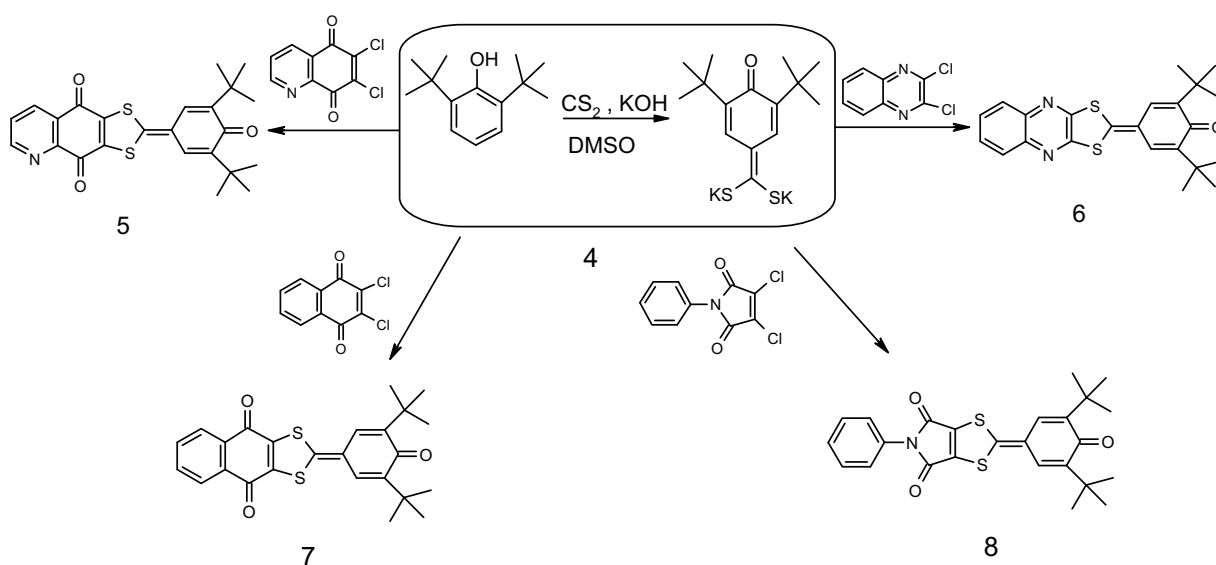


У цій роботі ми використали 2,6-ди-трет.-бутилфенол як СН-кислоти, та такі дихлориди: 2,3-дихлор-1,4-хінолінхінон, 2,3-дихлор-1,4-нафтохінон, 2,3-дихлорхіноксалін, 2,3-дихлор-N-фенілмалеїмід. Нафтохінон і хінолінхінон є широко відомими фунгіцидами, а дитіолановоє похідне хіноксаліну – морестан (3) – має акарицидні властивості [8].

Дитіоли (5–8) отримували взаємодією 2,3-дихлор-1,4-хінолінхінону, 2,3-дихлор-хіноксаліну, 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону, 2,3-дихлор-N-фенілмалеїмїду з дикалієвою сіллю 2,6-ди-трет.-бутилметилєнхінон-4-дитіокарбонової кислоти (4). Дикалієву сіль (4) отримано взаємодією 2,6-ди-трет.-бутилфенолу з сірковуглецем та гідроксидом калію в середовищі диметилсульфоксиду (ДМСО). До одержаного розчину поступово додавали під час перемішування розчин відповідного дихлориду в ДМСО.



Одержані 1,3-дитіоли (5-8) – кристалічні речовини фіолетового та оранжевого забарвлення слабо розчинні в органічних розчинниках.

ІЧ-спектр 2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-окси-циклогекса-2,5-дієніліден)-1,3-дитіа-5-аза-цикло-пента[b]нафтален-4,9-діону (5) представлений смугами валентних коливань, що відповідають таким групам та зв'язкам: 1592 cm^{-1} (C=O метилєнхінону), 1656 cm^{-1} 1676 cm^{-1} (C=O нафтохінону), 1548 cm^{-1} (C=C), 1580 cm^{-1} (CN), 632 cm^{-1} (CH аром), 666 cm^{-1} (CH алк). Спектр ПМР узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії і підтверджує запропоновану структуру (5) та описується синглетом вісімнадцяти протонів шести метильних груп двох трет-бутильних фрагментів при 1,322 м.д. синглетом двох протонів циклогексадієніліденового замісника при 6,991 м.д., а також двома дуплетами при 8,497 і 9,090 м.д. та мультиплетом при 7,759 м.д. трьох ароматичних протонів піридинового кільця.

