

2. Б.Д., Кудрик Е.Я., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Загричук Г.Я., Каспрук Б.Й. Реакции тетрафтороборатов арилдиазония с винилбутиловым эфиром в присутствии хлоридов, бромидов, роданидов щелочных металлов и аммония. //Журн. общ. химии.-1996.-Т.66.- Вып.4.-С.639-642
3. Горбовий П.М., Барановський В.С., Джур Я.Б., Грищук Б.Д. Дослідження реакції тіоціанатоарилування діакрилату тетраметиленгліколю методом високоефективної рідинної хроматографії // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія Хімія.-2003.-Вип.7.-С. 17-24.
4. Горбовий П.М., Ганущак М.І., Фальфушинська Г.І., Загричук Г.Я., Грищук Б.Д. Дослідження реакції тетрафтороборату арилдіазонію з акриламідом у присутності N,N-диетилдітіокарбамату натрію в каталітичних умовах методом високоефективної рідинної хроматографії // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія Хімія.-2000.-Вип.4.-С. 3-10.

Поступило до Редакції 24.05.2006 р.

В.С. Барановский, Р.В. Симчак, Б.Д. Грищук
Тернопільський національний педагогічний
університет ім. Володимира Гнатюка

УДК 547.53:311.37

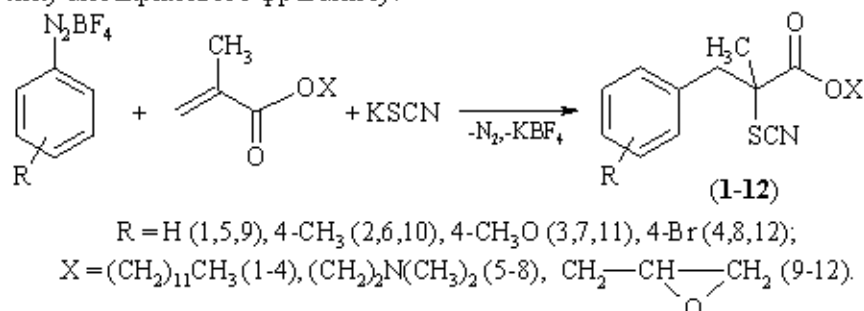
ТІОЦІАНОАРИЛЮВАННЯ ФУНКЦІАЛІЗОВАНИХ ЕСТЕРІВ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

З-поміж широкого кола ненасичених сполук, що досліджувалися в реакціях аніонарилювання чільне місце посідають похідні α,β -ненасичених кислот. Достатньо висока реакційна здатність вказаних систем та відносна доступність зумовила їх пріоритетний статус при виборі модельних ненасичених систем в реакціях Мервейна та аніонарилювання [1,2].

Незважаючи на те, що дослідженню тіоціанатної групи в реакції аніонарилювання мононенасичених сполук присвячено цілий ряд робіт [3-8], дальше вивчення цієї реакції представляє певний інтерес в плані встановлення ролі каталізатора, природи розчинника, співвідношення реагуючих речовин на вихід цільових продуктів, амбідентність тіоціанат-іону, розширення синтетичних можливостей реакції.

Раніше в роботах [3-5] показано, що взаємодія ароматичних солей діазонію з естерами акрилової та метакрилової кислот, акрилонітрилом, акриламідом в присутності родан-групи в умовах реакції аніонарилювання приводить виключно до утворення продуктів тіоціанатоарилування. У цих же умовах, у випадку використання вінілалкілових етерів, утворюється суміш продуктів тіоціанато- та ізоціанатоарилування у співвідношенні 3:1 [9].

З метою з'ясування впливу структури алкоксильного радикалу на реакційну здатність метакрилатів та прояв амбідентності родан-групою в реакції тіоціанатоарилування нами вивчено взаємодію тетрафтороборатів арилдіазонію з додециловим, 2-(диметиламіно)етилловим і 2,3-епоксипропіловим естерами метакрилової кислоти в присутності роданидів. Встановлено, що в умовах реакції утворюються виключно продукти тіоціанатоарилування даних ненасичених сполук за місцем розриву кратного зв'язку метакрилового фрагменту.



