

**Висновки.** Вперше проведено синтез нових похідних нітро- та аміно похідних 1,4-нафтохінону з боку бензольного фрагмента, досліджено фізико-хімічні характеристики даних сполук та запропоновано оптимальні шляхи одержання нових 7-нітрогенвмісних похідних 2,3,6-трихлор-1,4-нафтохінону.

*Робота проводиться за підтримки ДФФД проект Ф25.3./061.*

1. Доналдсон Н. *Химия и технология соединений нафталинового ряда.* – М.: ГИТИХЛ, 1963. – С. 464. 2. Ulrich H. Richter R. *In: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Stuttgart, Thieme, 1977. B. 7/3a, S. 622, 450.* 3. Терентьев А.П., Гринев А.П. // Докл. АН СССР. – 1954. – Т 84. – С. 617. 4. Berdich A., Chargaft E. J. *Amer. Chem. Soc., 1943. v. 65, 1568.* 5. Шишкіна Р.П., Маматюк В.П., Фокин Е. И. *Сульфирование и сульфохлорирование 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона // Izv. SO AN USSR. Ser. Khimiya. – 1984. – №3. – С. 855–857.*

УДК 547.567

А.Л. Романюк, Р.М. Вишневський\*, Б.Л. Литвин\*

Івано-Франківський національний медичний університет,

\*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

## СИНТЕЗ АЦИЛЬНИХ ПОХІДНИХ 2-ГІДРОКСИФЕНІЛАМІНО-3-ХЛОР-1,4-НАФТОХІНОНУ

© Романюк А.Л., Вишневський Р.М., Литвин Б.Л., 2009

**Досліджено взаємодію 2-(4'-гідрокси- та 2-(3'-гідроксифеніламіно)-3-хлор-1,4-нафтохінонів з ацилюючими реагентами. Розроблено препаративні методики синтезу ацильних похідних цих сполук.**

**Reaction between 2-hydroxyphenylamino-3-chloro-1,4-naphthoquinone and chloranhydrides of aromatic acids were studied. Preparative methods for synthesis of acyl derivatives of 2-hydroxyphenylamino-3-chloro-1,4-naphthoquinone were developed.**

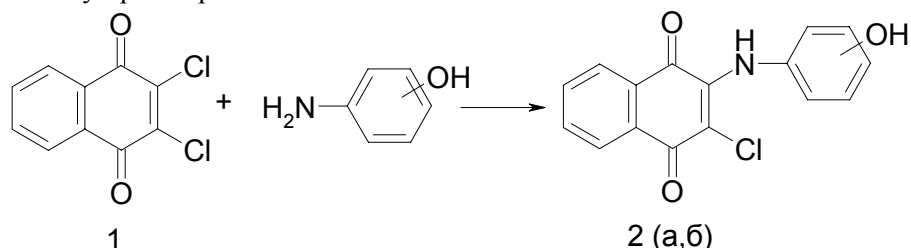
**Актуальність роботи.** Постійний інтерес до похідних 1,4-нафтохінону викликаний їх високою реакційною здатністю та різноманітними цінними властивостями. Сполуки цього класу відомі давно. Первинним і до цього часу основним є застосування хінонів як органічних барвників. Сьогодні хіноїдні сполуки використовують як барвники та люмінофори у кольоровій фотографії, електрофотографії, в оптичних квантових генераторах (лазерах), рідинно-кристалічних та фотохромних матеріалах, скінтіляторах. Багато сполук, що мають хіноїдну структуру, виявляють біологічну активність. Серед них відомі вітаміни, лікарські, гербіцидні, фунгіцидні, рістрегулюючі препарати. Сполуки ряду хінонів використовують як аналітичні реагенти, модифікатори полімерів, фоторезистори, каталізатори реакцій.

Незважаючи на те, що властивості хіноїдних сполук досліджують ще з кінця позаминулого століття, є ряд нерозв'язаних питань, які ускладнюють спрямований синтез сполук цього класу.

**Мета роботи.** Дослідження реакційної здатності нуклеофільних центрів 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінону, синтез ацильних похідних даних сполук.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Досліджено перебіг взаємодії 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінонів з ацилюючими реагентами.

