

М.С. Курка, А.В. Кудрінецька, О.Б. Миколів, С.В. Половкович, А.І. Кархут,  
Л.Р. Журахівська, Н.Г. Марінцова  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології біологічно активних  
сполук, фармації та біотехнології

## ВЗАЄМОДІЯ 2,3-ДИХЛОР-1,4-НАФТОХІНОНУ З ТРИЕТИЛАМІНОМ

© Курка М.С., Кудрінецька А.В., Миколів О.Б., Половкович С.В., Кархут А.І.,  
Журахівська Л.Р., Марінцова Н.Г., 2010

**Проведено взаємодію 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону з триетиламіном і визначено напрямки утворення продуктів реакції.**

**Interaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone with triethylamine was carried out and direction of reaction products obtained was determined.**

**Постановка проблеми.** Наукова спільнота постійно приділяє прискіпливу увагу до хімії хіноїдних сполук. Оскільки в реакціях нуклеофільного заміщення, приєднання, галогенування хінонів дуже часто використовується триетиламін, тому виникає потреба дослідити взаємодію хінонів з триетиламіном, наприклад з 2,3-дихлор-1,4-нафтохіноном.

**Аналіз попередніх досліджень і публікацій.** Раніше американські вчені Н.В. Henbest та співр. [1] опублікували, що за взаємодії триетиламіну з 2,3-дихлор-1,4-нафтохіноном (1) в бензолі утворювався розчин темно-фіолетового кольору, з якого були виділені лише кристали червоного кольору та ідентифіковані як 2-хлор-3-(2-діетиламіновініл)-1,4-нафтохінон (2). Однак у нас виникли сумніви, враховуючи, що попередні наші дослідження показали, що у присутності триетиламіну хлорування [2–4] і реакції з нуклеофільними реагентами хіноїдних сполук [5–8] перебігають неоднозначно з утворенням, крім основного, ще кількох побічних продуктів. Тому взаємодію триетиламіну з 2,3-дихлор-1,4-нафтохіноном необхідно вивчити детальніше.

**Мета роботи** – дослідити можливі шляхи синтезу і будови продуктів взаємодії 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону з триетиламіном.

**Експериментальна частина.** Спектральні дослідження сполук проведені за допомогою таких приладів:

- ІЧ-спектри записані на спектрофотометрі «Specord M80» в таблетках KBr;
- спектри  $^{13}\text{C}$  та  $^1\text{H}$  ЯМР зняті на спектрометрах «Bruker WP-200» і «Varian XL-400» у  $\text{CDCl}_3$ ;
- хромато-мас-спектри записані на мас-спектрометрі МСБХ-01 «Selmi» з прискорювачами напруги 10–20 кВ обох полярностей.

Контроль за перебігом реакції та індивідуальністю сполук проводили методом ТШХ та препаративної хроматографії на пластинках «Selufol UV 254», елюент бензол:ацетон = 5:1.

**Методика взаємодії 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону з триетиламіном.** До 2.3г (0.01 моль) 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) в 150 мл ацетонітрилу поступово, при перемішуванні та за кімнатної температури, протягом 0.5 год прикапують 3.0 г ( 4.0 мл, 0.03 моль) триетиламіну в 50 мл ацетонітрилу. Реакційну суміш нагрівають до кипіння та витримують протягом 2 год. Частину розчинника ( $\approx 100$  мл) відігнали у вакуумі, а залишок розділили методом препаративної хроматографії (рис. 1), елюент бензол:ацетон = 5:1.

Отримали: 1.0г кристалічного продукту червоного кольору ( $R_f = 0.62$ , 30 %); 0.6 г кристалічного продукту темно-синього кольору ( $R_f = 0.55$ , 18 %); 0.2 г кристалічного продукту коричневого кольору ( $R_f = 0.25$ , 6 %) і 0.2 г кристалічного продукту оранжевого кольору ( $R_f = 0.02$ , 6 %).

**Обговорення результатів.** Ми встановили, що незалежно від розчинника (бензен, ацетонітрил, толуен, хлористий метилен, тетрагідрофуран, диметилформамід, хлороформ) і температури ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} - T_{\text{кип}}\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) за взаємодії 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) з триетиламіном завжди утворюється розчин темно-фіолетового кольору, хроматографічний аналіз якого вказує на наявність чотирьох основних речовин  $R_{f1} = 0.62$  (червона смуга),  $R_{f2} = 0.55$  (синя смуга),  $R_{f3} = 0.25$  (коричнева смуга) і  $R_{f4} = 0.02$  (оранжева смуга). Усі виділені сполуки є кристалічні.

