

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

ГОРБОВИЙ Петро Максимович

УДК 547.638+547.556.7

РЕАКЦІЇ АРОМАТИЧНИХ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЮ
З НЕНАСИЩЕНИМИ СПОЛУКАМИ У ПРИСУТНОСТІ
ТІОЦІАНАТ- І N,N-ДИЕТИЛДИТІОКАРБАМАТ-АНІОНІВ

02.00.03 - органічна хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1994



00756352 (S)

Робота виконана на кафедрі хімії Тернопільського державного педагогічного інституту.

Наукові керівники: - доктор хімічних наук, професор
Ганущак Микола Іванович,
- кандидат хімічних наук, доцент
Грищук Богдан Дмитрович.

Офіційні опоненти: - доктор хімічних наук, професор
Стадничук Мирослав Дмитрович,
- кандидат хімічних наук, доцент
Новіков Володимир Павлович.

Провідна організація: - Інститут органічної хімії АН України.

Захист дисертації відбудеться "30" січня 1995 р. о 15
годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д 068.36.05 при
Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою:
290646, Львів-13, пл. Св.Юра 3/4, корп. 8, ауд. 339.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній біблі-
отеці Державного університету "Львівська політехніка" за адре-
сою: Львів-13, вул.Професорська, 1.

Автореферат розіслано "28" грудня 1994 року.

Вчений секретар
спеціалізованої ради Д. 068.36.05,
д.х.н., професор

В.А.Федорова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Одним із головних завдань синтетичної органічної хімії ненасичених сполук є розробка простих і ефективних методів regio- і стереонаправленого введення різних функціональних груп у їх вуглецевий скелет.

У цьому плані представляє значний інтерес дослідження реакцій ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками у присутності різних аніоідних реагентів.

Ця реакція дозволяє одержувати в одну стадію важкодоступні жирноароматичні поліфункціональні сполуки, які представляють значний інтерес в хімії тонкого органічного синтезу як фізіологічно активні речовини, органічні напівпровідники та присадки до мастил.

Зведення в реакцію з ароматичними солями діазонію широкого кола ненасичених сполук різноманітної природи у присутності аніоідних реагентів сприяє розвитку теоретичних уявлень про механізм перебігу реакції.

Враховуючи вищесказане, слід вважати, що вивчення реакції ароматичних солей діазонію з мононенасиченими сполуками і 1,3-дієнами в присутності тіоціанат- і N,N-диетилдітіокарбамат-аніонів є актуальним.

МЕТА РОБОТИ. Метою роботи є вивчення закономірностей взаємодії ароматичних солей арилдіазонію з алкенами і 1,3-алкадієнами та подальший розвиток уявлень про механізм перебігу реакції. Для досягнення цієї мети вирішувались такі завдання:

- аналіз літературних даних про взаємодії ароматичних солей

діазонію з алкенами і 1,3-алкадієнами у присутності зовнішніх нуклеофілів;

- вивчення взаємодії ненасичених сполук з солями арилдіазонію у присутності роданід-аніону;

- вивчення взаємодії мононенасичених сполук з солями арилдіазонію у присутності N,N-диетилдитіокарбамат-аніону;

- встановлення закономірностей перебігу реакцій ненасичених сполук з солями арилдіазонію на прикладі реакцій тіоціанато-, ізотіоціанато- і N,N-диетилдитіокарбаматоарилування;

- розробка нових методів синтезу цінних у практичному плані жирноароматичних сполук, таких як: тіоціанати, ізотіоціанати, тіосечовини, N,N-диетилдитіокарбамати та їх застосування.

НАУКОВА НОВИЗНА І ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ. Систематично досліджено взаємодію сульфатів, нітратів і тетрафтороборатів арилдіазонію з ефірами акрилової і метакрилової кислот, хлористим вінілом і хлористим вініліденом, хлористим і бромистим алілами, акриламідом, дивінілом і ізопреном у присутності роданід-аніону.

Показано, що N,N-диетилдитіокарбаматоарилування ефірів акрилової і метакрилової кислот проходить задовільно як у каталітичних, так і некаталітичних умовах. На прикладі N,N-диетилдитіокарбаматоарилування акрилонітрилу вперше встановлено, що реакції аніонарилування і арилування можуть проходити паралельно.

Досліджено реакційну здатність синтезованих 2-ізоціанато-1-арил-3-бутенів з аміаком, метиламіном і диетиламіном. Розроблено високоефективні методи синтезу моно-, 1,3-ди- і 1,1,3-тризаміщених тіосечовин - N-(1-арил-3-бутен-іл-2) тіосе-

човин.

На основі реакції аніонарилювання розроблені ефективні одностадійні методи синтезу цінних важкодоступних поліфункціональних сполук - жирнозроматичних тіоціанатів, ізотіоціанатів і N,N-диетилдитіокарбаматів.

Показано, що значна частина синтезованих сполук має яскраво виражені антигрибкові і антибактеріальні властивості. Проведена кореляція між їх будовою і фізіологічною активністю.

Встановлено, що добавки N,N-диетилдитіокарбаматобензолів до веретенного масла АУ у два рази підвищують навантаження зварювання, критичне навантаження, індекс задиру, а також покращують протизношувальні властивості.

Досліджено вплив різних факторів на напрямленість реакції аніонарилювання. Знайдено умови стереоселективного введення функціональних груп і арильних радикалів у вуглецевий скелет олефінів та дієнів, що робить можливим ціленаправлений синтез сполук необхідної структури.

