

1. Нориков Ю.Д., Блюмберг Э.А., Салукадзе Л.В. Роль поверхности гетерогенного катализатора в механизме жидкофазного окисления углеводов // Проблемы кинетики и катализа. – 1975. – Вып. 16. – С. 150–163. 2. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-butyl hydroperoxide and di-*t*-butyl peroxide // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – № 2. – P. 205–208. 3. Walling C., Heaton D. Radical formation in the reaction of *t*-butyl hydroperoxide with styrene // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87. – № 1. – P. 38

УДК 547.655.6

Е.І. Абдеррахім, Л.Р. Журахівська, Н.Г. Марінцова, М.Ю. Плотніков,
Б.В. Здирко, Р.Я. Мусянович, В.П. Новіков
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології біологічно-активних сполук, фармації та біотехнології

СИНТЕЗ НОВИХ АМІНОПОХІДНИХ 1,4-НАФТОХІНОНУ

© Абдеррахім Е.І., Журахівська Л.Р., Марінцова Н.Г., Плотніков М.Ю.,
Здирко Б.В., Мусянович Р.Я., Новіков В.П., 2001

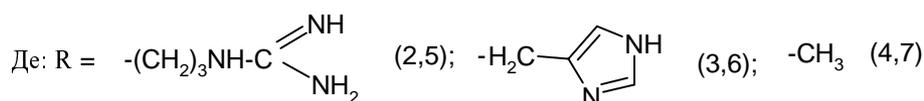
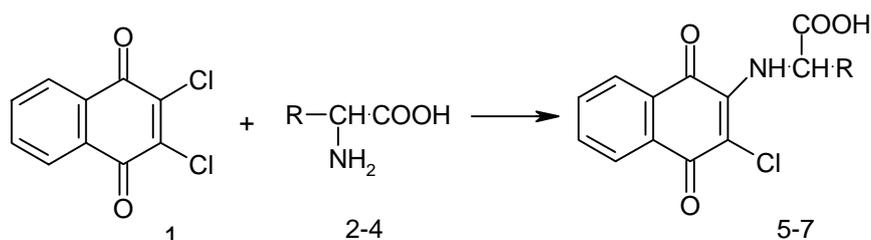
Отримані, що раніше не були описані, амінокислотні похідні дихлорнафтохінону, які є перспективними для біологічних досліджень. Амінокислотні фрагменти сполук дають змогу одержати хелатні комплекси з мікроелементами, що може збільшити їх біологічну активність та тривалість дії.

New aminoacids derivatives of 2,3-dichloro-1,4-naphtoquinone were obtained, perspective as biologically active compounds. Aminoacid fragments of synthesized compounds can be involved for obtaining helate complexes with high biological activity and prolonged effect described.

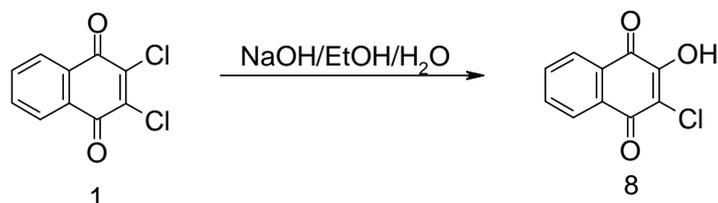
Раніше нами було синтезовано деякі амінокислотні похідні 1,4-нафтохінону [1–3], які показали різноманітні види біологічної активності і перспективність подальших досліджень в цьому напрямку. Окрім того, синтез хелатних комплексів мікроелементів на основі лізину і метіоніну привів до отримання позитивних результатів щодо збільшення біологічної активності [4–5]. Поєднання в одній молекулі нафтохінонового фрагменту і хелатної компоненти, на наш погляд, повинно як збільшити біологічну активність утвореної сполуки, так і пролонгувати її дію.

З цією метою було синтезовано нові похідні на основі 2,3-дихлоро-1,4-нафтохінону (1) і деяких L-амінокислот: аргініну (2), гістидину (3) та аланіну (4), використовуючи два методи: А (взаємодія еквімолярної кількості відповідної амінокислоти з 2,3-дихлоро-

нафтохінону-1,4 в спиртовому лузі); Б (взаємодія еквімолярної кількості відповідної амінокислоти з 2,3-дихлоронафтохінону-1,4 в апротонному розчиннику і трьохкратним надлишком ацетату натрію, як акцептора HCl, з додаванням каталітичної кількості бенз-15-краун-5 для переносу йонів натрію в органічну фазу). Перебіг реакції зупиняється на нуклеофільному заміщенні одного атома хлору нафтохінонового кільця на залишок амінокислоти (2-4). Перебіг реакції зупиняється на нуклеофільному заміщенні одного атома хлору нафтохінонового кільця на залишок амінокислоти (2-4).



