

- // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хім. - 1998. - Вип. 2. - С. 3-16.
92. Гришук Б.Д., Ганущак М.І. Некаталізовані реакції ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками в присутності зовнішніх нуклеofilів // Тези доп. Української конференції "Актуальні питання органічної та елементорганічної хімії і аспекти викладання органічної хімії у вищій школі". - Ніжин. - 2002. - С. 16.
 93. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Взаимодействие тетрафтороборатов арендiazония с диаллиловым эфиром в присутствии тиоцианато-нуклеофила // Журн. общ. химии. - 2000. - Т.70 - Вып. 5. - С. 809-814.
 94. Гришук Б.Д., Климишук С.І., Кравченко М.П., Горбовий П.М., Загричук Г.Я., Москович Л.Ф. Синтез 2-тіоціанато-1-арил-3-апілоксі(тіо)-пропанів та дослідження їх антимікробних властивостей // Наукові записки ТДПУ. Серія: Хімія. - 1999. - Вип. 3. - С. 3-7.
 95. Горбовий Петро, Більчук Людмила, Марушій Олександра-Лілія, Загричук Григорій, Гришук Богдан. Дослідження реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з диаліл-оксидом і диалілульфідом методами Ч. УФ-спектроскопії та високоефективної рідинної хроматографії // Українська наука: минуле, сучасне, майбутнє. Щорічник. - Тернопіль. - 1999. - С. 279-285.
 96. Загричук Г.Я., Барановський В.С. Дослідження реакції аніонарилювання диалілоксиду і диалілульфиду. // Тези доп. XVIII Української конференції з органічної хімії. Дніпропетровськ. - 1998. - С. 361.
 97. Гришук Б.Д., Загричук Г.Я., Горбовой П.М. Реакции арилдiazоний тетрафтороборатов с N-аллилакриламидом в присутствии роданид аниона // Журн. общ. химии - 1999. - Т. 69. - Вып. 2. - С. 283-285.

Поступило до Редакції 20.02.2004 р.

*Б.Д. Гришук, В.С. Барановський,
Г.М. Тулайдан, О.Є. Семенюк, П.М. Горбовий*

УДК 547.53:311.37

СИНТЕЗ ПРОДУКТІВ ЗМІШАНОГО АНІОНАРИЛЮВАННЯ ДІАКРИЛАТІВ ГЛІКОЛІВ

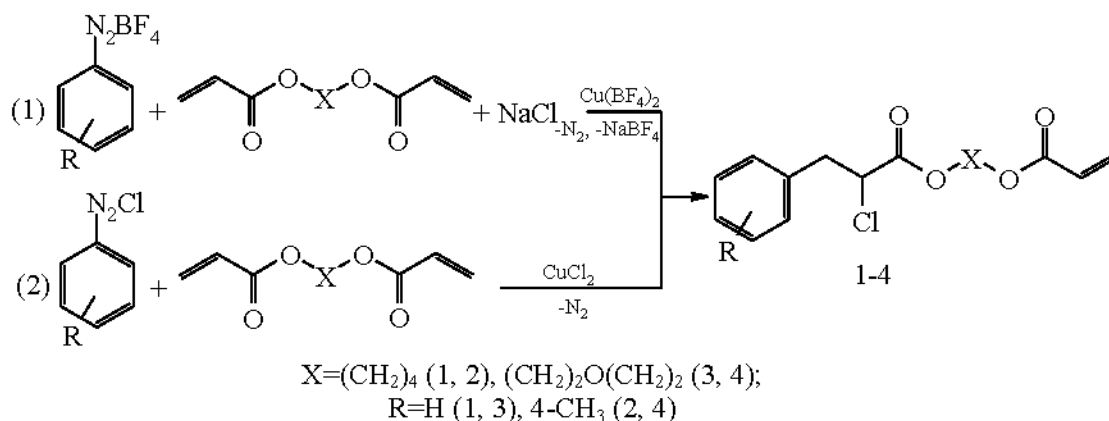
Попередніми дослідженнями [1-6] показано, що в умовах реакції аніонарилювання тіоціанатоарилювання діакрилатів гліколів та N,N-метилєнбісакриламід у проходить спочатку за одним, а потім за другим кратним зв'язком, відповідно з утворенням моно- і бісадуктів. Ці результати дозволили припустити, що введення моноаніонарильованих адуктів в реакцію з тетрафлуороборатами арендiazонію в присутності інших аніонів дозволить одержувати продукти змішаного аніонарилювання.

