

Идентификация циклических производных кетосульфидов

к.х.н. доц. Гневашева Л.М., к.т.н. Гневашев Д.А.

МГУПИ, Университет машиностроения

8(965)723-50-30, 8(495) 223-05-23, dengnevashev@mail.ru

Аннотация. На основании ИК- и ПМР-спектров идентифицированы циклические производные кетосульфидов 1,3-диоксоланы, которые, кроме самостоятельного интереса, могут быть активными реагентами. Раскрытие цикла 1,3-диоксолановой системы осуществлено магнийорганическими соединениями. Функциональные и непредельные производные циклических кеталей охарактеризованы физико-механическими методами и спектральными свойствами.

Ключевые слова: идентификация, физико-химический анализ, кетосульфиды, 1,3-диоксоланы

Процесс выяснения строения неизвестного соединения на основе комплексного изучения его свойств широко распространен как в научно-исследовательских работах, так и на производстве, когда возникает необходимость проанализировать пробу того или иного изучаемого вещества. Обычно для установления строения новых органических соединений совершенно необходимо применение ИК - спектроскопии. Анализ ИК – спектров, который применяется параллельно с классификационными химическими реакциями, является превосходным методом определения кратности связи и функциональных групп.

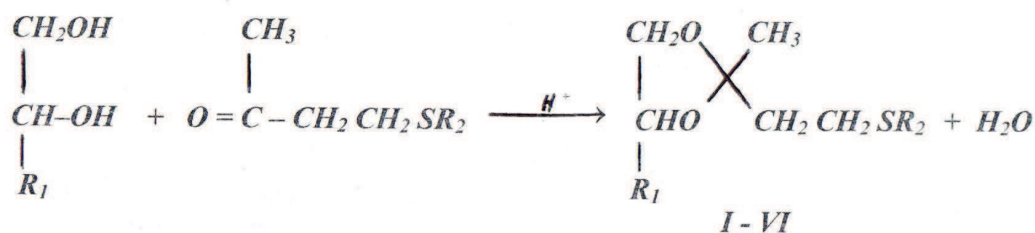
Для выяснения структуры веществ большую помощь оказывает метод ядерного магнитного резонанса на протонах. По существу, ПМР - спектроскопия представляет собой метод определения относительного расположения и числа спин - активных ядер протонов.

Данная работа посвящена определению структуры циклических и непредельных производных кетосульфидов - алкилтиоэтил -1,3 диоксоланов, реакционная способность которых позволяет использовать их для получения разнообразных сероорганических веществ.

Разработанный одним из авторов способ получения кетосульфидов, 1- алкилтио-3-бутанонов, общей формулы:



где: R - нормальный алкил, с 2-8 атомами углерода [1], имеет препаративное значение и позволяет широко использовать эти соединения в качестве полупродуктов органического синтеза. Так, широко используются сероорганические регуляторы полимеризационных процессов, экстрагенты редких и благородных металлов, инсектициды, лекарственные вещества и др.



где $R_1=\text{H}$; $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{I})$; $\text{C}_3\text{H}_7(\text{II})$; $\text{C}_4\text{H}_9(\text{III})$;

$R_1=\text{CH}_2\text{OH}$; $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{IV})$; $\text{C}_3\text{H}_7(\text{V})$; $\text{C}_4\text{H}_9(\text{VI})$;

Учитывая перспективность применения серосодержащих ацеталей в качестве пластификаторов, флотореагентов, компонентов сополимеризации, стабилизаторов хлорированных углеводородов, радиозащитных средств и лекарственных препаратов, нами проведена реакция кетализации кетосульфидов с этиленгликолем и глицерином. Синтез проводился с применением растворителя толуола и азеотропной отгонкой воды. В качестве катализатора ис-

пользовали полифункциональную сульфосалициловую кислоту.

Синтезированные алкилтиоэтил -1,3- диоксоланы (I-VI) представляют собой бесцветные подвижные (I-III) или вязкие (IV-VI) жидкости, не растворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях (эфире, хлороформе, бензоле). Состав и строение полученных веществ подтверждены физико-химическими константами, ИК - спектроскопией и спектральными характеристиками их производных.