Перша з  $R_{f1} = 0.62$  компонента є 2-хлор-3-(2-діетиламіновиніл)-1,4-нафтохінон (3), фізико-хімічні параметри якого збігаються з описаними [1]. Шлях його утворення можна подати так:

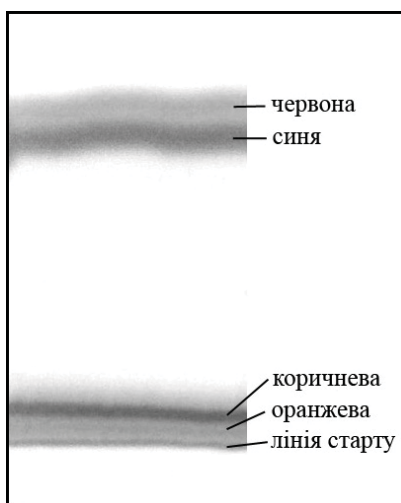
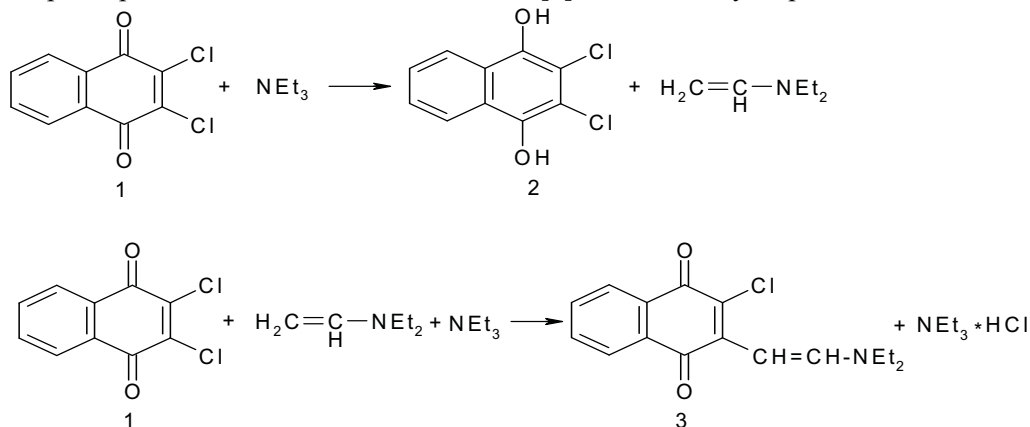
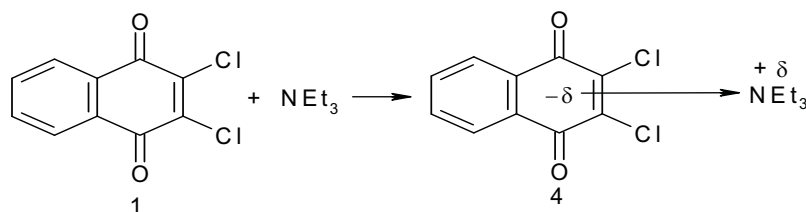


Рис. 1. Хроматографія реакційної суміші

Окиснення триетиламіну 2,3-дихлор-1,4-нафтохіном (1) призводить до утворення вінілдіетиламіну, який реагує з наступною молекулою хінону (1) з утворенням 2-хлор-3-(2-вініламінодіетил)-1,4-нафтохінону (3). Підтвердженням будови продукту (3) є наявність інтенсивної характеристичної смуги поглинання валентних коливань карбонільних хіноїдних груп при  $1684$  і  $1660\text{ см}^{-1}$ , а також сигнали шести протонів двох метильних груп при  $1.262$  м.д, чотирьох протонів двох метиленових груп при  $3.202$  м.д, двох ванільних протонів при  $5.215$  і  $5.301$  м.д та при  $7.900$  і  $8.009$  м.д сигнали чотирьох ароматичних протонів.

Другою за  $R_{f2} = 0.55$  компонентою є кристалічний осад темно-синього кольору (4), який через 48 год розкладається, а при потраплянні сонячного світла – швидше, на вихідні сполуки: 2,3-дихлор-1,4-нафтохінон (1) і триетиламін.

Кип'ятіння кристалів (4) у розчинниках призводить до утворення вищеописаної суміші продуктів з однаковими відновними значеннями  $R_f$ , але з іншим співвідношенням продуктів взаємодії. Усі ці факти, а також результати елементного аналізу та спектральні дані вказують на існування темно-синіх голкоподібних кристалів у вигляді донорно-акцепторного комплексу (4) складу 2,3-дихлор-1,4-нафтохінон (2) : триетиламін = 1:1



Відсутність будь-якого сигналу в спектрі ЕПР виключає існування комплексу радикальної природи (комплекс з переносом заряду).