Як модельні сполуки нами вибрані діакрилати тетраметилєн- і дієтилєнглїколів, що характеризуються достатньо високою реакційною здатністю в реакції тіоціанатоарилювання [3, 4].

Встановлено, що вказані ненасичені сполуки взаємодіють з тетрафлуороборатами арендiazонію в присутності хлориду натрію і каталітичних кількостей хлориду купруму (II) з утворенням продуктів хлорарилювання за одним кратним зв'язком – 1-(2-хлор-3-арєнпропіонілокси)-4-акрилоїлоксибутанів (1, 2) і 1-(2-хлор-3-арєнпропіонілокси)-2-акрилоїлоксиетанів (3, 4).

Реакція проходить у водно-ацетоновому (1:2) середовищі при 10÷15⁰С і супроводжується утворенням значних кількостей хлорарєнів, фенолів і смолоподібних речовин невстановленої будови. Виходи моноадуктів хлорарилювання діакрилатів гліколів досягають 15-20%.

З метою підвищення виходів цільових продуктів було проведено пряме хлорарилювання досліджених ненасичених сполук. Встановлено, що в даному випадку виходи моноадуктів хлорарилювання підвищуються до 25-45%. Слід відзначити, що купрокаталітичне хлорарилювання діакрилатів гліколів аналогічно тіоціанатоарилюванню обмежується стадією моноадуктів (1-4).



Реакція відбувається у водно-ацетоновому (1:2) середовищі при $-10 \div -5^\circ\text{C}$ в присутності каталітичних кількостей хлориду купруму (II). Оптимальне співвідношення реагентів – сіль діазонію : ненасичена сполука : каталізатор складає 1.6:1:0.12. Дворазове збільшення співвідношення кількості діазосолі і каталізатора, відносно оптимального, не приводить до утворення продуктів приєднання за двома кратними зв'язками.

Фізико-хімічні константи сполук (1-4), одержаних за схемами (1) і (2) ідентичні.

Синтезовані 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)-4-акрилоілоксибутани (1, 2) і 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)етокси-2-акрилоілоксиетани (3, 4) – в'язкі рідини жовтого кольору, що при тривалому зберіганні полімеризуються. Виходи, константи, дані елементного аналізу, ІЧ і ЯМР ^1H спектрів синтезованих речовин (1-4) представлені в табл. 1 і 2.

Будова адуктів (1-4) узгоджується з даними ІЧ і ЯМР ^1H спектрів. ІЧ спектри зазначених сполук містять смуги поглинання карбонільної ($1716\text{-}1724\text{ cm}^{-1}$) групи, валентні ($1636\text{-}1644\text{ cm}^{-1}$) і деформаційні коливання ($808\text{-}812\text{ cm}^{-1}$, $980\text{-}984\text{ cm}^{-1}$) кратного зв'язку вільного акрилового фрагменту.

Спектри ЯМР ^1H характеризуються сигналами протонів ароматичних ядер $7.34\text{-}7.06$ м.д. (мультиплет). Сигнали метиленових протонів кінцевої винільної групи утворюють дублет дублетів в області $6.35\text{-}6.30$ (цис-Н) і $5.97\text{-}5.92$ (транс-Н) з константами спінової взаємодії 10 Гц і 15 Гц відповідно, а метинових протонів даної групи – дублет дублетів з хімічними зсувами $6.18\text{-}6.14$ м.д. і константою спінової взаємодії 10 Гц. Протон СН-групи, зв'язаної з атомом хлору, резонує в області $4.94\text{-}4.86$ м.д. (мультиплет).

