

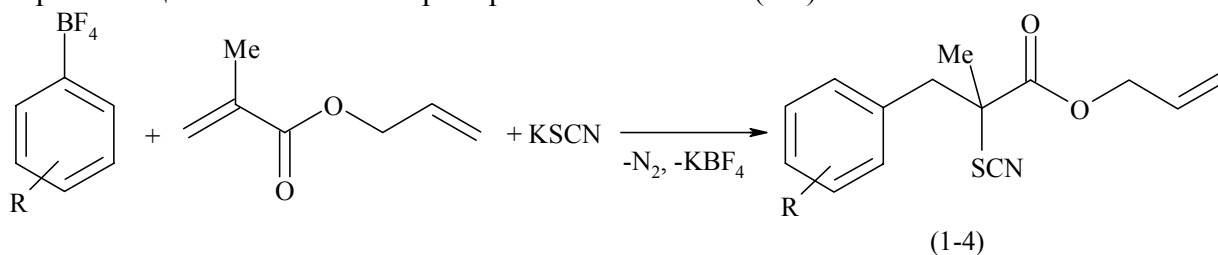
РЕАКЦІЇ ТЕТРАФЛУОРОБОРАТІВ АРЕНДІАЗОНІЇ З АЛІЛОВИМ ЕСТЕРОМ МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ПРИСУТНОСТІ РОДАНІДІВ

В реакції тиоціанатоарилування досліджено ряд біненасичених сполук з двома однаковими подвійними зв'язками [1]. Так, діакрилати гліколів [2,3] та N,N-метилєнбісакриламід [4] в умовах реакції утворюють моноаніонарильовані похідні, подальшим введенням яких у взаємодію з тетрафлуороборатами арендіазонію та роданідами можна одержати бісадукти тиоціанатоарилування [2-5]. Тиоціанатоарилування діалільних систем (діалілоксид [6], діалілсульфід [7], діалілові естери фталевої та ізофталевої кислот [8], діаліловий етер 1,1,1-триметилпропану [9]) відбувається з утворенням виключно моноадуктів, незважаючи на введення багатократних надлишків арилюючого та аніонідного реагентів.

На прикладі N-алілакриламідів [10] вперше досліджено тиоціанатоарилування біненасичених сполук з ізольованими кратними зв'язками різних фрагментів і встановлено, що даний процес обмежується лише подвійним зв'язком акриламідного фрагменту.

Метою даного дослідження є вивчення в реакції тиоціанатоарилування алілового естеру метакрилової кислоти.

Встановлено, що тетрафлуороборати арендіазонію взаємодіють з аліловим естером метакрилової кислоти (алілметакрилатом) в присутності роданід-аніонів та каталітичних кількостей солей купруму (II) у водно-ацетоновому (1:4) середовищі з утворенням алілових естерів 2-тиоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-4) за схемою:



R = H (1); 4-CH₃ (2); 4-CH₃O (3); 4-Br (4)

Реакція відбувається при -15÷-5⁰C, оптимальне співвідношення реагентів сіль діазонію – ненасичена сполука – роданід калію – каталізатор складає 1.4:1:1.4:0.14. Виходи адуктів (1-4) складають 32-56%. Реакція супроводжується побічним процесом – утворенням тіо- та ізотиоціанатоаренів.

Підвищення температури та введення двократного надлишку солі діазонію та аніонідного реагенту не змінює регіоселективності процесу та не впливає на вихід продуктів тиоціанатоарилування.

Виходи, константи, дані елементного аналізу синтезованих речовин (1-4) подані в таблиці 1.

Таблиця 1.

Виходи, константи та дані елементного аналізу алілових естерів 2-тиоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-4)

№ п/п	Вихід, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
				знайдено	обчислено	N	S		N	S
1	56	1.5472	1.1368	72.92	72.97	5.30	12.33	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂ S	5.36	12.27
2	49	1.5448	1.1196	77.74	77.80	5.03	11.58	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ S	5.09	11.64
3	43	1.5498	1.1660	79.58	79.65	4.79	10.95	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ S	4.81	11.01
4	32	1.5694	1.3857	80.49	80.66	4.04	9.33	C ₁₄ H ₁₄ BrNO ₂ S	4.12	9.42

Будову синтезованих сполук (1-4) підтверджують дані ІЧ і ЯМР ¹H спектроскопії. ІЧ спектри сполук (1-4) містять смуги поглинання тиоціанатної групи в області 2152-2156 см⁻¹, карбонільної групи – 1716-1726 см⁻¹, кратного зв'язку алільного фрагменту 1624-1644 см⁻¹.

Сpektри ЯМР ¹H адуктів (1-4) характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер в ділянці 7.49-6.83 м.д (мультиплет). Протони СН₂- і СН-груп алільного фрагменту утворюють мультиплети при 5.40-5.28 та 5.98-5.83 м.д., відповідно, а протони СН₂-груп, зв'язаних з ароматичними ядрами – двома дублетами при 3.37-3.35 м.д та 3.31-3.29 м.д. Протони метильних груп

характеризуються синглетами при 1.81-1.79 м.д., а протони CH_2 -груп, зв'язаних з атомом кисню – триплетами в області 4.69-4.66 м.д. (таблиця 2, рис. 1).