У випадку проведення реакції з амінокислотами за методом А, виходи амінокислотних похідних нафтохінону дещо нижчі, порівняно з методом Б, що пояснюється перебігом конкурентної реакції – утворення 2-окси-3-хлоро-нафтохінону-1,4 (8):



Будова одержаних 2-R-аміно-3-хлоро-1,4-нафтохінонів (5-7) підтверджено результатами елементного аналізу, ТШХ та спектральними даними. В ІЧ-спектрах амінопохідних 1,4-нафтохінону (5-7) спостерігаються характерні смуги поглинання валентних коливань NH-групи при $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$. Смуги при $1640\text{--}1676 \text{ cm}^{-1}$ належать до поглинання карбонільних груп хінонового ядра, в ділянці $1684\text{--}1720 \text{ cm}^{-1}$ виявляються інтенсивні смуги валентних коливань карбонільної групи -COOH фрагменту, а в області близько 1600 cm^{-1} – валентні коливання спряжених $-\text{C}=\text{C}-$ зв'язків. Так, наприклад, спектр ПМР (δ , м.д.) 2-аланіно-3-хлоро-1,4-нафтохінону (7) містить дублет трьох метильних протонів при 0,995, синглет метинового протону при 5,992, а в області від 7,627 до 7,756 та від 8,127 до 8,251 – два дублети чотирьох ароматичних протонів.

Отримані амінокислотні похідні є цікавим матеріалом як для біологічних досліджень, так і як синтони для одержання на них хелатних форм.

Експериментальна частина

Спектри ПМР в ДМСО-d₆, внутрішній стандарт ТМС, записані на спектрометрі “Varian VXR 300”, інфрачервоні спектри в таблетках KBr – на “Specord M80”. Чистоту продуктів контролювали методом ТШХ.

2-R-аміно-3-хлоро-1,4-нафтохінон (5–7).

Методика А.

До суміші 2,27 г (0,01 моля) 2,3-дихлоро-1,4-нафтохінону (1) в 100 мл етилового спирту при 70 °С додають розчин еквімолярної кількості відповідної амінокислоти в спиртовому лузі (1,68 г КОН, 5 мл води, 25 мл етилового спирту). Реакційна суміш витримується при кипінні 1,5–3 год, фільтрується і до фільтрату додається 100 мл дистильованої води. Реакційна маса знову фільтрується і фільтрат охолоджують до 0 °С. Після охолодження розчин обережно підкислюють концентрованою соляною кислотою до рН 5. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою.

Методика Б.

До суспензії 2,27 г (0,01 моля) 2,3-дихлоро-1,4-нафтохінону (1) в 100 мл бензолу при кімнатній температурі додають еквімолярну кількість відповідної амінокислоти, трикратний надлишок ацетату натрію та каталітичну кількість бенз-15-краун-5. Реакційну суміш нагрівають до 60 °С і витримують 3–4 год при інтенсивному перемішуванні. Після охолодження розчинник упарюють у вакуумі водоструменевого насосу. До сухого залишку додають 200 мл дистильованої води, витримують при перемішуванні 0,5 год, фільтрують. Отриманий фільтрат обережно підкислюють 10 % розчином соляної кислоти до рН 5. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають водою. При потребі отриманий осад очищають переосадженням.

5-[аміно(іміно)метил]аміно-2-[(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідро-2-нафталеніл)аміно]пентанова кислота (5).

Кристали яскраво-червоного кольору, вихід продукту 64 %, $T_{пл} = 103–105$ °С. Знайдено, %: С, 52,84; Н, 4,68; N, 15,42. $C_{16}H_{17}ClN_4O_4$. Обчислено, %: С, 52,68; Н, 4,71; N, 15,36.

2-[(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідро-2-нафталеніл)аміно]-3-(1H-імідазол-4-іл)пропанова кислота (6).