Таблиця 1

Виходи, константи і дані елементного аналізу 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)-4-акрилоілоксибутанів (1, 2) і 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)етокси-2-акрилоілоксиетанів (3, 4)

№	Вихід, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Формула	Cl, %	
				Знайдено	Обчислено		Знайдено	Обчислено
1	41	1.5153	1.1623	80.67	80.94	C ₁₆ H ₁₉ Cl ₄	11.35	11.41
2	45	1.5144	1.1429	85.61	85.77	C ₁₇ H ₂₁ Cl ₄	10.80	10.92
3	44	1.5085	1.1815	82.51	82.69	C ₁₆ H ₁₉ Cl ₅	10.66	10.85
4	38	1.5197	1.1840	87.46	87.51	C ₁₇ H ₂₁ Cl ₅	10.19	10.40

Таблиця 2

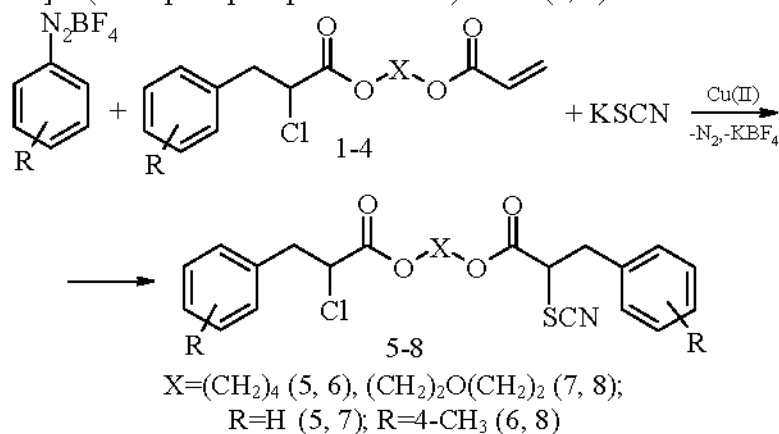
Дані ІЧ і ЯМР ^1H спектрів 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)-4-акрилоілоксибутанів (1, 2) і 1-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)етокси-2-акрилоілоксиетанів (3, 4)

№	ІЧ спектр (ν , cm^{-1})	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.
---	----------------------------------------	--------------------------------------------

	CH=CH ₂	C=O	
1	1636	1716	7.34-7.26 м (5H, Ph); 6.33 д. д (J _{HH} 11 Гц) (H-цис, =CH ₂); 6.16 д. д (J _{HH} 10 Гц) (1H, =CH-); 5.93 д. д (J _{HH} 14 Гц) (H-транс, =CH ₂); 4.88 д. д (J _{HH} 7 Гц) (1H, CH); 4.12 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.36 д. д (J _{HH} 8 Гц); 3.12 д. д (J _{HH} 8 Гц) (2H, CH ₂ Ph); 1.68-1.48 м (4H, -CH ₂ -CH ₂ -)
2	1636	1724	7.26-7.06 м (4H, C ₆ H ₄); 6.35 д. д (J _{HH} 11 Гц) (H-цис, =CH ₂); 6.18 д. д (J _{HH} 10 Гц) (1H, =CH-); 5.97 д. д (J _{HH} 14 Гц) (H-транс, =CH ₂); 4.92 д. д (J _{HH} 7 Гц) (1H, CH); 4.10 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.33 д. д (J _{HH} 8 Гц); 3.13 д. д (J _{HH} 8 Гц) (2H, CH ₂ C ₆ H ₄); 2.31 с (3H, CH ₃ C ₆ H ₄); 1.69-1.46 м (4H, -CH ₂ -CH ₂ -)
3	1644	1720	7.30-7.20 м (5H, Ph); 6.30 д. д (J _{HH} 10 Гц) (H-цис, =CH ₂); 6.14 д. д (J _{HH} 10 Гц) (1H, =CH-); 5.93 д. д (J _{HH} 15 Гц) (H-транс, =CH ₂); 4.92-4.86 м (1H, CH); 4.20 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.48 д. д (J _{HH} =2Гц) (4H, -CH ₂ -O-CH ₂ -); 3.33 д. д (J _{HH} 7 Гц); 3.10 д. д (J _{HH} 7 Гц) (2H, CH ₂ Ph)
4	1640	1720	7.24-7.08 м (4H, C ₆ H ₄); 6.32 д. д (J _{HH} 10 Гц) (H-цис, =CH ₂); 6.16 д. д (J _{HH} 10 Гц) (1H, =CH-); 5.92 д. д (J _{HH} 15 Гц) (H-транс, =CH ₂); 4.94-4.87 м (1H, CH); 4.23 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.46 д. д (J _{HH} =2Гц) (4H, -CH ₂ -O-CH ₂ -); 3.33 д. д (J _{HH} 7 Гц); 3.12 д. д (J _{HH} 7 Гц) (2H, CH ₂ C ₆ H ₄); 2.31 з (3H, CH ₃ C ₆ H ₄)