Таблиця 2.

Дані ЯМР ^1H спектрів алілових естерів 2-тіоціанато-2-метил-3-арилпропіонових кислот (1-4)

№	Хімічний зсув, δ м.д.						
	Ar	-CH=	$\text{CH}_2=$	-OCH ₂	CH_2Ar	CH ₃	R
1	7.33-7.18 м	5.96-5.83 м	5.39-5.28 м	4.68 т 4.66 т	3.36 д ($J_{\text{HH}} 7.2$ Гц) 3.30 д ($J_{\text{HH}} 6.9$ Гц)	1.79 с	-
2	7.14-7.08 м	5.97-5.84 м	5.39-5.29 м	4.69 т 4.67 т	3.36 д ($J_{\text{HH}} 7.2$ Гц) 3.30 д ($J_{\text{HH}} 6.9$ Гц)	1.80 с	2.35 с
3	7.12-6.83 м	5.98-5.86 м	5.38-5.30 м	4.68 т 4.66 т	3.37 д ($J_{\text{HH}} 7.1$ Гц) 3.31 д ($J_{\text{HH}} 6.8$ Гц)	1.80 с	3.73 с
4	7.49-7.15 м	5.96-5.84 м	5.40-5.29 м	4.68 т 4.66 т	3.35 д ($J_{\text{HH}} 7.4$ Гц) 3.29 д ($J_{\text{HH}} 7.0$ Гц)	1.81 с	-

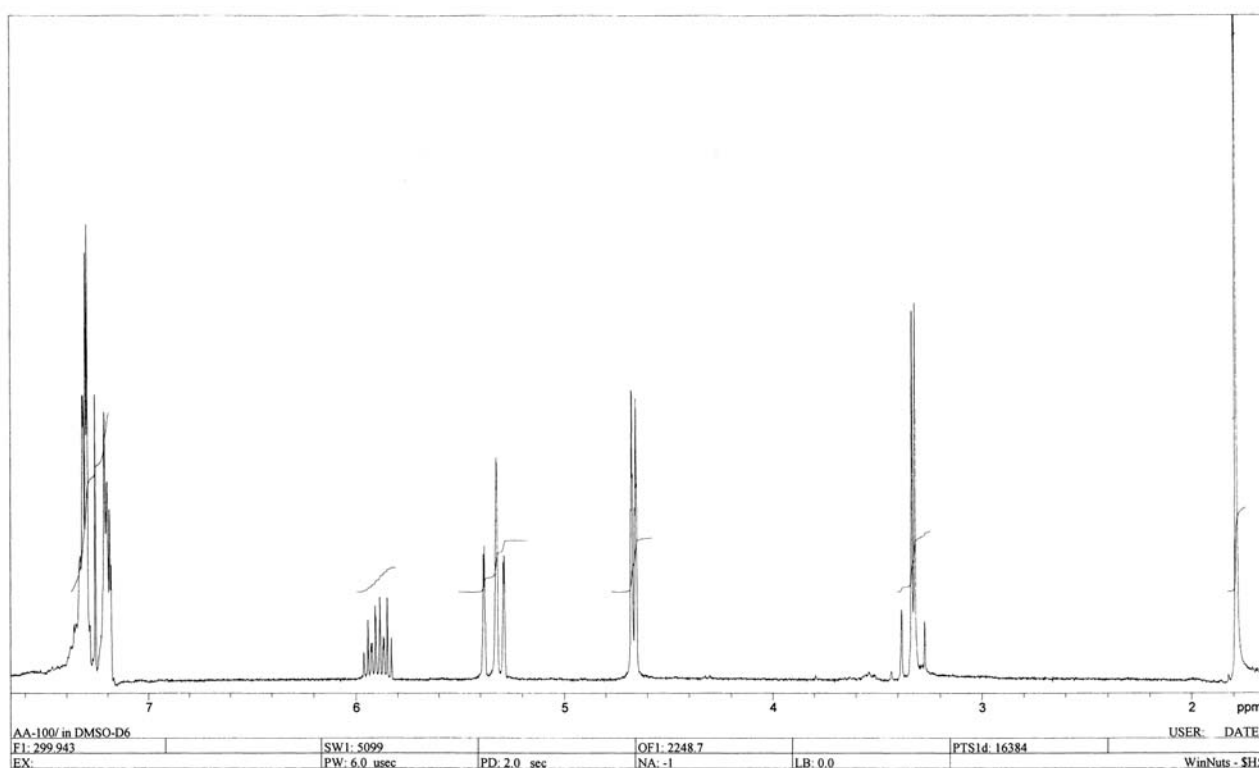


Рис.1. ЯМР ^1H спектрів алілового естеру 2-тіоціанато-2-метил-3-фенілпропіонової кислоти (1)

Таким чином, у випадку наявності в молекулі біненасиченої сполуки двох кратних карбон-карбонних зв'язків у складі різних фрагментів, реакції аніонарилювання проходять за більш реакційноздатним.