Кристали червоного кольору, вихід продукту 76 %, $T_{пл} = 155$ °С (з розкладом). Знайдено, %: С, 55,63; Н, 3,78; N, 12,02. $C_{16}H_{12}ClN_3O_4$. Обчислено, %: С, 55,58; Н, 3,51; N, 12,16.

2-[(3-хлоро-1,4-діоксо-1,4-дигідро-2-нафталеніл)аміно]пропанова кислота (7).

Кристали червоного кольору, вихід продукту 95 %, $T_{пл} = 147$ °С (з розкладом). Знайдено, %: С, 55,96; Н, 3,41; N, 4,86. $C_{13}H_{10}ClNO_4$. Обчислено, %: С, 55,83; Н, 3,61; N, 5,01.

1. Марінцова Н.Г. Синтез та властивості деяких фосфоро- і сірковмісних амінокислотних похідних 1,4-нафтохінон: Дис. ...канд. хім. наук. – Львів, 1997. – 138 с. – Машинопис. 2. Картофлицкая А.П., Степанюк Т.И., Юшкова В.В. и др. Синтез некоторых аминокислотных производных 2-хлор-1,4-нафтохинона и их антигипоксическая и противовоспалительная активность // Хим. фарм. журн. – 1997. – № 6. – Т. 31. – С. 17–18. 3. Марінцова Н.Г., Колесніков В.Т., Новіков В.П. та ін. Синтез амінофосфонових похідних 2,3-дихлор-1,4-

нафтохінону // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1996. – № 298. – С.43–44. 4. Кравців Р.Й., Новіков В.П., Стадник А.М. Хелатні комплекси мікроелементів (метіонати): синтез, біологічна дія, продуктивність худоби і птиці // Сучасні проблеми біології, ветеринарної медицини, зооінженерії та технологій продуктів тваринництва”. – Львів, 1997. – С. 330–333. 5. Новіков В.П., Кравців Р.Й., Колесніков В.Т. та ін. Синтез біологічно активних речовин, як мікроелементних добавок до преміксів комбікормів // Проблеми органічного синтезу: Тез. доп. – Львів, 25 листопада 1994 р. – Львів, 1994. – С. 101.

УДК 547.71.07

З.М. Комаренська, Ю.Б. Трач, М.В. Никипанчук, І.Ю. Пиріг
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра загальної хімії

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГІДРОПЕРОКСИДУ НА ЕПОКСИДУВАННЯ ЕТИЛАЛІЛЕТИЛАКРИЛАТУ

© Комаренська З.М., Трач Ю.Б., Никипанчук М.В., Пиріг І.Ю., 2001

Досліджено вплив концентрації гідропероксиду на епоксидування етилалілетилакрилату у присутності Mo_2V . Показано, що максимальна швидкість реакції нелінійно залежить від початкової концентрації гідропероксиду.

The influence of hydroperoxide on epoxidation of ethylallylethylacrylate in the presence of Mo_2V is investigated. The inlinear dependency of maximum reaction rate from hydroperoxide concentration has been shown.

Одним з найбільш перспективних методів синтезу оксидів олефінів є окиснення олефінів і їх похідних органічними гідропероксидами. Для проведення епоксидування з високим виходом цільового продукту необхідне знання механізму реакції, що, зокрема, вимагає вивчення впливу різних чинників на цей процес, одним з яких є вплив концентрацій вихідних речовин.

Враховуючи це, в цій роботі досліджено вплив концентрації ГПТБ на швидкість реакції епоксидування етилалілетилакрилату (ЕАЕА) гідропероксидом третбутилу (ГПТБ) у присутності Mo_2V як каталізатора. Вибір ГПТБ як епоксидуючого агента зумовлений як його порівняно високою епоксидуючою здатністю, так і стійкістю до термічного розкладу та можливістю виділення цільового продукту – епоксиду високого ступеня чистоти без додаткових затрат.

Реакцію проводили в скляному термостатованому реакторі в атмосфері аргону при температурі 383 К. Як розчинник використовували толуол. За початок реакції брався момент вводу каталізатора в суміш ЕАЕА, ГПТБ та толуолу. В цих умовах в реакційній суміші утворюється 2,3-епокси-2-етилпропілетилакрилат (епоксид). Додатковими дослідженнями встановлено, що у відсутності каталізатора реакція епоксидування не проходить і ГПТБ протягом 1 год в умовах реакції практично не витрачається.