В ИК - спектрах 1,3- диоксоланов (I-III) присутствует квартет полос поглощения, характерный валентным колебаниям С-О-С группы 1,3- диоксолановой системы в областях: 1030 см^{-1} ; 1060 см^{-1} ; 1120 см^{-1} ; 1150 см^{-1} ; полосы поглощения в областях 1380 см^{-1} ; 1460 см^{-1} - характеризуют деформационные симметричные и асимметричные колебания CH_3 - группы.

В ИК - спектрах 4-оксиметил – 2 – алкилтиоэтил - 1,3 - диоксоланов(IV-VI) наряду с вышеуказанным характерными частотами кетальных группировок, содержатся интенсивные широкие полосы в области 3400 см^{-1} , подтверждающие присутствие гидроксила, а так же полоса поглощения в области 880 см^{-1} , характерная 1,3- диоксолановому циклу. ИК-спектр соединения (V) представлен на рисунке 1.

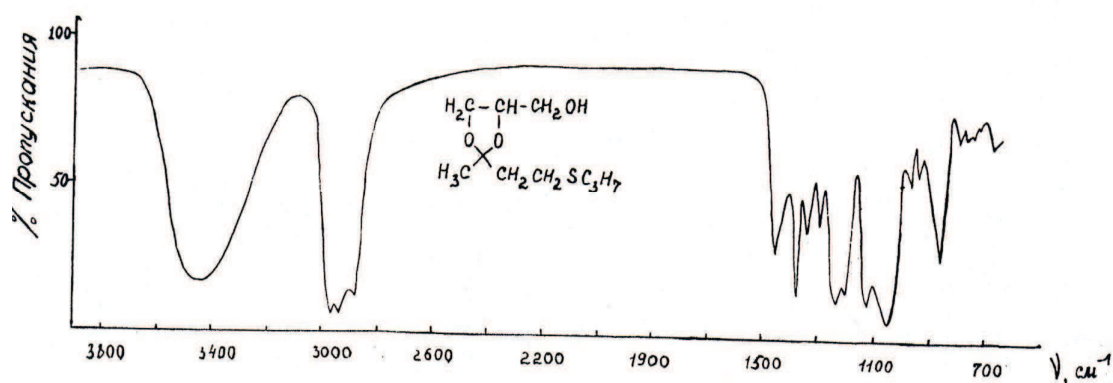


Рисунок 1. ИК – спектр:

2 – метил – 2 – (2 – пропилтиоэтил) – 4 оксиметил – 1,3-диоксолан

С целью с дальнейших превращений гидроксильной группы 1,3-диоксолана (V) был получен серосодержащий кеталь моноэфира глицерина (X) [2], ИК-спектр которого показал отсутствие валентных колебаний ОН-группы при наличии характерных полос поглощения кетальных группировок в областях 1060 см^{-1} , 1120 см^{-1} , соответствующих колебаниям С-О-С-О-С- связи, а также присутствие полос поглощения в областях 2825 см^{-1} для OCH_3 -группы; 1375 см^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям CH_3 , в области 1450 см^{-1} , характерным деформационным колебаниям CH_3O группы (рисунок 2).