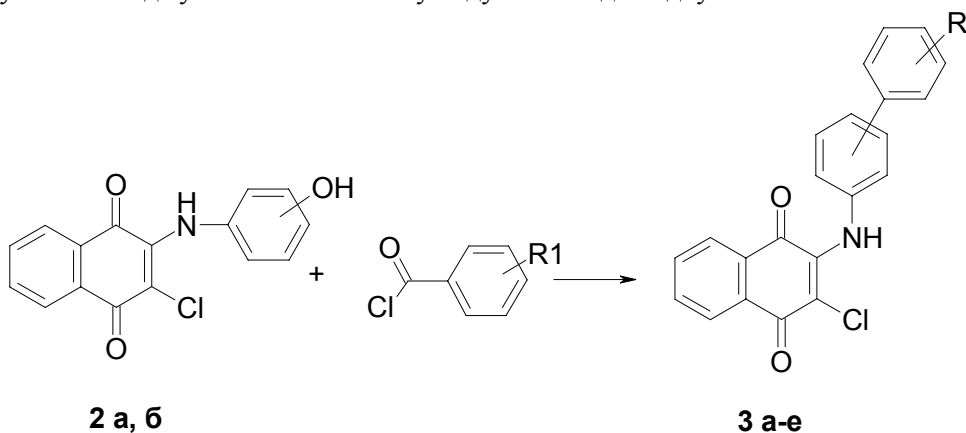
**Експериментальна частина.** Вихідні речовини – 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінони (2а,б) були одержані нами взаємодією 2,3-дихлор-1,4-нафтохінону з м- та п-амінофенолами в середовищі етанолу при нагріванні.



Як було показано в нашій попередній роботі [1], 2-(3'-гідрокси- та 2-(4'-гідроксифеніламіно)-3-(бензотриазол-1-іл)-1,4-нафтохінон взаємодіє з хлорангідридами ароматичних кислот, утворюючи продукт ацилювання за гідроксильною групою амінофенольного фрагмента.

Як видно зі структури 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінонів **2 а,б**, їх молекула містить 4 потенційних нуклеофільних реакційних центра: атом кисню фенольної групи, атом азоту аміногрупи амінофенольного фрагмента, атом кисню карбонільної групи хінону та атом карбону С3 хіноїдного фрагмента.

Для вивчення координації електрофільного агента під час взаємодії з 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохіноном нами досліджено взаємодію речовин **2 а,б** з хлорангідридами ароматичних кислот. Реакцію проводили при 50°C у піридині впродовж 1 години. Після закінчення нагрівання реакційну суміш охолоджували та виливали у воду. Взаємодія відбувалася за такою схемою:



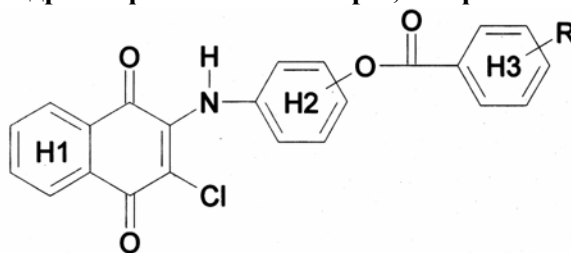
Будову отриманих продуктів підтверджували методом ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопії, склад – елементним аналізом, чистоту – методом ТШХ.

Спектри ПМР сполук **3 а-е** свідчать, що ацилювання 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінонів відбувається за атомом кисню амінофенольного фрагмента. Так, в спектрі продуктів **3 а-е** спостерігається синглет в області 8,92-9,18 м.ч. (1H), який відповідає >N-H групі. Порівняно з 2-гідроксифеніламіно-3-(бензотриазол-1-іл)-1,4-нафтохінонами сигнал зсунуто у бік сильнішого поля, що, очевидно, пояснюється відсутністю дезекрануючого впливу бензотриазольного угруповання. Протони нафтохіноїдного фрагмента проявляються характерною групою сигналів в області 7,78-8,10 м.ч. з загальною інтенсивністю 4H. Сигнали протонів амінофенольного фрагмента знаходяться в області 7,05-7,35 м.ч., протони ацильного залишку – в області 7,2–8,2 м.ч.

Виходи, температури топлення та дані елементного аналізу речовин **3 а-е** наведено в табл. 1, дані ЯМР <sup>1</sup>Н спектрів – у табл. 2.

**Висновки.** Досліджено перебіг реакцій ацилювання 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінонів.

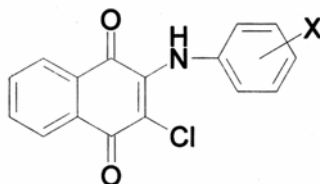
Виходи, температури топлення та дані елементного аналізу ацильних похідних  
2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінону



№ сполуки	δ, м.ч.			
	H1	H2	H3	N-H
2а	7,78 м (2H); 8,10 м (2H)	7,18 м (4H)	7,28 м (2H); 8,22 м (2H)	8,93 с (1H)
2б	7,78 м (2H); 8,10 м (2H)	7,18 м (4H)	7,48 т (1H); 7,58 м (2H); 8,10 м (1H) (накладання з протонами H1)	9,08 с (1H)
2в	7,78 м (2H); 8,12 м (2H)	7,00 м (3H); 7,35 т (1H)	7,56 д (2H); 8,12 м (2H) (накладання з протонами H1)	9,10 с (1H)
2г	7,78 т (1H); 7,82 т (1H); 8,05 д (1H); 8,10 д (1H)	7,02 м (4H)	7,35 т (1H); 7,48 т (1H); 7,57 м (2H)	9,11 с (1H)
2д	7,80 м (2H); 8,10 д (2H)	7,20 м (4H)	7,80 м (1H) (накладання з протонами H1); 8,55 д (2H); 8,89 с (1H)	9,18 с (1H)
2е	7,78 м (2H); 8,19 д (2H)	7,19 м (4H)	7,55 т (2H); 7,78 м (1H) (накладання з протонами H1); 8,10 т (2H)	8,92 с (1H)

Таблиця 2

Спектри ЯМР<sup>1</sup> Н(δ, м.ч.) ацильних похідних  
2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінону(3а-е)



№	X	Вихід, %	Т.топл., °C	Знайдено,		Формула	Обчислено,	
				%N	%Cl		%N	%Cl
2а	4-OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4'-F)	65	237-238	3,21	—	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> ClFNO <sub>4</sub>	3,32	—
2б	4-OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2'-Cl)	65	201-202	3,16	16,05	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	3,20	16,21
2в	3-OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (4'-Cl)	62	170-171	3,10	16,30	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	3,20	16,21
2г	3-OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (2'-Cl)	45	178-179	3,08	16,38	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	3,20	16,21
2д	4-OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (3'-NO <sub>2</sub> )	50	250-251	6,15	7,98	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6,24	7,92
2е	4-OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	52	190-191	3,38	8,91	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub>	3,47	8,80

Розроблено зручні препаративні методики синтезу 3' та 4' ацильних похідних 2-гідроксифеніламіно-3-хлор-1,4-нафтохінону.

*І. Романюк А.Л., Вишневський Р.М., Литвин Б.Л., Ганущак Н.И. Синтез ацильних похідних амінофенолнафтохінонів з бензотриазольним фрагментом // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2008. – №622.– С. 31–35.*

УДК 547.655.6

**М.І. Семенюк, М.В. Стасевич, Р.Я. Мусянович**  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
кафедра технології біологічно активних сполук, фармацевції та біотехнології

## **НОВІ КОМПЛЕКСОНАТИ НА ОСНОВІ СУЛЬФОКИСЛОТ 2-N-МЕЛАМІНОЗАМІЩЕНОГО-3-ХЛОП-1,4-НАФТОХІНОНУ**

© Семенюк М.І., Стасевич М.В., Мусянович Р.Я., 2009

**Синтезовано нові біологічно активні комплексонати на основі сульфокислот 2-N-меламінозаміщеного-3-хлор-1,4-нафтохінон.**

**The synthesis of new biologically active complexonates on the basis of sulfoacides of 2-N-melaminesubstitute-3-chloro-1,4-naphthoquinones was carried out.**

**Актуальність роботи.** Останнім часом у хімічному науковому співтоваристві добре помітна нова хвиля зацікавленості класом хіноїдних сполук. Завдяки своїм унікальним властивостям хінони широко застосовуються в різних галузях науки і техніки – у фармацевції; сільському господарстві; в молекулярній електроніці, органічних напівпровідників, комунікаційних пристроїв, пристроїв оптичного зберігання даних тощо. Постійне зростання наукового інтересу до похідних 1,4-нафтохінону викликано їх високою реакційною здатністю і можливістю синтезу на їх основі нових різноманітних сполук з широким спектром біологічної активності. Багато похідних дихлорнафтохінону застосовують як лікарські препарати, хімічні засоби захисту рослин, напівпродукти синтезу барвників, а також у різних галузях тонкого органічного синтезу.

З іншого боку, поширення комплексних сполук дає змогу використовувати їх у промисловості, сільському господарстві, органічній хімії, медицині тощо. Дослідження закономірностей реакцій комплексоутворення за участі комплексонів дають можливість вирішувати проблеми, пов'язані з управлінням процесами, що відбуваються в складних багатокомпонентних системах [1].

Розроблення ефективних і зручних методів синтезу нових N-меламінопохідних 1,4-нафтохінону з сульфокислотним фрагментом у 6-му положенні нафтохінону та подальша їх модифікація є перспективним напрямком пошуку нових біологічно активних речовин.

**Мета роботи.** Синтез нових комплексонів і комплексонатів на основі сульфокислотного N-меламінозаміщеного 1,4-нафтохінону.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Ця робота є продовженням наукових досліджень у ряду похідних 1,4-нафтохінону, які проводяться на кафедрі протягом багатьох років. Вперше синтезовано нові комплексони і комплексонати N-меламінопохідного 1,4-нафтохінону з сульфокислотним замісником у 6-му положенні нафтохіноїдного фрагмента.