Отже, використання як арилюючих агентів хлоридів арендіазонію не приводить до зміни регіоселективності реакції аніонарилювання діакрилатів гліколів, що на першій стадії обмежується утворенням моноадуктів. Значно нижчі виходи арильованих хлоридів у порівнянні з раніше одержаними монотіоціанатними похідними [2] зумовлені значною різницею в нуклеофільності хлор- і тіоціанат-аніонів. В зв'язку з цим, становило інтерес дослідити одержані моноадукти в реакції з тетрафлуороборатами арендіазонію в присутності тіоціанатної групи.

Встановлено, що моноадукти хлорарилування діакрилатів тетраметилен- і діетиленгліколів (1-4) взаємодіють з тетрафлуороборатами арендіазонію в присутності тіоціанату калію з утворенням бісадуктів 1-(2-тіоціанато-3-аренпропіонілокси)-4-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)бутанів (5, 6) і 1-[2-(2-тіоціанато-3-аренпропіонілокси)етокси]-2-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)етанів (7, 8).



Реакція проходить у водно-ацетоновому (1:3) середовищі при 10÷15⁰С в присутності каталізатора – тетрафлуороборату купруму (II) і використанні 1,3-кратного надлишку солі діазонію і тіоціанату калію. Виходи бісадуктів (5-8) складають 26-38%. Бісадукти змішаного хлор- і тіоціанатоарилування – безбарвні кристалічні речовини з температурами топлення 86-99⁰С, що добре кристалізуються з метанолу. Виходи і константи синтезованих бісадуктів (5-8) представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Виходи, константи і дані елементного аналізу – 1-(2-тіоціанато-3-аренпропіонілокси)-4-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)бутанів (5, 6) і 1-[2-(2-тіоціанато-3-аренпропіонілокси)етокси]-2-(2-хлор-3-аренпропіонілокси)етанів (7, 8)

№	Вихід, %	T ⁰ _{пл.} , °C ^a	Знайдено, %			Формула	Обчислено, %		
			N	S	Cl		N	S	Cl
5	38	99	3.00	7.05	7.71	C ₂₃ H ₂₄ ClNO ₄ S	3.14	7.19	7.95
6	30	88	2.91	6.59	7.39	C ₂₅ H ₂₈ ClNO ₄ S	2.95	6.76	7.48
7	39	93	2.95	6.82	7.51	C ₂₃ H ₂₄ ClNO ₅ S	3.03	6.94	7.67
8	26	86	2.82	6.50	7.13	C ₂₅ H ₂₈ ClNO ₅ S	2.86	6.54	7.24

Примітка. а) Речовини перекристалізовані з метанолу

Будову бісадуктів змішаного аніонарилювання діакрилатів гліколів підтверджують дані ІЧ і ЯМР ¹H спектроскопії (табл. 4). ІЧ спектри цих сполук містять смуги поглинання тіоціанатної групи в області 2152-2156 см⁻¹.

Таблиця 4

Дані ІЧ і ЯМР ¹H спектрів бісадуктів змішаного аніонарилювання діакрилатів гліколів (5-8)

