

Рис. 4. Схема окиснення тіолів.

Висновки. Попит на більш чисті та ефективні шляхи синтезу органічних речовин зростає, тому пошук нових підходів до синтезу кетенаміналей, які є максимально безпечними для навколишнього середовища та дослідників є актуальним питанням для дослідження. Нами з'ясовано, що застосування «solvent-free» підходу при синтезі незаміщеного бісметилтіопохідного призводить до отримання продукту. Низький вихід продукту обумовлений недостатньою чистотою вихідних реагентів. А на другій стадії синтезу окрім основного продукту, імідазоліденіліденацетофенону, утворюються побічні продукти – тіоли. Для їх знешкодження нами було використано насичений розчин калій йодату, а також 15% розчин натрій гідроксиду. Одержані результати показали, що використання хемосорбційного методу та окиснення тіолів дає позитивні результати.

Список використаних джерел

1. Huang Z. T., Wang M. X. The Chemistry of Enamines. Wiley: New York. 1994. P. 1303.
2. Huang Z.T., Wan M. X. Heterocyclic Ketene Amins // Heterocycles. 1994. № 2. P. 21.
3. Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В. Процесс каталитического окисления меркаптанов // Успехи в химии и химической технологии. 2012. № 5. С. 53–56.
4. Фіголь М. П., Харченко Ю. В. Реалізація підходу «зелена хімія» при синтезі кетенаміналей // Актуальні питання дослідження довкілля: Мат. VIII Міжнар. наук. конф., м. Суми, 25 листопада 2019 р., Суми, 2019. С. 226–229.

УДК 547.316

DOI: 10.5281/zenodo.3551753

Ю. В. Харченко

ORCID ID 0000-0002-8960-2440

О. В. Лисенко

lysenkooleh34@gmail.com

Т. Є. Лисенко

show.tatti@gmail.com

ІМІДАЗОЛІДИНІЛІДЕНАЦЕТОФЕНОНИ В РЕАКЦІЇ З БЕНЗИЛІДЕНАЦЕТОФЕНОНАМИ

Харченко Ю. В.¹, Лисенко О. В.¹, Лисенко Т. Є.² Імідазолідиніліденацетофенони в реакції з бензиліденацетофенонами. – Природничі науки. – 2019. – 16: 89–93.

¹ Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка

² Сумський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України

Стаття присвячена дослідженню взаємодії імідазолідиніліденацетофенонів з бензиліденацетофенонами.

Ключові слова: імідазолідиніліденацетофенон, бензиліденацетофенон, кетенаміналь, халкон, гетероциклічні конденсовані сполуки, біологічна активність.

Kharchenko Yu. V.¹, Lysenko O. V.¹, Lysenko T. E.² Reaction of imidazolidinylideneacetophenones with benzylideneacetophenones. – Prirodnici nauki. – 2019. – 16: 89–93.

¹ Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko

² The forensic research centre department of the Ministry of internal affairs of Ukraine is Sumy region

The article is devoted to the study of the reactivity of imidazolidinylideneacetophenones in reaction with benzylideneacetophenones.

Key words: imidazolidinylideneacetophenone, benzylideneacetophenone, ketene amins, chalcone, fused heterocyclic compounds, biological activity.

Вступ. Імідазолідиніліденацетофенони - це клас органічних речовин, що за своєю структурою є циклічними 1,1-єндіамінами. Ці сполуки широко застосовуються в синтезі різних гетероциклічних структур. Причому даний варіант синтезу є більш зручним, вигідним та дозволяє отримати нові гетероциклічні сполуки. Це пов'язано з особливостями будови імідазолідиніліденацетофенонів. Адже вони в своїй структурі мають чотири нуклеофільних центри: атоми Нітрогену аміногруп, атом Оксигену і α -атом Карбону. Тому є можливим нуклеофільне приєднання бінуклеофілів з отриманням широкого спектру біологічно активних гетероциклічних структур. Завдяки цьому хімія кетенових аміналів є пріоритетним напрямком розвитку синтетичної органічної і фармацевтичної хімії.