Встановлені закономірності перебігу реакції аніонарилювання та виконані квантово-хімічні розрахунки дозволили запропонувати механізм реакції.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Основні положення досліджень доповідались на V-му Всесоюзному симпозиумі з органічного синтезу (Москва, 1988 р.), Всесоюзній конференції молодих вчених "Сучасні проблеми органічного синтезу" (Іркутськ, 1988 р.), XVII-ій Всесоюзній конференції "Синтез і реакційна здатність органічних сполук сірки" (Тбілісі, 1989 р.), Всесоюзному семінарі "Хімія фізіологічно активних речовин"

(Чорногловка, 1989р.), семінарі-нараді "Виробники і споживачі органічних реактивів" (Єреван, 1989 р.), I-й Всесоюзній конференції з теоретичної органічної хімії (Волгоград, 1991 р.), XVI-й Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992р.), XXXV-XLII наукових конференціях Тернопільського педагогічного інституту (Тернопіль, 1986-1992 рр.).

ПУБЛІКАЦІЇ. За матеріалами роботи опубліковано 18 статей і 9 тез доповідей.

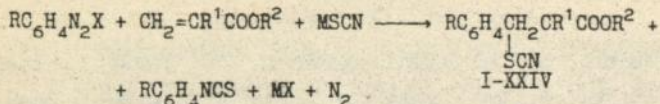
ОСОБИСТИЙ ВНЕСОК дисертанта полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні основних положень та висновків.

ОБ'ЄМ І СТРУКТУРА ДИСЕРТАЦІЇ. Робота викладена на 174 стор. машинописного тексту і складається із вступу, огляду літератури, п'яти розділів, загальних висновків і списку літератури. У дисертації є 32 рисунки, 27 таблиць, бібліографічний список літератури нараховує 126 джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність роботи, визначені об'єкти дослідження.

У першому розділі систематизовані літературні дані про взаємодію нітратів, сульфатів, хлоридів, тетрафтороборатів арилдіазонію з мононенасиченими сполуками та і,β-дінами у присутності зовнішніх нуклеofilів, джерелом яких були солі лужних металів або амонію. Показано, що у реакції досліджувались такі аніоноідні реагенти, як хлориди, броміди, йодиди, фториди, сульфідн, нітрити, роданіди, O,O-диетилтіофосфати,



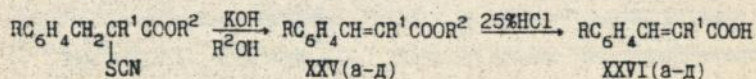
I: R=H, R¹=H, R²=CH₃; II: R=π-CH₃, R¹=H, R²=CH₃; III: R=м-CH₃, R¹=H, R²=CH₃; IV: R=π-CH₃O, R¹=H, R²=CH₃; V: R=H, R¹=H, R²=C₄H₉; VI: R=π-CH₃, R¹=H, R²=C₄H₉; VII: R=м-CH₃, R¹=H, R²=C₄H₉; VIII: R=π-CH₃O, R¹=H, R²=C₄H₉; IX: R=H, R¹=CH₃, R²=CH₃; X: R=π-CH₃, R¹=CH₃, R²=CH₃; XI: R=м-CH₃, R¹=CH₃, R²=CH₃; XII: R=π-CH₃O, R¹=CH₃, R²=CH₃; XIII: R=H, R¹=CH₃, R²=C₂H₅; XIV: R=π-CH₃, R¹=CH₃, R²=C₂H₅; XV: R=м-CH₃, R¹=CH₃, R²=C₂H₅; XVI: R=π-CH₃O, R¹=CH₃, R²=C₂H₅; XVII: R=H, R¹=CH₃, R²=C₄H₉; XVIII: R=π-CH₃, R¹=CH₃, R²=C₄H₉; XIX: R=м-CH₃, R¹=CH₃, R²=C₄H₉; XX: R=π-CH₃O, R¹=CH₃, R²=C₄H₉; XXI: R=H, R¹=CH₃, R²=130-C₄H₉; XXII: R=π-CH₃, R¹=CH₃, R²=130-C₄H₉; XXIII: R=м-CH₃, R¹=CH₃, R²=130-C₄H₉; XXIV: R=π-CH₃O, R¹=CH₃, R²=130-C₄H₉.

Вихід продуктів I-XXIV становить 50-70%. Поряд з тіоціанатозарилуванням проходить утворення ізотіоціанатобензолів, виходи яких становлять ~ 20%. У відсутності солей міді утворення ізотіоціанатобензолів переважає над тіоціанатозарилуванням акрилатів, про що свідчать виходи цільових продуктів (18-34%). В ІЧ-спектрах сполук I-XXIV спостерігаються вузькі смуги вбирання карбонільної і тіоціанатної груп відповідно у межах 1726-1740 і 2140-2150 см⁻¹. ПМР-спектри одержаних сполук містять сигнали протонів складноєфірної і метиленової груп, а також ароматичних ядер. ПМР-спектри сполук I-VIII містять сигнали протонів метиленової і метинові груп. Ці протони внаслідок наявності хіральності атома вуглецю утворюють спінову систему АВХ і проявляються у вигляді мультиплетів в

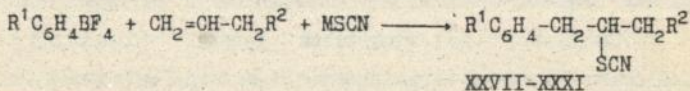
межах 3.18-3.21 і 3.89-3.93 м.д. відповідно. У ПМР-спектрах сполук IX-XXIV спостерігаються сигнали протонів метильної групи в межах 1.65-1.76 м.д.

Будова діазосолі і мононенасиченої сполуки, а також умови проведення реакції (ацетонова або водно-ацетонове середовище) практично не впливають на виходи 1-тіоціанато-1-алкоксикарбоніл-2-арилетанів. У випадку введення у реакцію тетрафтороборату м-толіддіазонію виходи дещо нижчі (40%).

Нами вивчено властивості сполук I-XXIV по відношенню до лугів. При кип'ятінні їх із спиртовим розчином лугу проходить відщеплення роданистоводневої кислоти і омилення складнсефірної групи. Таким чином були одержані транс-коричні кислоти з виходами ~ 40-80%.