Експериментальна частина

ІЧ спектри синтезованих сполук записані у тонкій плівці на спектрофотометрі ИКС-29 (ЛОМО, Росія). Спектри ЯМР ^1H зняті в DMSO-D_6 на приладі Varian VXR-300, робоча частота 300 МГц, внутрішній стандарт – ГМДС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент: гексан – хлороформ – метанол 5:3:1).

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

До 15 мл (0.12 моль) алілметакрилату, 5.8 г (0.017 моль) гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 16,2 г (0.17 моль) тіоціанату амонію в 250 мл водно-ацетонової суміші (1:5) додавали протягом 120 хв. 32.0 г (0.17 моль) тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при $-15\div-10^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили хлоридом кальцію. Після упарювання діетилового етеру, залишок

хроматографували на колонці з Al_2O_3 (елюент – гексан-хлороформ 5:3). Після упарювання елюенту і очищення від слідів розчинників проводили ІЧ-спектрофотометричний аналіз одержаних фракцій. Проводили відбір фракцій, в яких спостерігалися смуги вбирання характеристичних груп продуктів тіоціанатоарилування. Одержано 17,4 г (56%) сполуки (1) у вигляді в'язкого масла темно-оранжевого кольору ($n_D^{20}=1.5472$, $d_4^{20}=1.1368$, M_{RD} (знайдено – 72.92, обчислено – 72.97)). Знайдено, %: N 5.30, S 12.33. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$. Обчислено, %: N 5.36, S 12.27.

Аналогічно синтезовані сполуки (2-4).

Література

1. Grishchuk B.D., Gorbovyi P.M., Baranovsky V.S., Ganushchak M.I. Reactions of aromatic diazonium salts with nucleophiles in the presence of unsaturated compounds // The abstract book of Second Conference on multicomponent reactions, combinatorial and related chemistry, MCR 2003. Genova, 2003. – P. 133.
2. 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.
3. 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.
4. Грищук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с N,N-метиленабисакриламидом в присутствии тиоцианат-аниона. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 6. – С. 1011-1014.
5. Грищук Б.Д., Барановский В.С., Горбовий П.М., Дроздова Е.Л. Синтез моно- і бітіоціанатоарильованих похідних діакрилатів гліколів реакцією аніонарилування // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2001.- Вып. 5. – С. 3-9.
6. Грищук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70 – Вып. 5. – С. 809-814.
7. Грищук Б.Д., Клименко 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 // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. – 1999. – Вып. 3. – С. 3-7.
8. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Барановский В.С., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование диаллиловых эфиров фталевой и изофталевой кислот. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 8. – С. 1342-1345.
9. Грищук Б.Д., Барановский В.С., Ковальский Я.П., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с моноаллиловым эфиром глицерина и диаллиловым эфиром 1,1,1-триметилпропана в присутствии тиоцианатов // Журн. общ. химии. – 2004. – Т. 74, Вып. 12. – С. 2019-2022.
10. 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.

Віра Коваль, Марія Лагодюк
наук. керівник – доц. Н.М. Страшнюк, доц. Л.Р. Грищак

ОСОБЛИВОСТІ ПОПУЛЯЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ РІДКІСНИХ, ДЕКОРАТИВНИХ ВИДІВ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ — ПЕРВОЦВІТУ ДРІБНОГО (*PRIMULA MINIMA L.*) ТА ПЕРВОЦВІТУ ГАЛЛЕРІ (*PRIMULA HALLERI GMEL.*)

Primula minima L., Primula halleri Gmel., віковий спектр, генеративне розмноження, вегетативне розмноження

Сучасні антропогенні зміни у флорі Карпат спричинюють різке скорочення ареалів багатьох видів рослин. До категорії зникаючих видів належать первоцвіт дрібний (*Primula minima L.*) та первоцвіт Галлері (*Primula halleri Gmel.*).

З'ясовано, що вид *P. minima* він зростає лише у високогір'ї Карпат на Чорногорі [Малиновський, 1980] до г. Ребра та в Мармароських Альпах. Порівняльний аналіз даних літературних джерел [Kulczynski et al., 1926; Zapalowicz, 1889] з результатами власних спостережень щодо сучасного поширення виду показав, що за останні 50 років на території Чорногори, кількість популяцій цього виду значно скоротилася. Інший досліджуваний вид роду *Primula* — *P. halleri* відноситься до кальцефільних видів і зростає локально на виходах вапнякових скель. Популяції цього виду збереглися лише на Драгобраті, Герашесці, Петросі, Говерлі, на Ненесці, хоча поодинокі особини трапляються ще на виходах вапнякових скель в інших місцях Свидовця, Чорногори й Мармароських гір, але популяцій не утворюють.