Реакції відбуваються у водно-ацетоновому середовищі (1:3) при $-15 \pm 5^\circ\text{C}$ в присутності каталізатора – тетрафтороборату купруму (II). Виходи адуктів тіоціанатоарилування складають 30-62%. Найвищі виходи спостерігаються у випадку 2,3-епоксипропілметакрилату (55-62%).

виходи (30-44%) продуктів тіоціанатоарилування 2-(диметиламіно)етилметакрилату пояснюються можливістю проходження конкуруючих процесів за участю N,N-диметиламіногрупи. Виходи, константи і дані елементного аналізу синтезованих сполук (1-12) подані в табл. 1.

Таблиця 1

Виходи, константи і дані елементного аналізу додецилових, 2-(диметиламіно)етиллових та 2,3-епоксипропілових естерів 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-12)



№	Вихід %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
				знайдено	обчислено	N	S		N	S
1	54	1.5024	1.0031	114.71	114.88	3.49	8.11	C ₂₃ H ₃₅ NO ₂ S	3.60	8.23
2	47	1.5120	1.0116	119.73	119.77	3.39	7.96	C ₂₄ H ₃₇ NO ₂ S	3.47	7.94
3	49	1.5196	1.0494	121.49	121.60	3.27	7.51	C ₂₄ H ₃₇ NO ₃ S	3.34	7.64
4	50	1.4661	1.0600	122.43	122.54	3.04	6.72	C ₂₃ H ₃₄ BrNO ₂ S	2.99	6.84
5	39	1.5389	1.1261	81.33	81.50	9.57	11.06	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	9.58	10.97
6	33	1.5376	1.1102	86.28	86.39	9.07	10.30	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	9.14	10.46
7	30	1.5358	1.1381	88.31	88.22	8.48	9.93	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₃ S	8.69	9.95
8	44	1.4674	1.1557	89.21	89.16	7.48	8.57	C ₁₅ H ₁₉ BrN ₂ O ₂ S	7.54	8.64
9	62	1.5485	1.2107	72.81	72.70	4.98	11.41	C ₁₄ H ₁₅ NO ₃ S	5.05	11.56
10	60	1.5316	1.1626	77.61	77.59	4.83	10.95	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ S	4.81	11.01
11	55	1.5452	1.2223	79.53	79.42	4.38	10.26	C ₁₅ H ₁₇ NO ₄ S	4.56	10.43
12	55	1.4821	1.2621	80.48	80.36	3.81	8.87	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₃ S	3.93	9.00


Тіоціанатоарилування досліджуваних ненасичених сполук також супроводжується утворенням ізотіо- (10-15%) та тіоціанатоаренів (3-8%), що є продуктами конкуруючої реакції Гаттермана-Зандмейєра.

У випадку 2,3-епоксипропілметакрилату в умовах реакції не спостерігається розкриття оксиранового кільця, що узгоджується з даними ІЧ спектрів (смуги поглинання при 910, 1250, 3000 і 3050 см⁻¹ [10]), а також інші перетворення за його участю [11].

Таблиця 2

Характеристика ІЧ та ЯМР¹H спектрів додецилових, 2-(диметиламіно)етиллових та 2,3-епоксипропілових естерів 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-12)