Нами досліджено взаємодію тетрафтороборатів арилдіазонію з хлористим і бромистим алілом у присутності тіоціанат-аніону. Встановлено, що тетрафтороборати арилдіазонію взаємодіють з хлористим і бромистим алілом в ацетоні або водно-ацетоновому (1+3) середовищі у присутності роданидів калію (натрію, амонію) з утворенням 2-арил-1-хлорметил(бромметил)етилтіоціанатів:

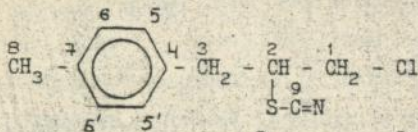


XXVII: R¹=H, R²=Cl; XXVIII: R¹=п-CH₃, R²=Cl; XXIX: R¹=п-CH₃O, R²=Cl; XXX: R¹=м-CH₃, R²=Cl; XXXI: R¹=H, R²=Br.

ПМР-спектри речовин містять сигнали протонів ароматичних ядер в межах 7.02-7.42 м.д. Сигнали протонів метиленових груп,

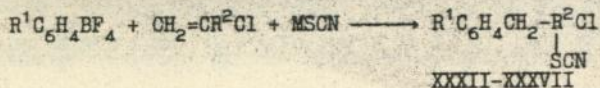
зв'язаних з ароматичними ядрами і галогенами спостерігаються у вигляді дублет-дублетів - 3.16 і 2.85 м.д. з константами спин-спінової взаємодії 6 і 8 Гц. Сигнали протонів метинових груп, внаслідок наявності хіральності атома вуглецю, проявляються мультиплетом в межах 3.60+3.98 м.д.

На прикладі 2-тіоціанато-1-(п-толил)-3-хлорпропану було підтверджено будову сполук XXVII-XXXI методом ЯМР ^{13}C спектроскопії. Спектр сполуки XXVII:



містить такі сигнали: 19.12(C⁶), 36.32(C³), 48.80(C¹), 51.16(C²), 116.23(C⁹), 128.08(C⁴), 128.29(C⁵, C^{5'}), 132.42(C⁶, C^{6'}), 136.01(C⁷). В ІЧ-спектрах синтезованих сполук спостерігаються смуги вбирання C-Cl зв'язків 720-780 cm^{-1} , ароматичних ядер 1580-1610, 3010-3040 cm^{-1} і вузької смуги вбирання, характерної для валентних коливань тіоціанатної групи 2140-2150 cm^{-1} . Необхідною умовою проходження реакції є наявність каталізатора - солей міді або заліза. Виходи 2-тіоціанато-1-арил-3-хлор(бром) пропанів становлять 25-64%.

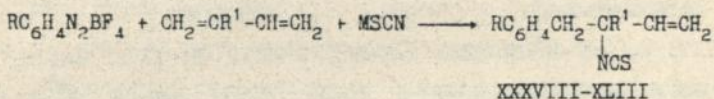
Нами вивчалась взаємодія тетрафтороборатів арилдіазонів з хлористим вінілом і хлористим вініліденом, в результаті чого було встановлено, що продуктами реакції відповідно є 1-тіоціанато-1-хлор- і 1-тіоціанато-1,1-дихлор-2-арилетани, які утворюються за схемов:



XXXII: $R^1=H, R^2=H$; XXXIII: $R^1=p-CH_3, R^2=H$; XXXIV: $R^1=p-CH_3O, R^2=H$; XXXV: $R^1=H, R^2=Cl$; XXXVI: $R^1=p-CH_3, R^2=Cl$.
 XXXVII: $R^1=p-CH_3O, R^2=Cl$.

Реакція проходить у присутності солей міді або заліза. Виходи продуктів становлять 73-82%. В ІЧ-спектрах синтезованих сполук спостерігаються інтенсивні вузькі смуги вбирання, характерні для валентних коливань груп атомів CCl і CCl_2 у межах $800-860\text{ см}^{-1}$. У межах $1598-1618\text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги вбирання бензольних ядер, а вузька смуга в межах $2167-2172\text{ см}^{-1}$ характерна для валентних коливань тіоціанатної групи. Спектри ПМР отриманих сполук містять сигнали протонів ароматичних ядер і метиленової групи відповідно в межах 7.25-7.31 м.д. і 3.37-3.97 м.д. Крім того, у спектрах ПМР сполук XXXII-XXXIV протон метинові групи проявляється у вигляді триплету в межах 5.24-5.37 м.д.

Взаємодією тетрафторборатів арилдіазонію з дивінілом і ізопреном у присутності тіоціанатів лужних металів нами були одержані 2-ізоціанато-1-арил-3-бутени:



XXXVII: $R=H, R^1=H$; XXXIX: $R=p-CH_3, R^1=H$; XL: $R=p-CH_3O, R^1=H$; XLI: $R=H, R^1=CH_3$; XLII: $R=p-CH_3, R^1=CH_3$; XLIII: $R=p-CH_3O, R^1=CH_3$.

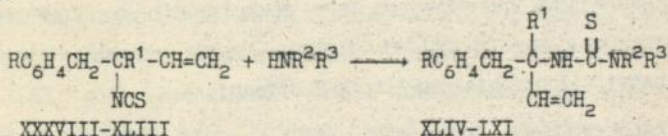
Як каталізатори у даній реакції були випробувані такі солі міді(II): ацетат, гідроксикарбонат і тетрафторборат. Виходи 2-ізоціанато-1-арил-3-бутенів у випадку застосування вказаних каталізаторів практично ідентичні і становлять 47-63%. Нами встановлено, що реакція може проходити і у відсутності ка-

талізатора, проте виходи 2-ізоціанато-1-арил-3-бутенів на 17-24% нижчі. Реакція проходить при $-30^{\circ}\dots-15^{\circ}\text{C}$.