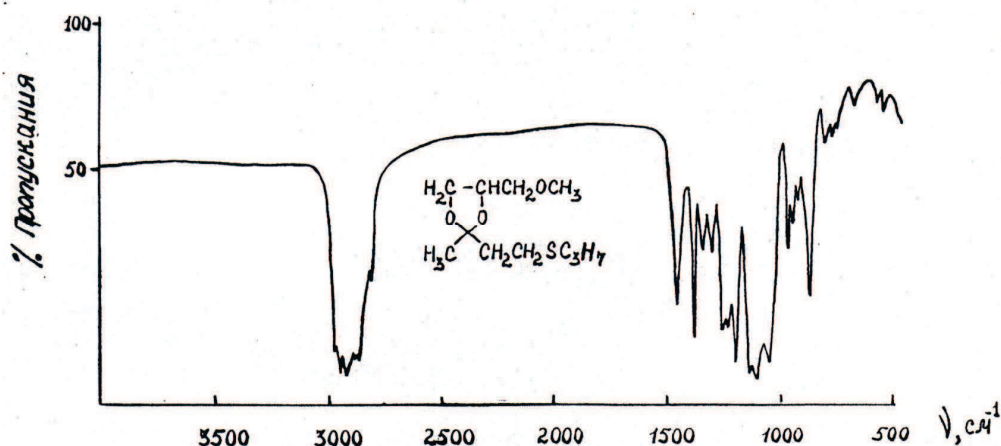


Рисунок 2. ИК – спектр:

2 – метил -2 – (2 – пропилтиоэтил) -4 – метоксиметил – 1,3-диоксолан (X)

Чистота 1,3-диоксолана (V) и его моноэфира (X), найдена методом ГЖХ составляет 99% и 98% соответственно [2].

ПМР - спектры 4-оксиметил-1,3-диоксолана (V) и его простого эфира 4-метоксиметил-1,3-диоксолана (X) [2] приведены на рисунках 3 и 4.

Интерес к реакциям циклических ацеталей с магнийорганическими соединениями не ослабевает, так как позволяет перейти к новым функциональным и непредельным соединениям, ранее труднодоступным веществам. Показано, что реакционная способность замещенных 1,3-диоксоланов с магнийорганическими соединениями повышается с увеличением числа и донорной силы заместителей в положении 2 [3]. Основные закономерности реакции оказались характерными и для этого ее варианта.

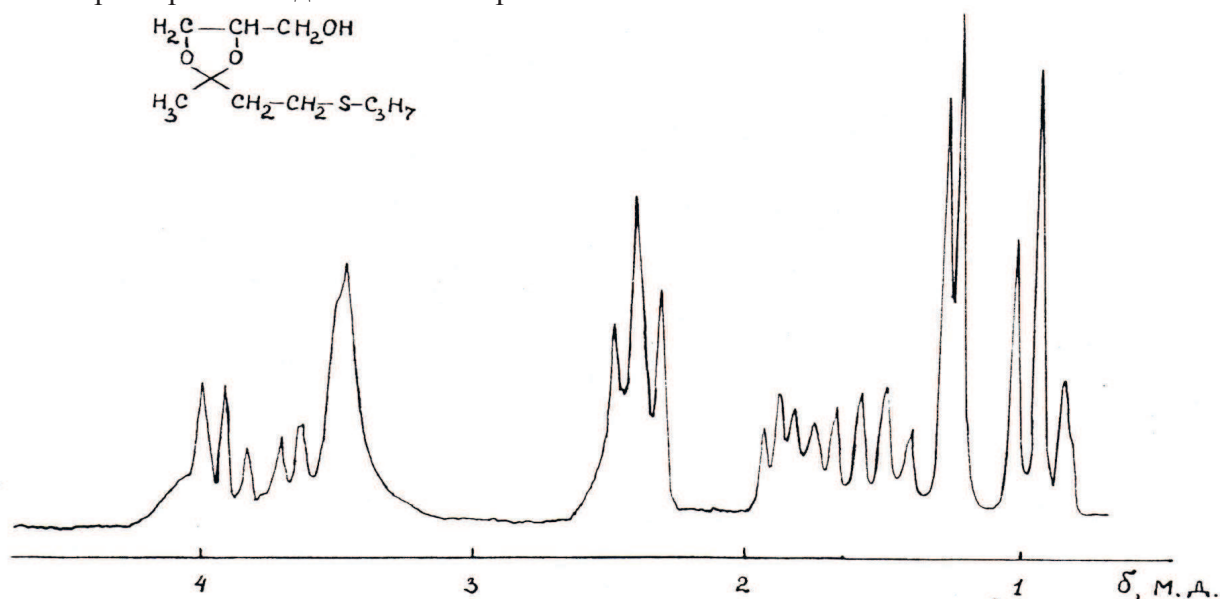


Рисунок 3. ПМР- спектр:

2 – метил - 2 - (2 – пропилтио) этил – 4 - 4 оксиметил – 1,3-диоксолан

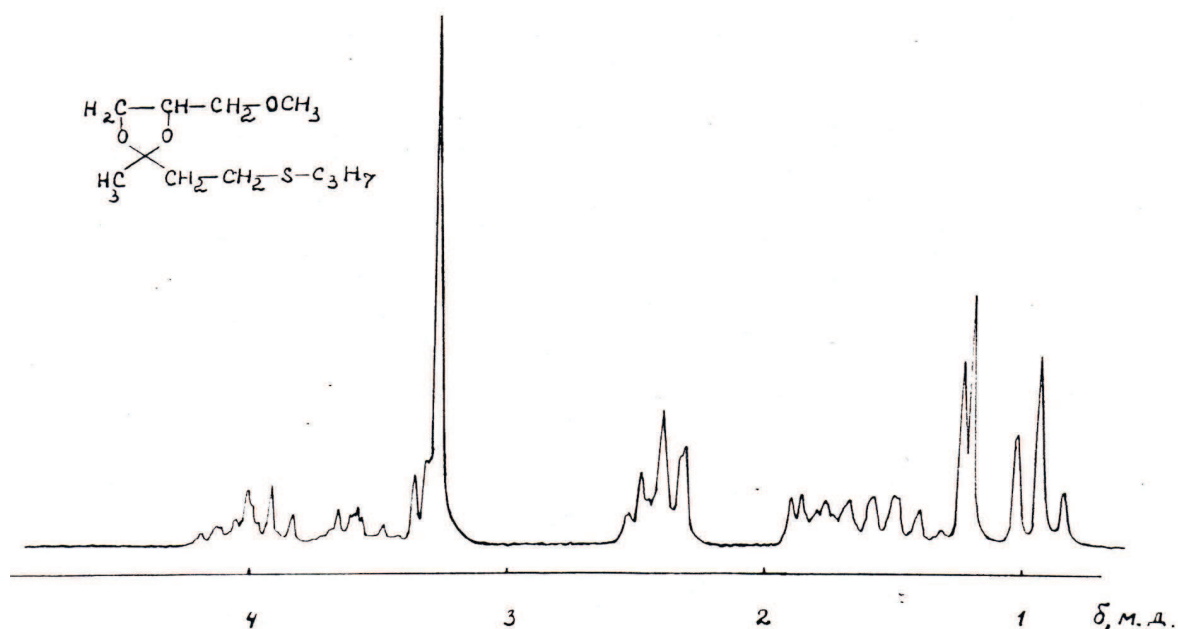
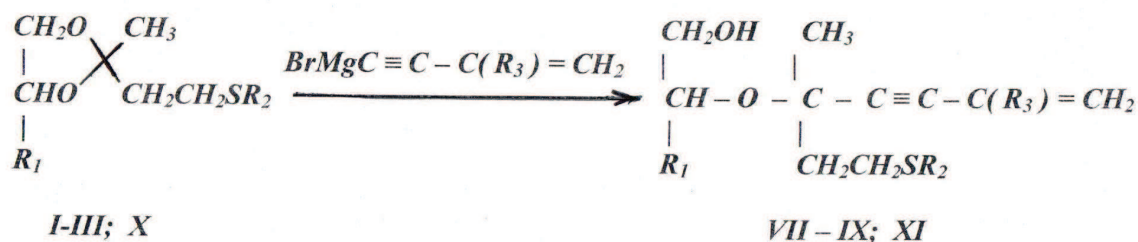


Рисунок 4. ПМР спектр:

2 - метил - 2 – (2 – пропилтио) этил – 4 – метоксиметил – 1,3-диоксолан

Размыкание ацетального цикла алкилтиоэтил- 1,3-диоксоланов (I-III) осуществлено в условиях реакции Гриньяра-Июича по схеме:



где, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (VII); C_3H_7 (VIII); C_4H_9 (IX).