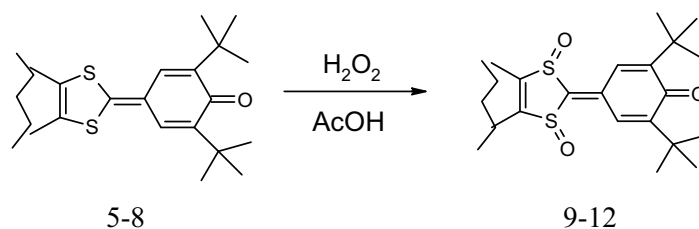
Так, в ІЧ-спектрі 2,6-ди-трет.-бутил-4-(1,3-дитіа-4,9-діаза-циклопента[b]нафтален-2-ілїліден)-циклогекса-2,5-дієнону (6) спостерігаються смуги коливань при 1598 cm^{-1} (C=O), 1498 cm^{-1} (C=C), 1480, 1360, 1120 cm^{-1} (CN), 770 cm^{-1} (CH аром), 594 cm^{-1} (CH алк). Спектр ПМР описується синглетом вісімнадцяти протонів шести метильних груп двох трет-бутильних фрагментів при 1,347 м.д. синглетом двох протонів циклогексадієніліденового замісника при 7,115 м.д. двома дуплетами чотирьох ароматичних протонів хіноксалінового кільця при 7,709 та 7,913 м.д.

В ІЧ-спектрі 2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-окси-циклогекса-2,5-дієніліден)-нафто[2,3-d][1,3]дитіол-4,9-діону (7) спостерігаються піки при 1600 cm^{-1} (C=O метилєнхінону), 1652 cm^{-1} (C=O нафтохінону), 1550 cm^{-1} (C=C), 704 cm^{-1} (CH аром.), 666 cm^{-1} (CH алк.). Спектр ПМР описується

синглетом вісімнадцяти протонів шести метильних груп двох трет-бутильних фрагментів при 1,467 м.д. синглетом двох протонів циклогексадієніліденового замісника при 7,032 м.д., а також двома мультиплетами чотирьох ароматичних протонів нафталінового кільця при 6,920 і 7,770 м.д.

В ІЧ-спектрі 2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-окси-циклогекса-2,5-дієніліден)-5-феніл-[1,3]дитіоло[4,5-с]пірол-4,6-діон (8) спостерігаються такі смуги коливань: 1620cm^{-1} (C=O малеїміду), 1600cm^{-1} (C=O метиленхінону), 1500cm^{-1} (C=C), 1410 , 1150cm^{-1} (C=N). Спектр ПМР описується синглетом вісімнадцяти протонів шести метильних груп двох трет-бутильних фрагментів при 1,467 м.д., а також мультиплет п'яти протонів бензолу при 7,34–7,20 м.д.

Для збільшення розчинності синтезованих сполук у воді було проведено окиснення 1,3-дитіолів (5-8) до 1,3-дитіолодиоксидів (9-12) пероксидом водню в присутності ацетатної кислоти. Одержані сполуки сірого та білого кольору. В ІЧ-спектрах 1,3-дитіолодиоксидів (9-12) спостерігається наявність нових смуг поглинання при 1320 та 1130cm^{-1} , які можна віднести до поглинання сульфогруп.



Під час роботи були досліджені синтезовані сполуки на бактерицидну і фунгіцидну активність. Згідно з одержаними результатами 1,3-дитіоли (5-8) не проявляють бактерицидного ефекту, проте мають помірну фунгіцидну активність.

Експериментальна частина. Чистота та індивідуальність отриманих речовин, контроль за перебігом реакції здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol UV-254». ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі SPECORD M-80 в таблетках KBr; УФ-спектри знімали на SPECORD M-40 та ПМР-спектри – на приладі VARIAN VXR-300, робоча частота – 300 МГц, внутрішній стандарт – ТМС.