В ІЧ-спектрах виділених речовин спостерігається широка смуга вбирання з максимумом 2100 см^{-1} , характерна для валентних коливань ізоціанатної групи, а також дві смуги в межах 990 і $910-940\text{ см}^{-1}$, які можна приписати площинному і непоштинному конформерам. В області вбирання $\text{C}=\text{C}$ зв'язку спостерігається одна смуга 1640 см^{-1} .

У ПМР-спектрах сполук спостерігаються сигнали протонів ароматичних ядер, CH_2 і CH протонів вінільних груп відповідно в межах $7.24-6.77$, $5.76-4.79$ і $4.94-4.78$ м.д. Сигнали двох протонів груп атомів $\text{Ar}-\text{CH}_2$ знаходяться в межах $2.96-2.83$ м.д.

Нами встановлено, що 2-ізоціанато-1-арил-3-бутени є зручними вихідними реагентами для одержання моно-, 1,3-ди- і 1,1,3-тризамішених тіосечовин - N-(1-арилбутен-3-іл-2) тіосечовин:



XLIV: $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; XLV: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; XLVI: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; XLVII: $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$; XLVIII: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$; XLIX: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$; L: $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$; LI: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$; LII: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$; LIII: $\text{R}=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$; LIV: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; LV: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; LVI: $\text{R}=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$; LVII: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$; LVIII: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$; LIX: $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$; LX: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$; LXI: $\text{R}=\text{п}-\text{CH}_3\text{O}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$.

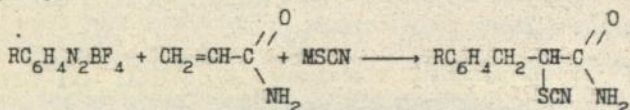
Виходи тіосечовин становлять ~ 76-90%.

В ІЧ-спектрах тіосечовин XLIV-LXI, записаних у таблетках з KBr або мікрошарі, незалежно від ступеня заміщення при атомах азоту, вбирання тіосечовинного фрагменту $\nu_{(NH)}$ представлено однією широкою смугою в межах $3250-3350 \text{ см}^{-1}$ з підмаксимумами. У спектрах розведених розчинів 3-дизаміщених тіосечовин L-LII, LIX-LXI, які містять одну NH групу (в положенні 1), остання проявляється надто вузькою смугою з максимумом біля 3450 см^{-1} . Низьке значення $\nu_{(NH)}$ в мікрошарі 3330 см^{-1} і значно вище в розчині CCl_4 вказує на наявність асоціатів (за рахунок водневих зв'язків з участю NH груп) і на їх подальше руйнування при розбавленні розчину. Групування атомів HNCNH в спектрі 3-монозаміщених тіосечовин XLVII-XLIX, LVI-LVIII проявляються у височастотній області двома смугами середньої інтенсивності при 3440 і 3420 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням вільних NH груп. У спектрах 3-незаміщених тіосечовин XLIV-XLVI, LIII-LV характерна наявність трьох смуг у межах 3460 , 3380 і 3440 см^{-1} . Перші дві можна віднести до ν_{as} і ν_s NH_2 групи, третя смуга 3440 см^{-1} відноситься до валентних коливань вторинної NH групи тіосечовинного фрагменту.

У ПМР-спектрах спостерігаються сигнали протонів ароматичних ядер у межах 7.25-6.76 м.д., а також сигнали протонів NH груп тіосечовинного фрагменту в межах 9.12-8.76 м.д. Сигнали протонів угруповань атомів Ar-CH_2 проявляються у вигляді двох дублет-дублетів з константами спин-спінової взаємодії 7 Гц в межах 2.93-2.76 м.д. Протони $-\text{CH}_2$ груп вінільного фрагменту молекул проявляються у вигляді дублетів з константою спин-спінової взаємодії 9 Гц, в межах 5.06-4.81 м.д., а протон

=СН груп цього ж фрагменту проявляється синглетом в межах 4.94-4.92 м.д. Сигнали протону СН груп речовин XLIV-LII проявляється у вигляді двох дублет-дублетів з константами спин-спінової взаємодії 5 Гц в межах 5.86-5.74 м.д.

З метою розширення границь реакції роданарилування ми дослідили можливості її проходження у присутності акриламідю. Встановлено, що тетрафтороборати зрилдіазонію взаємодіють з акриламідом у водно-ацетоновому середовищі (1:2) у присутності каталітичних кількостей солей міді збо заліза і добовок роданидів лужних металів з утворенням амідів α -тіоціанато- β -арилпропіонових кислот:

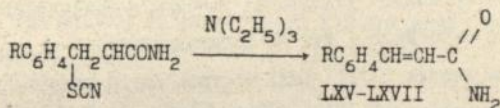


LXII: R=H; LXIII: R=p-CH₃; LXIV: R=p-CH₃O.

Реакція проходить при температурі -12...-10 °С. Виходи амідів α -тіоціанато- β -арилпропіонових кислот становлять 65-78%.

В ІЧ спектрах амідів α -тіоціанато- β -арилпропіонових кислот містяться смуги вбирання карбонільної та аміногруп відповідно в межах 1690-1696 і 3200-3445 см⁻¹. Крім цього спектри сполук містять інтенсивні вузькі смуги вбирання тіоціанатної групи в межах 2275-2245 см⁻¹. ІМР спектри містять сигнали протонів метиленових, метинових, амідних груп і ароматичних ядер відповідно в межах 3.31-3.34, 4.39-4.55, 6.02-6.62 і 7.11-7.22 м.д.

Вивчено деякі хімічні властивості синтезованих речовин. Так, при взаємодії ІХ з триетиламіном проходить елеменування тіоціанатного водню з утворенням амідів β -арилакрилових кислот:

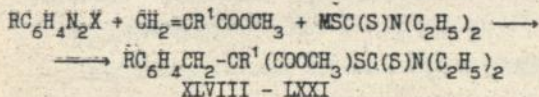


LXV: R=H; LXVI: R=p-CH₃; LXVII: R=p-CH₃O.

Виходи амідів β-арилакрилових кислот - 66-72%.