№	ІЧ спектр (ν см ⁻¹)	Спектр ЯМР ¹ H, δ, м. д.
	SCN	
5	2156	7.35-7.22 м (10H, 2Ph); 4.74 т [1H, CH(Cl)]; 4.50 т [1H, CH(SCN)]; 4.12 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.36-3.29 м, 3.15-3.06 м (4H, 2CH ₂ Ph); 1.65-1.57 м (4H, -CH ₂ -CH ₂ -)
6	2156	7.14-7.02 м [8H, 2C ₆ H ₄]; 4.77 т [1H, CH(Cl)]; 4.49 т [1H, CH(SCN)]; 4.10 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.35-3.27 м, 3.14-3.06 м [4H, 2(CH ₂ C ₆ H ₄)]; 2.25 с [6H, 2(CH ₃ C ₆ H ₄)]; 1.64-1.56 м (4H, -CH ₂ -CH ₂ -)
7	2152	7.33-7.18 м (10H, 2Ph); 4.75 т [1H, CH(Cl)]; 4.51 т [1H, CH(SCN)]; 4.24 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.52 д. д (4H, -CH ₂ -O-CH ₂ -); 3.38-3.28 м, 3.16-3.08 м (4H, 2CH ₂ Ph)
8	2152	7.16-7.01 м (8H, 2C ₆ H ₄); 4.76 т [1H, CH(Cl)]; 4.48 т [1H, CH(SCN)]; 4.23 т [4H, 2(-OCH ₂)]; 3.51 д. д (4H, -CH ₂ -O-CH ₂ -); 3.38-3.29 м, 3.16-3.07 м [4H, 2(CH ₂ C ₆ H ₄)]; 2.26 с [6H, 2(CH ₃ C ₆ H ₄)]

Спектри ЯМР ¹H характеризуються наявністю сигналів протонів ароматичних ядер 7.35-7.01 м. д. (мультиплет). Протони СН-груп, зв'язаних з атомами хлору і тіоціанатною групою утворюють два триплети 4.77-4.74 і 4.51-4.48 м. д., а протони СН₂-груп, зв'язаних з ароматичними фрагментами, - мультиплети в області 3.38-3.27 м. д. і 3.16-3.06 м. д. (табл. 4).

Таким чином, наявність двох однакових ненасичених реакційних центрів у молекулах діакрилатів гліколів і послідовний характер їх входження в реакції аніонарилювання дозволяє здійснювати синтез поліфункційних аралкільних похідних не лише з різними ароматичними замісниками, але й з різними аніонами.

Експериментальна частина

ІЧ спектри сполук (1-4) записані в тонкій плівці, а адуктів (5-8) у вазеліновому маслі на спектрофотометрі Specord M 80. Спектри ЯМР ¹H зняті в ДМСО-d₆ на приладі Varian VXR-300 (300 МГц), зовнішній стандарт – ГМДС. Індивідуальність синтезованих сполук встановлювали методом ТІХ на пластинках Silufol UV-254 (елюент – гексан – хлороформ, 3:1).

1-(2-Хлор-3-фенілпропіоніокси)-4-акрилоїлоксибутан (1).

а. До 0,05 моля діакрилату тетраметиленгліколю, 0,075 моля хлориду натрію, 0,0076 моля гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) у 250 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали протягом 1,5 год. 0,075 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Азот виділявся при 10 ÷ 15⁰С протягом 1,5 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 200 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили хлоридом кальцію. Після відгонки ефіру залишок хроматографували на колонці з Al₂O₃ (елюент – гексан : хлороформ 3:1). Після упарювання елюента проводили ІЧ спектрофотометричний аналіз і ТІХ контроль отриманих фракцій. Отримано 2,9 г (19%) сполуки (1) у виді в'язкого мастила жовтого кольору.

б. До 0,05 моля діакрилату тетраметиленгліколю, 0,0061 моль гексагідрату хлориду купруму (II) у 200 мл водно-ацетонової суміші (1:2) додавали протягом 1 год. розчин, що містив 0,081 моль хлориду фенілдіазонію. Азот виділявся при -5 ÷ -10⁰С протягом 2 год. Після припинення виділення азоту реакційну

суміш обробляли 150 мл діетилового етеру, промивали водою і сушили хлоридом кальцію. Виділення речовини (1) проводили аналогічно методиці *a*. Отримано 6,4 г (41%) сполуки (1).

Аналогічно отримані сполуки (2-4).

1-(2-хлор-3-фенілпропінілокси)-4-(2-тіоціанато-3-фенілпропінілокси)бутан (5).

