CONH (d), CH₃COONH (e)

Ацилювання солей ароматичних тіосульфокислот ціанурхлоридом в ацетоноводному середовищі за кімнатної температури відбувається аналогічно з утворенням продуктів моно- та дизаміщення, проте з переважаючою кількістю ізоціанурових дитіосульфоестерів (**5 a-e**). Виходи зазначених тіосульфоестерів становили 63-69 %.

Сполуки (**3 а-е**, **4 а-е**, **5 а-е**) – кристалічні речовини, які очищали перекристалізацією з метанолу. Будову та індивідуальність тіосульфатних сполук (**3 а-е**, **4 а-е**, **5 а-е**) підтверджено даними елементного аналізу, ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопіями.

В ІЧ-спектрах отриманих сполук (**3а-е**, **4 а-е**) в області $1400\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються скелетні коливання триазинового кільця. Зокрема присутні інтенсивні максимуми поглинання в інтервалах $1546\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ і $1406\text{--}1424\text{ cm}^{-1}$, характерні для валентних коливань триазинового кільця. Крім того, присутні максимуми середньої інтенсивності в області $996\text{--}1112\text{ cm}^{-1}$, пов'язані з “дихаючими” коливаннями кіл, інтенсивні смуги поглинання при $804\text{--}812\text{ cm}^{-1}$, характерні для позаплощинних деформаційних коливань у циклі та частоти поглинання в області $700\text{--}710\text{ cm}^{-1}$, що відповідають площинним деформаційним коливанням [18]. Спостерігалися також інтенсивні смуги поглинання при $832\text{--}856$, $1158\text{--}1170$, $1252\text{--}1260$, $1290\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, що можна віднести до валентних коливань зв'язків С-СІ для синтезованих хлорпохідних *сим*-триазину [19]. Присутність тіосульфатного фрагмента у цих сполуках підтверджено інтенсивними смугами симетричних і асиметричних коливань SO_2 -групи при $1114\text{--}1148\text{ cm}^{-1}$ та $1296\text{--}1336\text{ cm}^{-1}$.

В ІЧ-спектрах синтезованих похідних *сим*-триазину (**5а-е**) є інтенсивні смуги поглинання при $1695\text{--}1724\text{ cm}^{-1}$, характерні для коливань карбонільної групи оксопохідних гетероциклічного ряду [20]. У височастотній області спектрів спостерігається декілька смуг поглинання, які дають можливість припускати, що в кристалічному стані оксоаутомери утворюють міцні міжмолекулярні зв'язки типу $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{C}$. Зокрема для сполуки (**5 d**) це смуги при частотах 2986 , 3050 , 3230 , 3320 , 3406 cm^{-1} [20]. При цьому смуга 2986 cm^{-1} , очевидно, належить до валентних коливань NH -групи кільця. Таке віднесення цієї смуги поглинання зроблене внаслідок порівняння з ІЧ-спектром ціанурової кислоти, в якому ця смуга є найхарактернішою.

Висновки. 1. Досліджено взаємодію ціанурхлориду із солями ароматичних тіосульфокислот та показано, що вказана взаємодія навіть при низькій температурі ($-5\text{--}0\text{ }^\circ\text{C}$) дає суміші продуктів моно- та дизаміщення. 2. Поповнено комбінаторну бібліотеку тіосульфоестерів із *сим*-триазиновим фрагментом новими об'єктами (4,6-дихлоро-1,3,5-триазиновими тіосульфоестерами, 6-хлоро-1,3,5-триазиновими та ізоціануровими дитіосульфоестерами) для подальшого пошуку серед них перспективних біологічно активних сполук.