У третьому розділі описано взаємодію солей діазонію з ефірами акрилової і метакрилової кислот та акрилонітрилом у присутності солей N,N-диетилдітіокарбамінової кислоти.

Нами встановлено, що тетрафтороборати, сульфати і нітрати арилдіазонію взаємодіють з ефірами акрилової та метакрилової кислот у присутності солей N,N-диетилдітіокарбамінової кислоти з утворенням 1-N,N-диетилдітіокарбамато-1-метоксікарбоніл-2-арилетанів:



LXVIII: R=R¹=H; LXIX: R=p-CH₃, R¹=H; LXX: R=p-CH₃O, R¹=H;

LXXI: R=H, R¹=CH₃; X=BF₄⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻; M=Na⁺, K⁺, NH₄⁺.

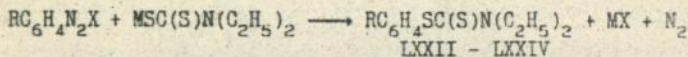
Реакція проходить при -50...-20 °C в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищі при мольному співвідношенні солі діазонію і солей N,N-диетилдітіокарбамінової кислоти 1:1.5. Слід відмітити, що N,N-диетилдітіокарбаматоарилування акрилатів проходить практично однаково як у присутності, так і у відсутності каталізатора - солей Cu(II) або Fe(II). Порядок введення реагентів у реакційне середовище не впливає на виходи цільових продуктів, однак у випадку застосування сульфатів і нітратів арилдіазонію виходи речовин LXVIII-LXXI іміжі на 25-30%. Це пояснюється тим, що водні розчини солей діазонію мають рН 3-4,

а в цих умовах проходить утворення *N,N*-диетилдитіокарбамінової кислоти, яка є нестійкою і тут же розкладається.

ІЧ-спектри сполук LXVIII-LXXI містять смуги вбирання карбонільної групи в межах $1737-1717 \text{ см}^{-1}$. Поширена смуга вбирання з максимумом 1160 см^{-1} (C-S) разом із смугою вбирання середньої інтенсивності при 1470 і інтенсивною смугою при 980 см^{-1} (ν_{as} CSS) відповідають дітіокарбаматному фрагменту.

ПМР-спектри речовин містять сигнали протонів складноєфірної, метиленової і метинові груп, які проявляються у вигляді триплетів відповідно в межах $2.63-2.65$ і $3.18-3.41$ м.д. Метильна група сполуки LXXI, яка знаходиться в ланцюзі, проявляється у вигляді синглету з максимумом 1.78 м.д.

Нами встановлено, що солі діазонію взаємодіють в ацетоновому або водно-ацетоновому середовищах як у присутності, так і у відсутності солей Cu(II) або Fe(II) з солями *N,N*-диетилдитіокарбамінової кислоти з утворенням *N,N*-диетилдитіокарбаматобензолів.



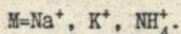
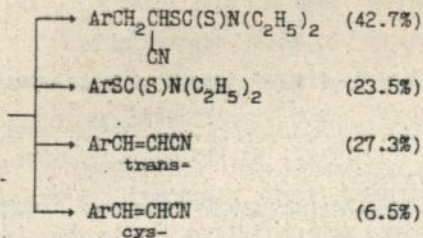
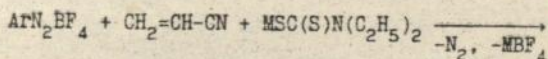
LXXII: R=H; LXXIII: R=p-CH₃; LXXIV: R=p-CH₃O;

X=BF₄⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻; M=Na⁺, K⁺, NH₄⁺.

Виходи *N,N*-диетилдитіокарбаматобензолів становлять 60-70%. ПМР-спектри речовин LXXII-LXXIV містять сигнали протонів ароматичних ядер і етильних груп.

Ми дослідили взаємодію тетрафтороборатів арилдiazонію з акрилонітрилом у присутності солей *N,N*-диетилдитіокарбамінової кислоти. Дослідження показали, що тетрафтороборат *p*-толідіазонію взаємодіє з акрилонітрилом в каталітичних

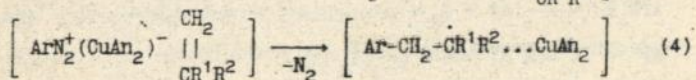
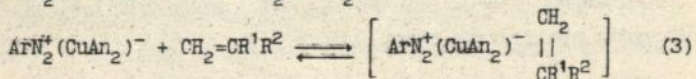
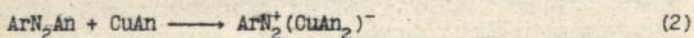
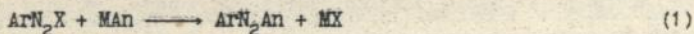
умовах у присутності натрієвої солі N,N-диетилдитіокарбамінової кислоти неоднозначно:

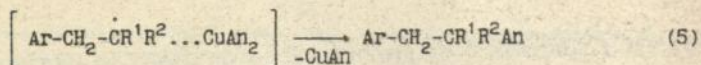


Дослідження реакції, а також ідентифікацію продуктів проводили методами ІЧ-, ПМР-спектроскопії та висхідно-ефективною рідинною хроматографією.

Нами встановлено, що взаємодія ароматичних солей діазонію з ненасиченими сполуками у випадку реакції аніонарилювання може проходити як в каталітичних, так і в некаталітичних умовах.