$\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$; $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_7$ (X); $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ (XI).

Наибольший выход (65%) алкилтиоэфира (IX) получен при соотношении 1,3-диоксолан (III): винилэтинилмагнийбромид, равном 1:2,5 (растворитель – бензол, продолжительность реакции 1,5 часа, температура 90°C).

Все синтезированные алкилтиоэтилоксиэфиры (VII-IX) – прозрачные подвижные жидкости, обладающие специфическим запахом. Не растворяются в воде, но растворимы в органических растворителях (ацетоне, эфире, хлороформе, бензоле и т.д.)

Целевые продукты идентифицированы снятием ИК - и ПМР - спектров, а также физико-химическими константами. В ИК- спектрах эфиров (VII-IX) присутствуют полосы поглощения в областях: 2220 cm^{-1} ; характерные для $-\text{C}\equiv\text{C}-$ связи, 1605 cm^{-1} и 1610 cm^{-1} - для сопряженной кратной связи; 1095 cm^{-1} и 1055 cm^{-1} валентные колебания эфирной группировки С-О-С и С-О первичного гидроксила, а также полосы поглощения в областях: 925 cm^{-1} , 975 cm^{-1} , 1422 cm^{-1} и 3100 cm^{-1} , соответствующие деформационным и валентным колебаниям конечной винильной группы; полосы поглощения в областях – 3250 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} характерны колебаниям ОН - группы, включенной в межмолекулярную водородную связь. ИК-спектр соединения (IX) представлен на рисунке 5. ПМР-спектр соединения (IX) представлен на рисунке 6.

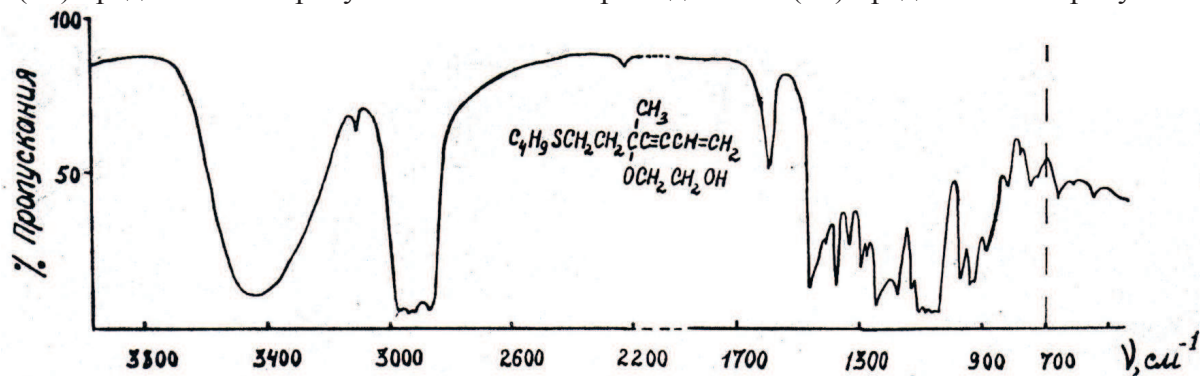


Рисунок 5. ИК– спектр:

5 - метил -5 -(2-оксиэтилокси) -7 бутилтио -1 – гептен – 3- ин (IX)

Из литературы известно, что несимметрично замещенные 1,3-диоксоланы реагируют с магнийорганическим соединением региоспецифично с образованием почти исключительно оксиэфиров с первичной спиртовой группой [3]. С целью синтеза единственных изомеров оксиалкиловых эфиров с первичной спиртовой группой в качестве ацетиленовой компоненты был использован изопропенилацетилен. Однако расщепить 1,3-диоксоланы, производные глицерина и кетосульфидов, в условиях этой реакции нам не удалось. Полученный результат позволил сделать вывод о повышенной устойчивости исследуемого 1,3-диоксолана(V) к действию магнийорганических соединений, которая, по-видимому, связана не только со стерическими особенностями взаимодействия, но и преобладанием исследуемых алкилтиоэтил - 1,3-диоксоланов в конформациях, стабилизированных внутримолекулярной водородной связью [4, 5].