Загальна методика синтезу 1,3-дитіолів (5-8). Під час перемішування розчинили 1 г (0,005 моль) 2,6-ди-трет.-бутилфенолу в 5 мл діоксану. Додали 0,56 г (0,01 моль) подрібненого гідроксиду калію. Перемішували 5 хв, далі при охолодженні до температури $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ прикапали розчин 0,3 мл (0,005 моль) сірковуглецю в 5 мл ДМСО, реакційна маса стала зеленуватого кольору. Через 5 хв перемішування у реакційну масу під час охолодження прикапали 0,005 молярний розчин відповідного дихлориду в 5 мл ДМСО. Реакційну масу перемішували протягом 2 год, після чого вилили на лід, відфільтрували, промили етанолом, висушили. Одержані 1,3-дитіоли(5-8) перекристалізували з бензолу.

2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-окси-циклогекса-2,5-дієніліден)-1,3-дитіа-5-азаціклопента[b]-нафта-лен-4,9-діон (5). Вихід 59 %, $\lambda_{\text{max}}=672\text{ нм}$, 432 нм . Т.пл.= $245\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2,6-ди-трет.-бутил-4-(1,3-дитіа-4,9-діаза-ціклопента[b]нафта-лен-2-іліліден)-циклогекса-2,5-дієнон (6). Вихід 62 %, $\lambda_{\text{max}}=338\text{ нм}$, 448 нм . Т.пл.= $232\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-окси-циклогекса-2,5-дієніліден)-нафто[2,3-d][1,3]дитіол-4,9-діон (7). Вихід 66 %, $\lambda_{\text{max}}=653\text{ нм}$, 434 нм . Т.пл.= $256\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2-(3,5-ди-трет.-бутил-4-окси-циклогекса-2,5-дієніліден)-5-феніл-[1,3]дитіоло[4,5-с]пірол-4,6-діон (8). Вихід 68 %, $\lambda_{\text{max}}=423\text{ нм}$. Т.пл.= $228\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Загальна методика синтезу 1,3-дитіолодиоксидів (9-12). До 0,001 молярного розчину відповідного 1,3-дитіолу (5-8) в 10 мл ацетатної кислоти під час перемішування поступово добавили 10 мл 30 % пероксиду водню. Реакційна маса стала безбарвною. Після 1 год

перемішування реакційну масу вилили на лід. Осад відфільтрували, промили хлороформом, висушили. Одержані 1,3-дитіолодиоксиди (9-12) перекристалізували з етанолу.

Висновки. Синтезовано 1,3-дитіоли з екранованим метиленхіноновим замісником та гетероциклом у структурі, досліджено їхню антимікробну та фунгіцидну активність, одержано дитіолодиоксиди окисненням відповідних дитіолів.

1. Арефьев Д.В., Белостоцкая И.С., Комиссаров Н.Л. Гибридные макромолекулярные антиоксиданты на основе гидрофильных полимеров и пространственно-затрудненных фенолов // *Изв. АН РФ, Сер. хим.* – 2007. – №4. – С.751–760. 2. Charlier C., Michaux C. Dual inhibition of cyclooxygenase-2 (COX-2) and 5-lipoxygenase (5-LOX) as a new strategy to provide safer non-steroidal anti-inflammatory drugs // *European Journal of Medicinal Chemistry.* –2003. – 38. – P.645–659 3. Tae-Sook Jeong, Ju-Ryoung Kim, Kyung Soon Kim, Kyung-Hyun Cho, Ki-Hwan Baeb and Woo Song Leea. Inhibitory effects of multi-substituted benzylidenethiazolidine-2,4-diones on LDL oxidation *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* – 2004. – 12. – P.4017–4023 4. Эстрина Г.Я., Скурко М.П., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Образование свободных радикалов и ингибирующая активность фенолов в окисляющихся 1,1-диалкоксиалканах // *Ж. орг. химии.* – 1981 – Т.ХVII. – Вып. 12. – С.2573–2580. 5. Wei-Qiang Fan, Min-DeRuan, Xin-Ping Wang, Rong-Hui Lin Synthesis of novel naphthoquinone fused 1,3-dithioles // *SynteticCommunication.* – 1992. – 22(21). – P.3053–3059. 6. R.Gompper, R.Schmidt, E.Kutter ω,ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethide// *Chem. Ber.* – 1965. – 98. – P.37–57. 7. Мельников В.А. // *Пестициды. Химия, технология и применение.* – М.: Химия, 1987.– 711 с.