№	ІЧ спектр		Спектр ЯМР ¹ H, δ, м.д.
	ν (SCN), см ⁻¹	ν (C=O), см ⁻¹	
1	2160	1732	7.37-7.16 м (5H, Ph); 4.16-4.05 м (2H, OCH ₂); 3.37 д.д., 3.24 д.д. (2H, CH ₂ Ph); 1.70 с (3H, CCH ₃); 1.61 т (2H, OCH ₂ CH ₂); 1.39 т (2H, CH ₂ CH ₃); 1.25 с (16H, 8(-CH ₂ -)), 0.86 т (3H, CH ₂ CH ₃).
2	2156	1732	7.25-6.92 м (4H, C ₆ H ₄); 4.18-4.07 м (2H, OCH ₂); 3.37 д.д., 3.23 д.д. (2H, CH ₂ C ₆ H ₄); 2.25 с (3H, CH ₃ C ₆ H ₄); 1.70 с (3H, CCH ₃); 1.61 т (2H, OCH ₂ CH ₂); 1.39 т (2H, CH ₂ CH ₃); 1.27 с (16H, 8(-CH ₂ -)), 0.85 т (3H, CH ₂ CH ₃).
3	2160	1728	7.21-6.84 м (4H, C ₆ H ₄); 4.17-4.04 м (2H, OCH ₂); 3.75 с (3H, CH ₃ C ₆ H ₄); 3.38 д.д., 3.25 д.д. (2H, CH ₂ C ₆ H ₄); 1.71 с (3H, CCH ₃); 1.62 т (2H, OCH ₂ CH ₂); 1.40 т (2H, CH ₂ CH ₃); 1.25 с (16H, 8(-CH ₂ -)), 0.85 т (3H, CH ₂ CH ₃).
5	2160	1732	7.44-7.22 м (5H, Ph); 4.24-3.98 м (4H, OCH ₂ CH ₂); 3.29 д.д., 3.11 д.д. (2H, CH ₂ Ph); 2.26-2.20 м (6H, N(CH ₃) ₂); 1.71 т (3H, CCH ₃).
6	2156	1736	7.14-7.03 м (4H, C ₆ H ₄); 4.26-4.02 м (4H, OCH ₂ CH ₂); 3.31 д.д., 3.14 д.д. (2H, CH ₂ C ₆ H ₄); 2.36 с (3H, CH ₃ C ₆ H ₄); 2.28-2.22 м (6H, N(CH ₃) ₂); 1.68 т (3H, CCH ₃).
7	2160	1724	7.18-7.04 м (4H, C ₆ H ₄); 4.24-3.96 м (4H, OCH ₂ CH ₂); 3.40 с (3H, CH ₃ OC ₆ H ₄); 3.34 д.д., 3.09 д.д. (2H, CH ₂ C ₆ H ₄); 2.30-2.24 м (6H, N(CH ₃) ₂); 1.69 т (3H, CCH ₃).
9	2160	1728	7.40-7.22 м (5H, Ph); 4.59-4.53 м, 4.05-4.00 м (2H, OCH ₂); 3.40-3.22 м (3H, CH ₂ Ph, CH); 2.83 т (H-цис), 2.72-2.68 м (H-транс) (2H, ); 1.70 с (3H, CCH ₃).
10	2156	1732	7.20-7.11 м (4H, C ₆ H ₄); 4.56-4.49 м, 4.02-3.95 м (2H, OCH ₂); 3.34-3.16 м (3H, CH ₂ C ₆ H ₄ , CH); 2.83 т (H-цис), 2.73-2.67 м (H-транс) (2H, ); 2.28 с (3H, CH ₃ C ₆ H ₄); 1.71 с (3H, CCH ₃).

11	2160	1728	7.18-6.88 м (4Н, С ₆ Н ₄); 4.58-4.52 м, 4.06-3.99 м (2Н, ОСН ₂); 3.74 с (3Н, СН ₃ О); 3.32-3.15 м (3Н, СН ₂ С ₆ Н ₄ , СН); 2.83 т (Н-цис), 2.73-2.66 м (Н-транс) (2Н, ); 1.68 с (3Н, ССН ₃).
----	------	------	---

Структура синтезованих сполук узгоджується з даними ІЧ- та ЯМР ¹Н-спектроскопії. Зокрема, в ІЧ спектрах сполук (1-12) спостерігаються характеристичні смуги поглинання тїоціанатної (2156-2160 см⁻¹) та карбонільної (1724-1736 см⁻¹) груп. Спектри ЯМР ¹Н характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер (7.4-6.8 м. д.) та протонів метиленових груп, зв'язаних з ароматичними ядрами (3.4-3.1 м. д.), що свідчить про утворення нового карбон-карбонного зв'язку за місцем розриву кратного зв'язку метакрилового фрагменту. Інші сигнали відповідають протонам фрагментів вихідних ненасичених сполук (табл. 2).