На основі власних експериментальних даних найбільш імовірний механізм реакції з участю солей металів змінної валентності можна відобразити такою схемою:

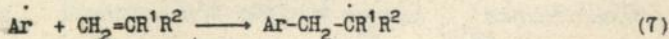
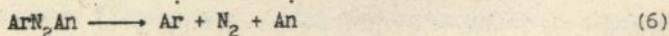


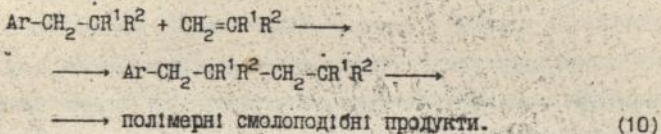
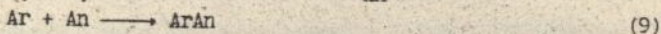
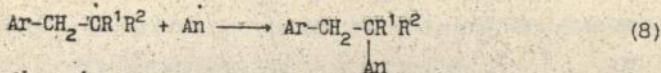


На стадії 1 проходить обмін аніонами між тетрафтороборатом арилдіазонію та взятю у реакцію сіллю. Відтак за участю діазогрупи утворюється подвійна сіль (стадія 2), яка в умовах реакції з ненасиченою сполукою перетворюється в потрібний реакційний комплекс (А), відповідальний за стереохімічний шлях процесу (стадія 3). Далі, за рахунок внутрішньосферного переносу електрона від Cu(I) на катіон діазонію в комплексі (А) проходить виділення азоту діазогрупи і утворення Ag. Останній, не виходячи з клітки, ініціює синтез жирноароматичних радикалів (стадія 4), котрі з CuAn₂ і дають кінцеві продукти аніонарилювання.

Співставлення будови і виходів речовин I, IX, XXVII, XXXII, XXXV, XXXVII і LXII з їх теоретичними термодинамічними характеристиками, отриманими квантово-хімічними розрахунками за методом MNDO, підтвердило запропоновану схему механізму реакції і довело вплив природи замісника біля подвійного зв'язку на результат взаємодії. Різниця в ~19 кДж/моль між розрахованою тепловою утворення XXXVII та її ізоструктурним гіпотетичним аналогом - 2-тіоціанато-1-феніл-3-бутеном - довела термодинамічний контроль синтезів ізотіоціанатів на основі ароматичних солей діазонію, дивінілу та тіоціанат-аніону.

Проходження реакції аніонарилювання у відсутності катализатора можна представити такою схемою:





На першій стадії солі діазонію взаємодіють з аніоноідними реагентами в утворення аніонарилдїазонію, який легко розкладається (стадія 6). Утворений арильний радикал вступає у взаємодію з олефіном, утворюючи при цьому жирноароматичний радикал (В) (стадія 7). Пізніше напрям реакції визначається стабільністю цього радикалу. Якщо радикал (В) достатньо стабільний, то проходить процес аніонарилювання ненасичених сполук (стадія 8); якщо ж радикал (В) нестабільний, то проходить реакція (10), в результаті якої в основному утворюються полімерні смолоподібні речовини.

Проведені квантово-хімічні розрахунки за методом MNDO проміжних жирноароматичних радикалів для випадків утворення продуктів I, IX, XXVII, XXXII, XXXV, XLI, LXII підтвердили запропоновану схему радикального шляху реакції і показали, що для досліджуваних об'єктів проміжні частинки з радикальним центром на третинному атомі вуглецю стійкіші, ніж жирноароматичні частинки з вторинним радикальним центром. Отримані дані корелюють з виходами продуктів тіоціанатоарилування ненасичених сполук ароматичними солями діазонію.

Таким чином, тіоціанато- та N,N-диетилдитіокарбаматоарилування ненасичених сполук проходить як окисно-відновна реакція з

участю каталізаторів - солей металів змінної валентності, або без них.

У четвертому розділі описано деякі аспекти практичного застосування одержаних сполук. Нами вперше встановлено, що 2-ізоціанато-1-арил-3-бутени володіють ефективними антибактеріальними властивостями по відношенню до грампозитивних (*S.aureus*), споротворних (*B.subtilis*) бактерій і антигрибковими властивостями по відношенню до дерматофітів і дріжджових грибків (*S.cerevisiae*).

Виділяються антимікотичними властивостями 1-тіоціанато-1-метоксикарбоніл-2-фенілетан і антистафілококовими та антибактеріальними властивостями 1-тіоціанато-1-бутоксикарбоніл-2-фенілетан. Нами знайдено, що *N,N*-диетилдитіокарбаматобензолу більш як у 2 рази підвищують навантаження зварювання, критичне навантаження, індекс задиру і проявляють добрі протизношувальні властивості, знижуючи діаметр плями зношення до 0.55 мм.

У п'ятому розділі описано експериментальні дані з синтезу вихідних речовин, продуктів реакцій тіоціанато- і *N,N*-диетилдитіокарбаматоарилування ненасичених сполук, а також їх перетворення.

ВИСНОВКИ

I. Вперше систематично досліджено взаємодію тетрафтороборатів арилдіазенію з ненасиченими сполуками як у каталітичних, так і некаталітичних умовах у присутності тіоціанатів і *N,N*-диетилдитіокарбаматів лужних металів і амонію. Розроблено препаративний метод синтезу жароароматичних тіоціанатів, ізоціанатів і *N,N*-диетилдитіокарбаматів, які містять тіоціанатну,

ізоціанатну і N,N-диетилдітіокарбаматну групи як біля вторинного, так і біля третинного вуглецевих атомів в α -розташуванні до електронноакцепторного угруповання.

Запропоновано схеми механізмів проходження реакцій як в каталітичних, так і некаталітичних умовах.

2. Показано, що виходи продуктів тіоціанатоарилювання мононенасичених сполук визначаються природою суострату, характером і місцем замітника в ароматичному ядрі солі діазонію. Отримано ряд тіоціанатопохідних ефірів акрилової і метакрилової кислот, хлористого вінілу і хлористого вінілідену, хлористого і бромистого алілів та акриламідів, які характеризуються високою реакційною здатністю по відношенню до нуклеофільних реагентів. Це дало можливість з високими виходами отримати замічені транскоричні кислоти, їх ефіри і амідів.