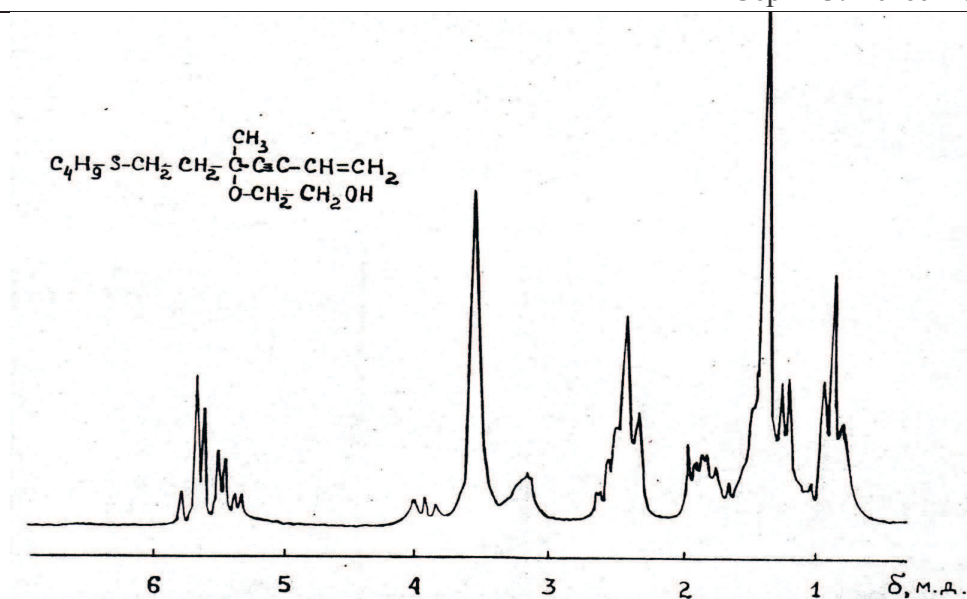


Рисунок 6. ПМР- спектр:

5 - метил -5 -(2-оксиэтилокси) -7 бултио -1 – гептен – 3- ин (IX)

Специально поставленные исследования реакционной способности циклического простого эфира - 4-метоксиметил - 2-пропилтиоэтил - 1,3-диоксолана(X) показали, что его цикл раскрывается под действием изопронилэтилмагнийбромида в относительно мягких условиях (растворитель бензол, температура реакции 75°C , продолжительность 6 часов). Выход целевого продукта 64%. Синтезированное вещество - желтоватая, полувязкая жидкость, густеет при охлаждении, растворяется в органических растворителях.

Идентификация целевого продукта проведена физико-химическими константами, снятием ИК- и ПМР-спектров. В ИК-спектре соединения (XI) присутствуют полосы поглощения в областях: 2220см^{-1} характерные для $\text{-C}\equiv\text{C-}$ связи; 1615см^{-1} - сопряженной кратной связи; 1090см^{-1} и 1055см^{-1} характерны для эфирной группировки C-O-C и C-O- первичного гидроксила; полосы в областях 900см^{-1} ; 970см^{-1} и 3100см^{-1} - характеризуют $\text{CH}_2 = \text{C} <$ группу, 2820см^{-1} характерны для CH_3O - группы и 3460см^{-1} для гидроксильной группы (рисунок 7). ПМР-спектр соединения (XI) представлен на рисунке 8.