Таким чином, ґрунтуючись на виходах цільових продуктів, досліджені алкоксильні радикали та їх похідні, одержані в результаті модифікації електроноакцепторними групами, що входять до складу естерів метакрилової кислоти, не впливають на регіоселективність вивчених реакцій, ступінь активації кратного зв'язку метакрилового фрагменту та прояв амбідентності родан-групою.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у тонкій плівці на спектрофотометрі ІКС-29 (ЛОМО, Росія). Спектри ЯМР ¹Н зняті в ДМСО-*D*₆ на приладах Varian Mercury та Varian VXR-300 (США), робоча частота 400 і 300 МГц відповідно, внутрішній стандарт – ГМДС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент: гексан – хлороформ 5:2).

Додециловий естер 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілпропіонової кислоти (1)

До 20 мл (0.087 моль) додецилметакрилату, 11.0 г (0.113 моль) тіоціанату калію і 3.6 г (0.01 моль) Cu(BF₄)₂·6H₂O в 450 мл водно-ацетонової суміші (1:3.5) додавали при перемішуванні протягом 1.5 год. 20.0 г (0.105 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при $t = -10 \div -5^{\circ}\text{C}$ протягом 2.5 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили хлоридом кальцію. Після упарювання етеру і відгонки у вакуумі тіо- та ізотіоціанатобензолу залишок хроматографували на колонці з Al₂O₃ (елюент – гексан-хлороформ 5:2). Одержали 18.3 г (54%) сполуки (1) ($d_4^{20}=1.0031$, $n_D^{20}=1.5024$, MR_D (знайдено - 114.71, обчислено - 114.88)). Знайдено, %: N 3.49; S 8.11. C₂₃H₃₅NO₂S. Обчислено, %: N 3.60; S 8.23.

Таким же чином одержані сполуки 2-4.

2-(Диметиламіно)етилловий естер 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілпропіонової кислоти (5)

До 12.6 г (11 мл) (0.08 моль) (2-диметиламіно)етилметакрилату, 10.9 г (0.112 моль) роданіду калію, 3.9 г (0.012 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) в 300 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали протягом 1.5 год. 20 г (0.105 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при $-10 \div -5^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год. Після припинення виділення азоту в реакційну суміш додавали 150 мл води і екстрагували 200 мл діетилового етеру. Після відгонки етеру залишок розчиняли у бензолі та пропускали амак протягом 1 год. для переведення фенілтіоціанату у фенілтіосечовину. Після відокремлення утвореної тіосечовини упарювали бензол на роторному випарювачі і залишок хроматографували на колонці з Al₂O₃ (елюент: елюент – гексан – хлороформ – метанол (5:1:1)). Після ІЧ-спектрофотометричного аналізу одержаних фракцій одержали 9.1 г (39%) сполуки (5) у вигляді в'язкої рідини темно-оранжевого кольору ($d_4^{20}=1.1261$, $n_D^{20}=1.5389$, MR_D (знайдено - 81.33, обчислено - 81.50)). Знайдено, %: N 9.57; S 11.06. C₁₅H₂₀N₂O₂S. Обчислено, %: N 9.58; S 10.97.

Аналогічно синтезовані сполуки 6-8.