Порівняння спектрів  $^{13}\text{C}$  і  $^1\text{H}$  ЯМР 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) і комплексу (4), дані УФ-, ІЧ- і хромато-мас-спектроскопії (рис. 2, 3) свідчать про утворення донорно-акцепторного комплексу, який складається з двох частин: одна з яких триетиламін – є донором електронів (дає в систему вільну електронну пару атома азоту), а друга – акцептором електронів (є вакантні вільні орбіталі атомів вуглецю хіноїдного фрагмента).

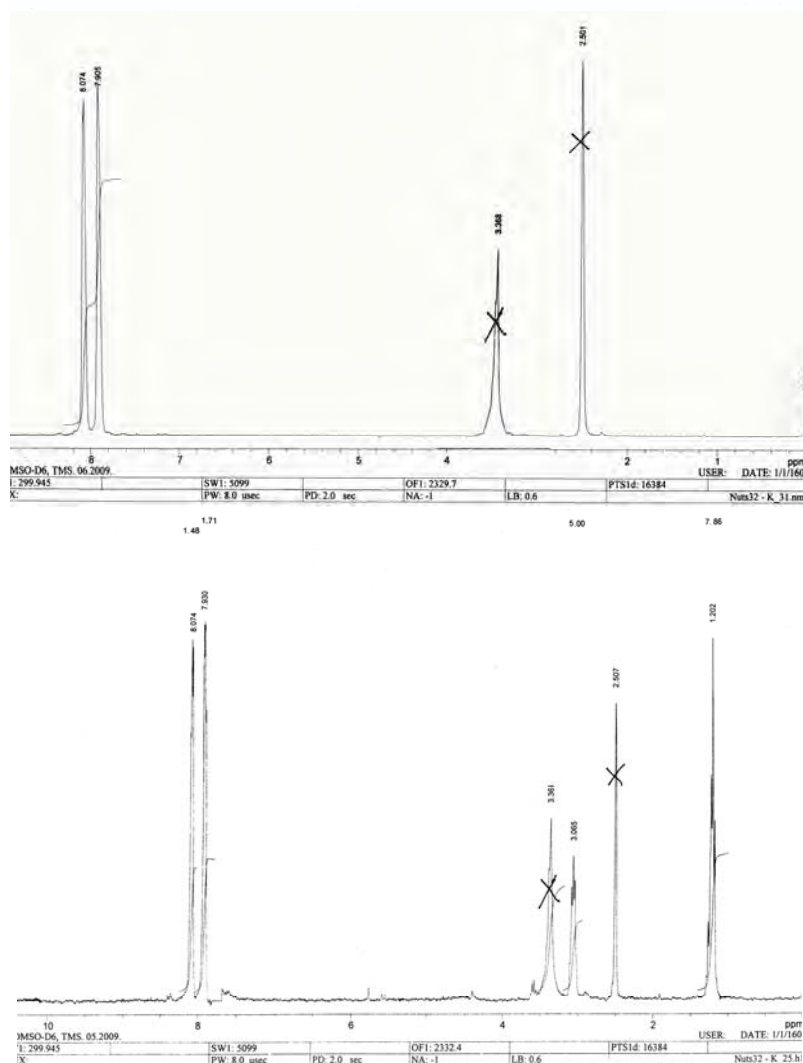


Рис. 2. Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) і комплексу (4) в  $\text{CDCl}_3$

Такі комплекси переважно існують у розчинах, але бувають, як у нашому випадку, більш стабільними сполуками. Підтвердженням будови комплексу (4) є присутність відповідних сигналів метильних при 1.202 м.д та метиленових – при 3.065 а.д протонів в його спектрі ПМР і відсутність таких у вихідному хіноні (1). Наявність піка  $M^+ = 326,8$  в хромато-мас-спектрі відповідає молекулярній масі комплексу 328,24 і брутто-формулі  $C_{10}H_4Cl_2O_2 \cdot NEt_3$ ; порівняння спектрів  $^{13}C$  ЯМР вихідного (1) та продукту (4) свідчать, що жоден з атомів вуглецю хінонового фрагмента ковалентно не задіяний у нових зв'язках. Багатохромний зсув в УФ-спектрі (тобто довгохвильовий в бік низьких частот, утворення синього кольору,  $\lambda_{max} = 658$  нм) комплексу (4) порівняно з вихідним 2,3-дихлор-1,4-нафтохіноном (1) (жовтий колір,  $\lambda_{max} = 332$  нм) зумовлений впливом структурних змін та викликаний зміною перерозподілу електронної густини у спряженій системі зв'язків хіноїдної молекули завдяки електронодонорному впливу триетиламінного фрагмента.