1. Mooibroek T. J. *The s-triazine ring, a remarkable unit to generate supramolecular interactions* / Mooibroek T. J., Gamez P. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360(1). – P. 381–404. 2. Mylari B. L. *Design and synthesis of a novel family of triazine-based inhibitors of sorbitol dehydrogenase with oral activity: 1-{4-[3R, 5S-dimethyl-4-(4methyl-[1, 3, 5] triazin-2-yl)-piperazin-1-yl]-[1, 3, 5] triazin-2-yl}-(R) ethanol* / Mylari B. L., Withbroe G. J., Beebe D. A., Brackett N. S., Conn E. L., Coutcher J. B. et al. // *Biorg. Med. Chem.* – 2003. – Vol. 11(19). – P. 4179–4188. 3. Henke B. R. *A new series of estrogen receptor modulators that display selectivity for estrogen receptor β* / Henke B. R., Consler T. G., Go N., Hale R. L., Hohman D. R., Jones S. A. et al. // *J. Med. Chem.* – 2002. – Vol. 45(25). – P. 5492–5505. 4. Desai N. *Synthesis and study of 1, 3, 5-triazine based thiazole derivatives as antimicrobial agents* / Desai N., Makwana A. H., Rajpara K. // *J. Saudi. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 20. – P. S334–S341. 5. Vembu S. *Potential antibacterial activity of triazine dendrimer: synthesis and controllable drug release properties* / Vembu S., Pazhamalai S., Gopalakrishnan M. // *Biorg. Med. Chem.* – 2015. – Vol. 23(15). – P. 4561–4566. 6. Patel A. B. *An efficient synthesis of new thiazolidin-4-one fused s-triazines as potential antimicrobial and anticancer agents* // Patel A. B., Chikhaliya K. H., Kumari P. // *J Saudi Chem Soc.* – 2014. – Vol. 18(5). – P. 646–656. 7. Maeda M. *Antimetastatic and antitumor effects of 2, 4-diamino-6-(pyridine-4-yl)-1, 3, 5-triazine (4PyDAT) on the high lung metastatic colon 26 tumor in mice* / Maeda M., Ligo M., Tsuda H., Fujita H., Yonemura Y., Nakagawa K. et al. // *Anticancer Drug Des.* – 2000. – Vol. 15(3). – P. 217–223. 8. Baidur N. *2-Hydroxy-4, 6-diamino-[1, 3, 5] triazines: a novel class of VEGF-R2 (KDR) tyrosine kinase inhibitors* / Baidur N., Chadha N., Brandt B. M., Asgari D., Patch R. J., Schalk-HiHi C. et al. // *J. Med. Chem.* – 2005. – Vol. 48(6). – P.1717–1720. 9. Jensen N. P. *Phenoxypropoxybiguanides, prodrugs of DHFR-inhibiting diaminotriazine antimalarials.* // Jensen N. P.,

Ager A. L., Bliss R. A., Canfeld C. J., Kotecka B. M., Rieckmann K. H. et al. // *J. Med. Chem.* – 2001. – Vol. 44(23). – P. 3925–3931. 10. Agarwal A. Syntheses of 2, 4, 6-trisubstituted triazines as antimalarial agents / Agarwal A., Srivastava K., Puri S., Chauhan P. M. // *Biorg. Med. Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 15(3). – P. 531–533. 11. Ренька Ю. В. Синтез солянокислих солей похідних 2-піролідин-4-аніліно-6-ариламіно-1,3,5-триазину і дослідження їх активності щодо риновірусу штаму HGP на клітинах HELA OHIO-1 / Ю. В. Ренька, В. А. Сірий // *Ukrainica Bioorganica Acta.* – 2012. – Vol. 1. – P. 61–67. 12. V. Lubenets, S. Vasylyuk, N. Monka, Kh. Bolibrukh, O. Komarovska-porokhnyavets, D. Baranovych, R. Musyanovych, E. Zaczynska, A. Czarny, U. Nawrot, V. Novikov. Synthesis and antimicrobial properties of 4-acylamino-benzenethiosulfoacid S-esters // *Saudi Pharmaceutical Journal.* – 2017. – Vol. 25, No. 2. – P. 266–274. 13. Trost B. M. Alpha-Sulphenylated Carbonyl Compounds in Organic Synthesis // Trost B. M. // *Chem. Rev.* – 1978. – No. 78. – P. 363. 14. Afonso C. A. M. Synthesis of 2,4,6-trisubstituted-1,3,5-triazines / C. A. M. Afonso, N. M. T. Lourenco, A. Rosatella // *Molecules.* – 2006. – Vol. 11. – P. 81–102. 15. Васылюк С. В. Взаимодействие цианурхлорида с алкантиосульфонатами / С. В. Васылюк, В. И. Лубенец, Ю. И. Бычко, В. П. Новиков // *ХГС.* – 2008. – № 1. – С. 132–133. 16. Менька Н. Я. Прогнозований скринінг біологічної активності азотовмісних гетероциклічних естерів алифатичних тиосульфокислот / Менька Н. Я., Хомицький Д. О., Шиян Г. Б., Васылюк С. В., Баранович Д. Б., Лубенец В. І., Новіков В. П. // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” „Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* – Львів. – 2010. – № 667. – С. 182–187. 17. Vasylyuk S. Modification of alkyl esters of 4-aminobenzenethiosulfonic acid by s-triazine fragment and investigation of their growth-regulative activity / Vasylyuk S., Komarovska-Porokhnyavets O., Novikov V., Lubenets V. // *Chemistry and Chemical Technology.* – 2018. – Vol. 12 (1). – P. 24–28. 18. Келарев В. И. Синтез 2,4-диамино-сим-триазинов, содержащих фрагменты пространственно затрудненного фенола / В. И. Келарев, А. С. Ремизов, Р. А. Караханов [и др.] // *ХГС.* – 1992. – № 10. – С. 1395–1399. 19. Келарев В. И. Синтез и свойства производных сим-триазина. Взаимодействие 2-алкил-4,6-бис(трихлорметил)-сим-триазинов, содержащих высшие алкильные радикалы, с аммиаком и алифатическими аминами / В. И. Келарев, Аммар Дибби, А. Ф. Лунин // *ХГС.* – 1985. – № 11. – С. 1557–1561. 20. Физические методы в химии гетероциклических соединений / под ред. А. Р. Катрицкого. – М.: Химия, 1968. – 594 с.