2,3-Епоксипропіловий естер 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілпропіонової кислоти (9)

До 11.5 мл (0.08 моль) 2,3-епоксипропілметакрилату, 10.5 г (0.108 моль) роданіду калію і 4.15 г (0.012 моль) Cu(BF₄)₂·6H₂O в 300 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали при перемішуванні протягом 1.5 год. 20.0 г (0.104 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при $t = -10 \div -5^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, витяжки промивали водою і сушили хлоридом кальцію. Після відгонки етеру залишок хроматографували на колонці з Al₂O₃ (елюент – гексан-хлороформ 5:3). Одержали 13.8

г (62%) сполуки (9) у вигляді в'язкого мастила оранжевого кольору ($d_4^{20}=1.2107$, $n_D^{20}=1.5485$, M_{R_D} (знайдено - 72.81, обчислено - 72.70)). Знайдено, %: N 4.98; S 11.41. $C_{14}H_{15}NO_3S$. Обчислено, %: N 5.05, S 11.56.

Аналогічно синтезовані сполуки 10-12.

РЕЗЮМЕ

Досліджено взаємодію тетрафлуороборатів арендіазонію з додециловим, 2-(диметиламіно)етиловим та 2,3-епоксипропиловим естерами метакрилової кислоти в присутності роданидів. Показано, що модифікація алкоксильних радикалів молекул естерів метакрилової кислоти збільшенням числа атомів карбону, а також введенням електроноакцепторних груп, не призводить до зміни регіоселективності реакції тиоціанатоарилування та вияву амбідентності родан-групою.

РЕЗЮМЕ

Исследовано взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с додециловым, 2-(диметиламино)этиловым и 2,3-эпоксипропиловым эфирами метакриловой кислоты в присутствии роданидов. Показано, что модификация алкоксильных радикалов молекул эфиров метакриловой кислоты увеличением числа атомов углерода, а также введением электроноакцепторных групп, не приводит к изменению региоселективности реакции тиоцианатоарилрования и проявлению амбидентности родан-группой.

SUMMARY

The interaction of arendiazonium tetrafluoroborates with dodecyl, 2-(dimethylamino)ethyl and 2,3-epoxypropyl esters of methacrylic acids at presence of rhodanides was investigated. It was shown, that updating of alcoxyl radicals in molecules of ethers of metharylic acid by increase in number of atoms of carbon, and also by introduction of electronic acceptor groups, does not lead to change of regioselectivity of thiocyanatoarylation and to display of ambidenty-of rhodanide group.

ЛІТЕРАТУРА

1. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии нуклеофилов // Усп. химии.-1994.-Т. 63.- С.269-279.
2. Б.Д. Грищук, В.С. Барановський, П.М. Горбовий, М.І. Ганущак. Похідні α,β -ненасичених кислот і алільні сполуки в реакціях Меєрвейна та аніонарилування // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія.-2004.-Вип. 8.-С. 3-18.
3. Найдан В.М., Найдан Г.Д. Родангруппа в реакции Меєрвейна. //Журн. орг. химии.-1974.-Т. 10.-Вып. 3.-С. 664,665.
4. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование эфиров акриловой и метакриловой кислот // Журн. общ. химии.-1989.-Т. 59.-Вып. 5.-С. 1969-1972.
5. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония // Журн. общ. химии.-1993.-Т. 63.-Вып.10.-С. 2335-2341.
6. Билая Е.Е., Обушак Н.Д., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование α,β,β -трифторстирола // Журн. орг. химии.-1997.-Т. 33.-Вып. 7.-С. 1068-1071.
7. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я., Бруш Д.М. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллилов // Журн. общ. химии.-1993.-Т. 63.-Вып. 7.-С. 1655-1658.
8. Обушак Н.Д., Ганущак Н.И., Карпьяк В.В., Роговик М.П. Тиоцианатоарилрование аллильных соединений // Журн. общ. химии.-1993.-Т. 63.-Вып. 8.-С. 1823-1827.
9. 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. //Журн. общ. химии.-1996.-Т. 66.-Вып. 4.-С. 639-642.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.-С. 26-41.
11. Недоля Н.А., Хилько М.Я., Миналева А.И., Трофимов Б.А. Виниловые эфиры, содержащие эпосигруппу. XIV. Реакция с окислами. //Журн. орг. химии.-1987.-Т. 23.-Вып. 7.-С. 1426-1429.

Поступило до Редакції 11.04.2006 р.