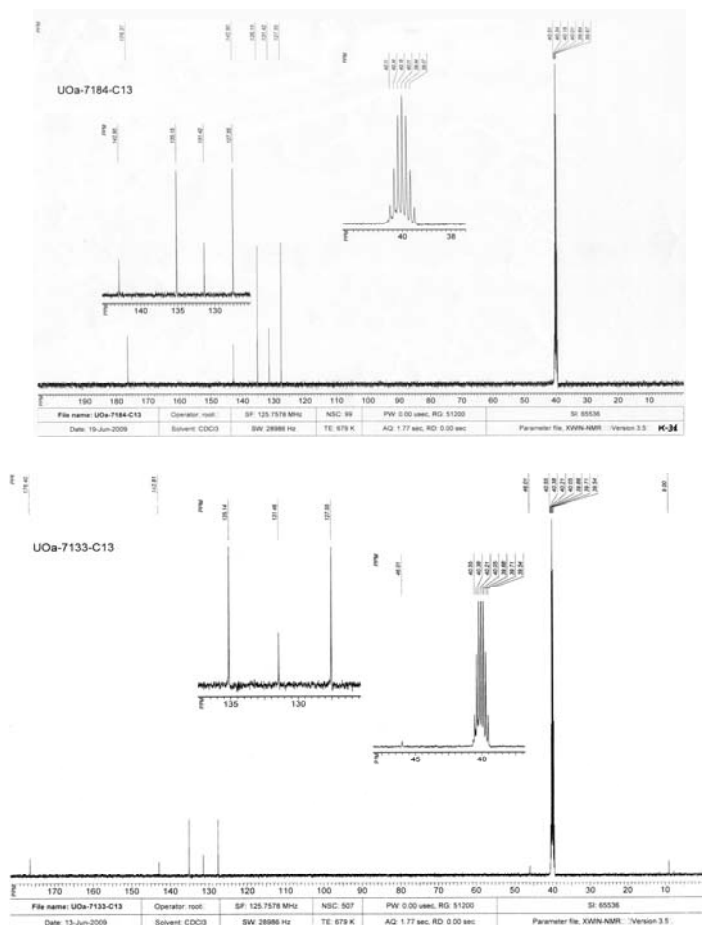
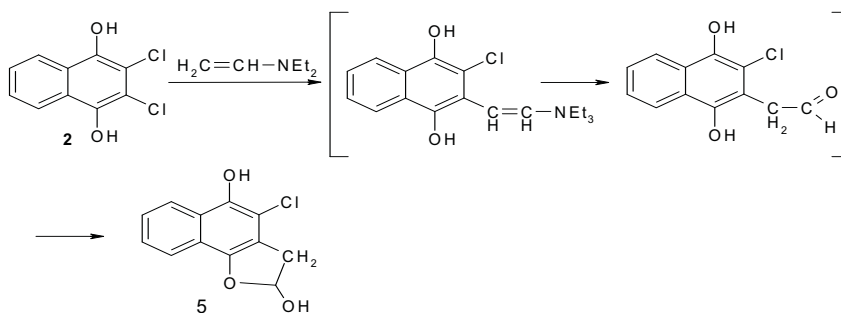


Рис. 3. Спектри  $^{13}C$  ЯМР 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) і комплексу (4)

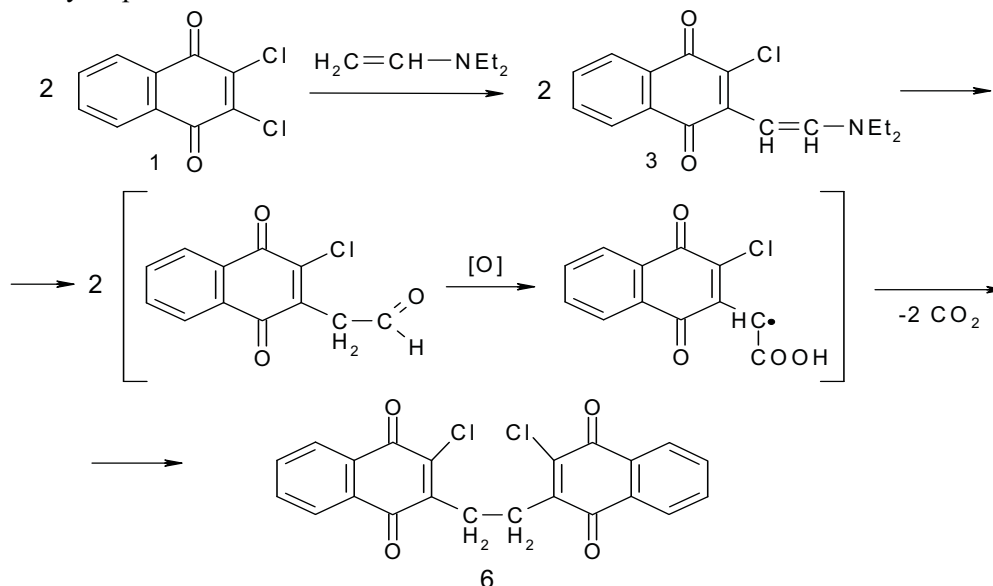
Третьою коричневою смугою  $R_{f3} = 0.25$  є лактон (5), який може утворюватись за нижченаведеною реакцією:



Аналогічне утворення 4-хлор-2,3-дигідро-нафто[1,2-6]фуран-2,5-діол у (5) спостерігається і для бензолного ряду [1].

Наявність характеристичної смуги поглинання гідроксильних груп в області 3500–3250  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрі та сигнали двох метиленових протонів лактонового циклу при 3.602 м.д в спектрі ПМР та пік  $M^+=235,1$  в хромато-мас-спектрі, який відповідає молекулярній масі лактона (5) 263.566 в.о, повністю підтверджує будову (5).

Четвертою основною компонентою оранжевого кольору  $R_{F4} = 0.02$  є дихінон (6), який найімовірніше утворюється за одночасного окиснення і в такий спосіб:



Наявність сильної інтенсивної характеристичної смуги поглинання хіноїдних карбонільних груп при 1680; 1664  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрах, присутність сигналів чотирьох метиленових при 2.306 м.д та восьми ароматичних – при 7.802–8.112 м.д протонів у спектрі ПМР, а також пік  $M^+=409,98$  в хромато-мас-спектрі підтверджують будову 2-хлор-3(2'-хлор-1,4-нафтохінон-3-іл)етил-1,4-нафтохінон (6) з молекулярною масою 411.574 в.о.

**Висновки.** Вперше проведено детальний аналіз взаємодії 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону (1) з триетиламіном, встановлено будову продуктів та визначено шляхи їх утворення.

Робота виконана за підтримки ДФФД, проект Ф 25.3./061.

1. Buckley D., Dunstan S., Henbest H.B. *Amine Oxidation. Part II. Reactions of Aliphatic Tertiary Amines with Quinones. Detection of Dehydrogenation by the Formation of Coloured Dialkylaminovinylquinones.* I.Chem.Soc. – 1957. – P. 4880–4891. 2. Новиков В.П., Колесников В.Т. О взаимодействии нафтофуксона с хлором: В сб. Химия, технология веществ и их применение // Вестник Львовского политехнического института. – 1963. – №171. – С. 37–39. 3. Новиков В.П., Колесников В.Т. Синтез галогеносодержащих 4-(дифенилметил)-1(4Н)-нафталинона // Ж. орг. хим. – 1984. – Т. 20. – №9. – С.1925–1929. 4. Колесников В.Т., Вид Л.В., Доленко Г.Н., Кузьменко Л.О. и др. Взаимодействие N-арилтио-1,4-бензохинониминов с хлором // Ж. орг. хим. – 1984. – Т.20. – №3. – С.613–620. 5. Новиков В.П., Губицкая И.И., Болибрух Л.Д., Колесников В.Т. и др. О реакции 5-метокси-1,4-нафтохинона с циануксусным эфиром // Доп. НАН Украины. – 1995. – Т.5. – С. 98–99. 6. Новиков В.П., Губицкая И.И., Болибрух Л.Д., Гавриленко И.Д. и др. Взаимодействие 5-метокси-1,4-нафтохинона с ацетилацетатом // Ж. орг. хим. – 1993. – Т.29. – №2. – С. 414–416. 7. Новиков В.П., Котович В.Б., Маковецкий В.П. О взаимодействии 6-бром-1,2-нафтохинона с диметилбензилфосфонатом // Ж. орг. хим. – 1992. – Т.28. – №7. – С. 1549–1550. 8. Губицкая И.И., Клеп В.З., Маковецкий В.П., Новиков В.П. Синтез макроциклического бисдибензилового эфира с хиноидным фрагментом // Ж. орг. хим. – 1996. – Т.32. – №6. – С.949.