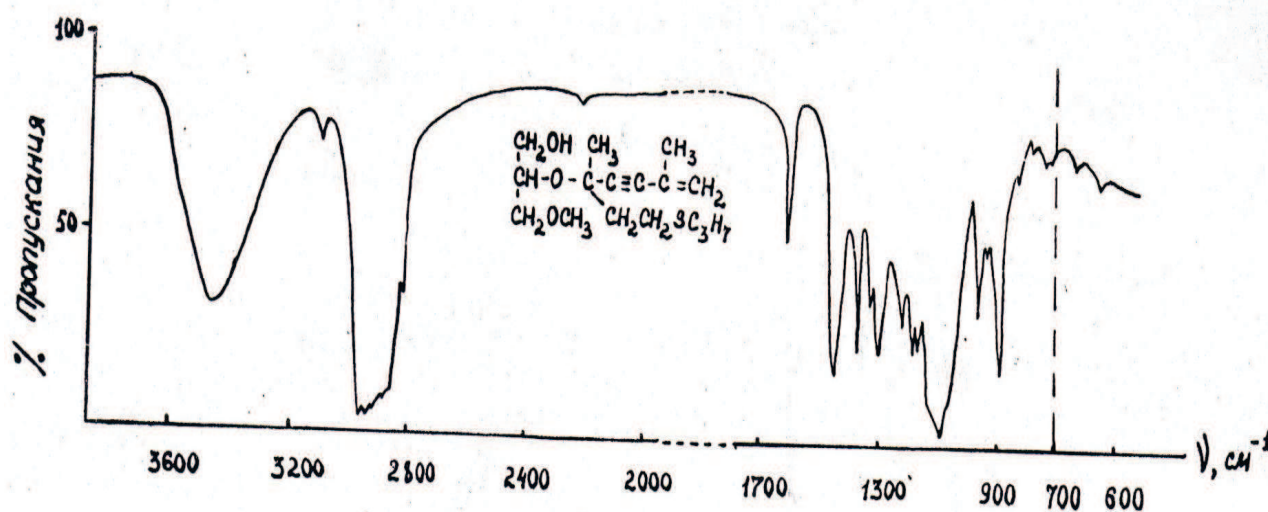


Рисунок 7. ИК-спектр:

3 – метокси – 2 –(1,4-диметил- 1-пропилтиоэтил) – 4-пентен – 2 инокси- 1-пропанол (XI)