3. Встановлено, що ароматичні солі діазонію взаємодіють з дивінілом і ізопреном як у ацетоновому, так і у водно-ацетоновому середовищах у присутності солей міді і добавок тіоціанатів лужних металів з утворенням 2-ізоціанато-1-арил-3-бутенів. Показано, що каталізатором цієї реакції є тетрафтороборат міді (II). У відсутності каталізатора виходи 2-ізоціанато-1-арил-3-бутенів нижчі на 17-24%.

4. Досліджена реакційна здатність 2-ізоціанато-1-арил-3-бутенів у реакції з аміаком, метиламіном, диетиламіном. В результаті цього розроблені високоефективні методи синтезу моно-, 1,3-ди- та 1,1,3-тризамічених тіосечовин N-(1-арилбутен-3-іл-2) тіосечовин.

5. На прикладі N,N-диетилдітіокарбаматоарилювання акрилатів показано, що збільшення ступеня нуклеофільності аніону в

аніонічному реагенті робить можливим протікання реакції аніон-арилування і у відсутності каталізатора. Основними продуктами реакції є І-N,N-диетилдитіокарбамато-І-алкоксикарбоніл-2-арилетани. У відсутності олефіну взаємодія солей діазонію з солями N,N-диетилдитіокарбамінової кислоти проходить з утворенням N,N-диетилдитіокарбаматобензолів.

6. Дослідженням реакції тетрафтороборатів арилдіазонію з акрилонітрилом у присутності натрієвої солі N,N-диетилдитіокарбамінової кислоти доведено, що ступінь активації кратного зв'язку олефіну суттєво впливає на її напрямленість. Продуктами реакції є І-N,N-диетилдитіокарбамато-І-ціано-2-арилетани, цис- і транс- форми нітрилів арилкоричних кислот, N,N-диетилдитіокарбаматобензоли. Показано, що реакції аніонарилування і арилування можуть проходити і паралельно.

7. Встановлено, що добавки N,N-диетилдитіокарбаматобензолів до веретінного мастила АУ у два рази підвищують навантаження зварювання, критичне навантаження, індекс задиру та покращують протизношувальні властивості.

8. Знайдено, що тіоціанати- і ізотіоціанати володіють антибактеріальними і антимікробними властивостями по відношенню до *E.coli*, *S.aureus*, *P.aeruginosa*, *P.berugin*, *S.cerevisiae*, *C.albicans*, *A.niger*, *T.rubrum*, *T.mentagrophytes*, *B.subtilis*.

Основні положення дисертації викладені в наступних друкованих роботах.

І. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Реакции арилдиазониевых солей с алкенами и диенами в присутствии нуклеофилов // *Успехи химии*. -1994. -Т.63. -Вып.3. -С.269-279.

2. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Мельник А.И. Взаимодействие боротетрафторидов арилдиазония с изопреном в присутствии тиоцианатов щелочных металлов // Рукопись деп. в УкрНИИТИ 13.01.87. -N364. -Ук.87. -7с.

3. Грищук Б.Д., Горбовой П.М. Взаимодействие боротетрафторидов арилдиазония с дивинилом в присутствии тиоцианатов щелочных металлов. // Рукопись деп. в УкрНИИТИ 08.04.87. -N1171. -Ук.87. -7с.

4. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Лукашук Н.Н., Зерацкий И.Г., Дячук А.А. Тиоцианатоарилрование метиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот. // Рукопись деп. в УкрНИИТИ 08.09.87. -N2330. -Ук87. -7с.

5. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие боротетрафторидов арилдиазония с дивинилом и изопреном в присутствии тиоцианатов щелочных металлов. // Ж.общей химии. -1988. -Т.58. -Вып.3. -С.616-619.

6. Горбовой П.М., Сви́дeрская Л.П., Грищук Б.Д. Тиоцианатоарилрование непредельных соединений. // Тез. докл. Всесоюзной конференции молодых ученых "Современные проблемы органического синтеза". -Иркутск (октябрь 1988). -С.25.

7. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Взаимодействие солей диазония с непредельными соединениями в присутствии роданидов. // Тезисы докл. V Всеобширного симпозиума по органическому синтезу "Новые методы и реагенты в тонком органическом синтезе". -Москва. (декабрь 1988). -С.30-31.

8. Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Сви́дeрская Л.П., Ганущак Н.И. Дитиокарбаматоарилрование непредельных соединений. // Тез. докл. XVII Всесоюзной конф. "Синтез и реакционная способность органи-

ческих соединений серы." -Тбилиси. (апрель 1989). -С.163.

9. Гриддук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Реакция анион-арилрования - удобный метод синтеза различных классов органических соединений.// Тез.докл. Семинара-совещания "Потребители и производители органических реактивов". -Ерван. (май 1989). -С.8-9.

10. Гриддук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование эфиров акриловой и метакриловой кислот.// Ж.общей химии. -1989. -Т.59, -Вып.8. -С.1868-1872.

11. Гриддук Б.Д., Проданчук И.Г., Горбовой П.М., Синченко В.Г. Синтез, противогрибковые и противомикробные свойства 1-тиоцианато-1-алкоксикарбонил-2-арилэтанов.// Тез.докл. Всесоюзного семинара "Химия физиологически активных соединений". -Черноголовка. (ноябрь 1989). -С.78.

12. Гриддук Б.Д., Горбовой П.М., Свидерская Л.П., Дячук А.А., Тихонов В.П., Ганущак Н.И. Некатализируемое взаимодействие солей диазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот в присутствии солей N,N-диэтилдитиокарбамниновой кислоты.// Ж.общей химии. -1990. -Т. 60. -Вып.2. -С.432-436.

13. Гриддук Б.Д., Проданчук И.Г., Горбовой П.М., Нивалов В.Н., Синченко В.Г. Синтез, противогрибковые и противомикробные свойства 1-тиоцианато-1-алкоксикарбонил-2-арилэтанов.// Хим.-фарм. журнал. -1990. -Т.24. -Вып.2 -С.139-140.