До 0,03 моля 1-(2-хлор-3-фенілпропінілокси)-4-акрилоїлоксибутану (1), 0,003 моля гексагідрату тетрафлуороборату купруму (II) і 0,045 моля роданиду калію в 150 мл водно-ацетонової суміші (1:3) додавали протягом 1 год. 0,045 моль тетрафлуороборату фенілдіазонію. Виділення азоту активно проходило при $+10\pm+15^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год. Після припинення виділення азоту реакційну суміш обробляли 100 мл діетилового етеру, екстракт промивали водою і сушили сульфатом магнію. Після відгонки ефіру залишок хроматографували на колонці з Al_2O_3 (елюент – гексан – хлороформ 3:1). Отримано 5,7 г (38%) в'язкого мастила, що при стоянні викристалізувалося. Після його перекристалізації з метанолу отримано 3,7 г сполуки (5) з $T_{\text{пл}}^{\circ}=99^{\circ}\text{C}$.

Таким же способом отримані сполуки (6-8).

РЕЗЮМЕ

На прикладі діакрилатів тетраметилен- і діетиленгліколів вперше здійснена реакція змішаного аніонарилювання. Взаємодією солей діазонію з цими ненасиченими сполуками одержані адукти хлорарилування за одним кратним зв'язком – 1-(2-хлор-3-аренпропінілокси)-4-акрилоїлоксибутани і 1-(2-хлор-3-аренпропінілокси)-2-акрилоїлоксиетани. Введенням останніх у реакцію тіоціанатоарилування синтезовані біадукти – 1-(2-хлор-3-аренпропінілокси)-4-(2-тіоціанато-3-аренпропінілокси)бутани і 1-[2-(2-тіоціанато-3-аренпропінілокси)етокси]-2-(2-хлор-3-аренпропінілокси)етани.

РЕЗЮМЕ

На примере диакрилатов тетраметилен- и диэтиленгликолей впервые осуществлена реакция смешанного анионарилувания. Взаимодействием солей диазония с этими непредельными соединениями получены аддукты хлорарилуования по одной кратной связи - 1-(2-хлор-3-аренпропионилокси)-4-акрилоилоксибутаны и 1-(2-хлор-3-аренпропионилокси)-2-акрилоилоксиэтаны. Введением последних в реакцию тиоцианатоарилуования синтезованы биаддукты - 1-(2-хлор-3-аренпропионилокси)-4-(2-тиоцианато-3-аренпропионилокси)бутаны и 1-[2-(2-тиоцианато-3-аренпропионилокси)этокси]-2-(2-хлор-3-аренпропионилокси)этаны.

SUMMARY

ЛІТЕРАТУРА

1. Горбовий П.М., Барановський В.С., Ковальський Я.П., Ганущак М.І., Гришук Б.Д. Дослідження діакрилатів гліколів в реакції тіоціанатоарилування // Тези XIX Української конференції з органічної хімії. – Львів, 2001. – С. 205.
2. Гришук Б.Д., Барановський В.С., Горбовий П.М., Дроздова Е.Л. Синтез моно- і бітіоціанатоарилуованих похідних діакрилатів гліколів реакцією аніонарилювання // Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету. Серія: Хімія. – 2001.– Вип. 5. – С. 3-9.
3. Горбовой П.М., Барановский В.С., Ковальский Я.П. Гришук 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.
4. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ковальский Я.П., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилуование диакрилата диэтиленгликоля // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 9. – С. 1497-1500.
5. Барановский В.С., Горбовой П.М., Гришук Б.Д. Тиоцианатоарилуование бинепредельных соединений с изолированными кратными связями // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002». Секция «Химия». – Т. 1. – Москва, 2002. – С.47.
6. Baranovskyi V.S., Gorbovyi P.M., Grishchuk B.D. The catalytic anionarylation of biunsaturated compounds with isolated double bonds // Abstracts of papers of Third Youth School-Conference on Organic Synthesis (YSCOS-3), Saint-Petersburg, Russia, 2002. – P. 67.
7. Гришук Б.Д., Барановский В.С., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие тетрафтороборатов арилдиазония с N,N-метиленбисакриламидом в присутствии тиоцианат-аниона. // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, Вып. 6. – С. 1011-1014.

Поступило до Редакції 18.03.2004 р.