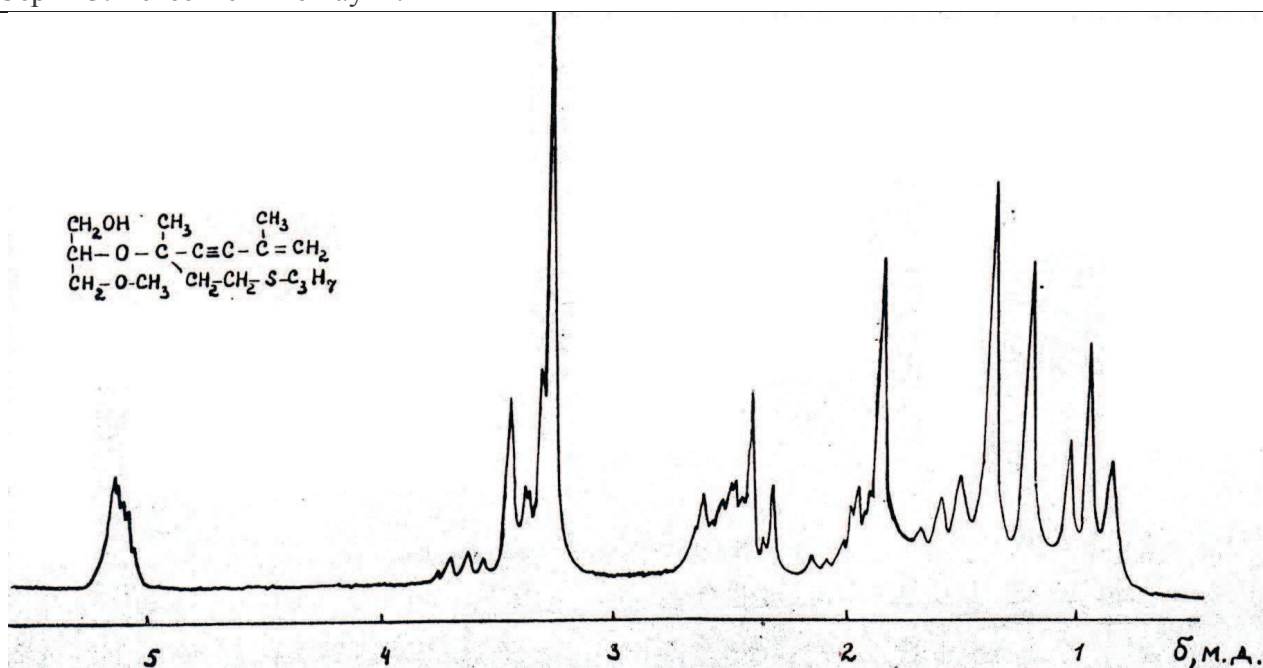


Рисунок 8. ПМР-спектр:

3 – метокси – 2 – (1,4-диметил – 1-пропилтиоэтил) – 4-пентен – 2 инокси- 1-пропанол

Параметры ПМР-спектров соединений (IX,XI) приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

№ соединения	Химический сдвиг протонов, м. д.						
	CH ₃ (R)	CH ₂ CH ₂ (R)	CH ₃ -C	CH ₃ C	CH ₂ SCH ₂	OH	CH ₂ =CH-
IX	0,86	1,09-1,56	1,36	1,66-2,04	2,41	3,16	5,68(м)

Таблица 2

№ соедин ение	Химический сдвиг протонов, м. д.										
	CH ₃ (R)	CH ₂ CH ₂ (R)	CH ₃ -C	OCH ₃	OH	CH ₂ C	CH ₂ SCH ₂	CH ₃ -C	OCH ₂ CH ₂	CH	CH ₂ =CH-
XI	0,93	1,39-1,74	1,35	1,45	1,82	1,94	2,29-2,76	3,26	3,29-3,44	3,66	5,13

Спектры ПМР сняты на спектрометре Tesla BS-487C с рабочей частотой 80МГц в растворе CCl₄ с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры сняты на приборах UR-10 и IR-75 в области 400-3800 см⁻¹ в жидкой пленке.

Чистота всех синтезированных производных кетосульфидов (I-XI) контролировалась методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol в системах: А-бензол-хлороформ-гексан-ацетон, 5:3:2:1; Б-толуол-диоксан-циклогексан-этанол, 10:6:3:1. Обнаружение веществ на хроматографических пластинках проводили кратковременным выдерживанием

ваниям над парами йода.

Таким образом, использованием ИК- и ПМР-спектроскопии идентифицированы циклические и винилацетиленовые производные кетосульфидов, представляющие несомненный интерес с целью изучения их практических свойств.

Выводы

1. Даны спектральные свойства новых циклических соединений алкилтиоэтил 1,3-диоксоланов, синтезированных взаимодействием кетосульфидов с этиленгликолем.
2. Выделены и идентифицированы циклические производные кетосульфидов и глицерина.
3. Практическими приемами физико-химического анализа охарактеризованы непредельные моноэфиры циклических производных кетосульфидов, полученные раскрытием 1,3-диоксолановой системы под действием магнийорганических соединений.

Литература

1. А.С.1133268 (СССР). Способ получения β - алкилтиобутанонов. Сабилов С.С., Гневашева Л.М., Исмаилов М.И., Газиева М.Т.
2. Гневашева Л.М. Методы идентификации циклических производных кетосульфидов. Материалы научно-технической конференции «Технологические процессы и материалы в машиностроении и приборостроении». - М.: МГАПИ, 2003. с. 78-82.
3. Трофимов Б.А. 1,3-Диоксацикланы.- В кн.: Гетероатомные производные ацетилена. - М.: Наука, 1981.
4. Гневашева Л.М. Идентификация винилацетиленовых производных кетосульфидов и глицерина. Материалы научно-технической конференции «Информатика и технология». - М.: МГАПИ, 2005. с. 74-77.
5. Гневашева Л.М. Влияние водородных связей на реакционную способность циклических производных кетосульфидов. Материалы научно-технической конференции «Информатика и технология». - М.: МГУПИ, 2011. с. 167-173.