14. Гриддук Б.Д., Проданчук И.Г., Горбовой П.М., Нивалов В.Н., Синченко В.Г. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства 2-изотиоцианато-1-арил-3-бутенов.// Хим.-фарм. журнал. -1990. -Т.24. -Вып.11. -С.25-26.

15. Гриддук Б.Д., Горбовой П.М., Вовк М.В., Дячук А.А.,

Мартыняк И.Е., Ганущак Н.И. 2-изотиоцианато-1-арил-3-бутены и их взаимодействие с аммиаком и алифатическими аминами.// Укр. хим. журнал. -1991. -Т.57. -№1. -С.89-95.

16. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Кудрик Е.Я. Необычное взаимодействие хлористого и бромистого эллилов с тетрафторборатами арилдiazония в присутствии роданидов щелочных металлов.// Тез. доп. I Всесоюз. конф. по теорет. орган. химии. -Волгоград. (сентябрь 1991). -С.175.

17. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Ганущак Н.И. Тиоцианатоарилрование хлористого винила и хлористого винилдена.// Ж.общей химии. -1991. -Т.61. -Вып.11. -С.2583-2588.

18. Гришук Б.Д., Проданчук И.Г., Синченко В.Г., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я. Синтез, противобактериальные и противогрибковые свойства 1-тиоцианато-1-хлор- и 1-тиоцианато-1,1-дихлор-2-арилэтанов.// Хим.-фарм. журнал. -1991. -Т.25. -Вып.12. -С.47-48.

19. Горбовой П.М., Гришук Б.Д., Филинов Ю.П. Синтез и свойства N,N-диэтилдитиокарбаматобензолов как присадок к маслам.// Нефтепереработка и нефтехимия. -1991. -Вып.40. -С.63-65.

20. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак М.Г., Кудрик Е.Я., Гришук В.Б., Тихончук О.Г., Михальчук О.М. Дослідження реакції форміларилування двівнілу методом газорідної хроматографії.// Тез. доп. XVI Української конференції з органічної хімії. -Тернопіль. -1992. -С.242.

21. Гришук Б.Д., Горбовой П.М., Кудрик Е.Я., Гришук В.Б., Бовк М.В., Свідерська Л.П. 3-Вінілпіридин в реакції роданарилування.// Тез. доп. XVI Української конференції з органічної хімії. -Тернопіль. (вересень 1992). -С.243.

22. Гришук В.Д., Горбовий П.М., Ганушак М.І. Каталітичне і некаталітичне аніонарилювання мононенасичених та дієнових сполук.// Тез.доп. XVI Української конференції з органічної хімії. -Тернопіль.(вересень 1992). -С.244.

23. Гришук В.Д., Проданчук М.Г., Сінченко В.Г., Горбовий П.М., Ганушак М.І., Кудрик Е.Я. Направлений синтез тиоціанатів та ізотиоціанатів на основі реакції аніонарилювання і їх протимікробна активність.// Тез.доп. XVI Української конференції з органічної хімії .-Тернопіль. (вересень 1992). -С.245.

24. Гришук В.Д., Горбовой П.М., Ганушак Н.И., Каталитическое и некаталитическое анионарирование диеновых и мононенасыщенных соединений и некоторые превращения продуктов реакции.// Рукопись деп. в УкрНИИТИ 04.02.93. -N107. -Ук93. -37 с.

25. Гришук В.Д., Горбовой П.М., Ганушак Н.И., Бруш Д.М., Кудрик Е.Я. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллила.// Рукопись деп. в УкрНИИТИ 04.02.93. -N108. -Ук93. -9с.

26. Гришук В.Д., Горбовой П.М., Ганушак Н.И., Бруш Д.М., Кудрик Е.Я. Тиоцианато- и хлорарилрование хлористого и бромистого аллилов.// Журнал общей химии. -1993. -Т.63. -Вып.7. -С.1655-1658 .

27. Гришук В.Д., Горбовой П.М., Ганушак Н.И., Кудрик Е.Я. Взаимодействие тетрафтороборатов ариллизония с акриламидом в присутствии тиоцианатов, бромидов, хлоридов щелочных металлов и аммония.// Журнал общей химии. -1993. -Т.63. -Вып.10. -с.2335-2341.

Горбовой П.М. "Реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии тиоцианат- и N,N-диэтилдитиокарбамат анионов".

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, Государственный университет "Львовская Политехника", Львов, 1994.

Защищаются закономерности взаимодействия сульфатов, нитратов и тетрафтороборатов арильдиазония с эфирами акриловой и метакриловой кислот, хлористым винилом, хлористым винилиденом, хлористым и бромистым аллилами, акриламидом, акрилонитрилом, дивинилом и изопреном в присутствии тиоцианатов и N,N-диэтилдитиокарбаматов щелочных металлов и аммония.

Gorbovoi Petro Maksymovych. Reactions of diazonium aromatic salts with unsaturated compounds in the presence thiocyanates- and N,N-diethyldithiocarbamate of anions.

This research is presented for receiving master's degree of sciences in specialization 02.00.03 - organic chemistry, State University "Lviv Politechnics", Lviv, 1994.

The research work under defence is devoted to intercourse of arildiazonium sulfates, nitrates and tetrafluoroborates with ethers of acryl and methacril acids, chlorvinyl, chlorvinylidene, chlor- and brom allyls, acrylamid, acrylnitriles, divinyl and isoprene in presence of thiocyanates, N,N-diethyldithiocarbamate alkalis metals and ammonium.

Ключові слова: реакція аніонарилювання, тиоцианати, ізотиоцианати, N,N-диетилдитіокарбамати, ІЧ-, ПМР-спектри, антибактеріальні, антимікробні властивості.



№ 31.634
АВ 31.634

Ідано в набір 21.ХІ.94. Підписано до друку 22.ХІ.94.
Формат 60x84/16. Зам. 3123. Тираж 100

ОП ТВК "Збруч"
м.Тернопіль, вул.Живова,11