Одним із широко вживаних реагентів в органічному синтезі є бензиліденацетофенони або халкони, що за своєю структурою представляють собою α,β -ненасичені кетони. Маючи в своїй структурі пропеноновий фрагмент, вони можуть виступати бінуклеофілами і взаємодіяти з різними реагентами, зокрема із імідазолідиніліденацетофенонами, утворюючи при цьому потенційно біологічно активні гетероцикли. Тому існує інтерес до дослідження взаємодії між імідазолідиніліденацетофенонами і бензиліденацетофенонами.

Мета статті. Дослідити реакцію імідазолідиніліденацетофенонів з бензиліденацетофенонами та умови її проведення.

Матеріали: Імідазолідиніліденацетофенони, бензиліденацетофенони.

Методи дослідження: органічний синтез, перекристалізація, перегонка, тонкошарова хроматографія, ультразвукове та мікрохвильове випромінювання, ЯМР ^1H , PASS аналіз.

Результати та їх обговорення. Синтез вихідних бензиліденацетофенонів здійснювали реакцією конденсації за Кляйзенем-Шмідтом шляхом взаємодії відповідних бензальдегідів та ацетофенону в лужному середовищі (рис. 1) [1].

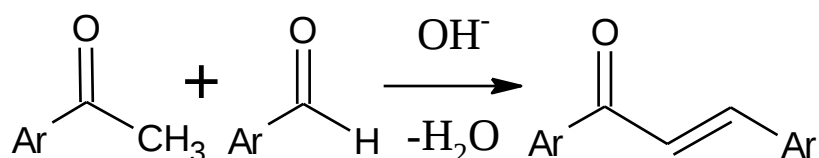


Рис. 1. Синтез бензиліденацетофенонів за Кляйзенем-Шмідтом

Контроль перебігу хімічної реакції та чистоту одержаних продуктів здійснювали за допомогою методу ТШХ, а також методом ЯМР ^1H .

Синтез імідазолідиніліденацетофенонів здійснювали в дві стадії (рис. 2) через утворення бісметилтіометиленового похідного карбонільних сполук, як проміжного продукту на першій стадії, із подальшою взаємодією його з етан-1,2-діаміном [2].

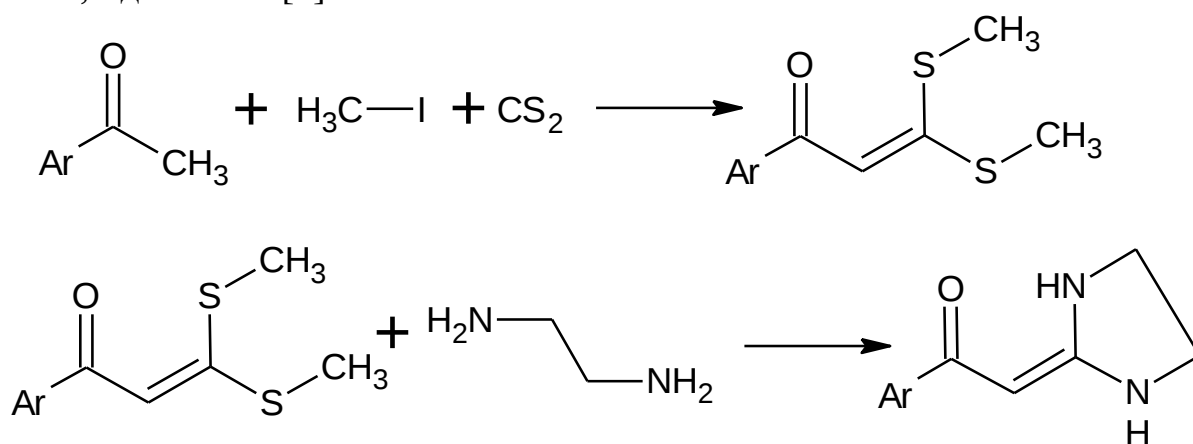


Рис. 2. Синтез імідазолідиніліденацетофенонів

Продукти взаємодії халконів та циклічних 1,1-єндиамінів – заміщені тетрагідроімідазо[1,2-а]піридин-8-ілметанони (рис.3) мають в своїй структурі 2 зчленовані кільця – імідазолідинове, піримідинове та кето-групу. Як виявили результати PASS прогнозу, продукти потенційно володіють досить широким спектром біологічної активності. Зокрема можуть проявляти антиневротичну дію, використовуватись для лікування фобічних розладів, виступати фібринолітиками тощо (табл. 1).

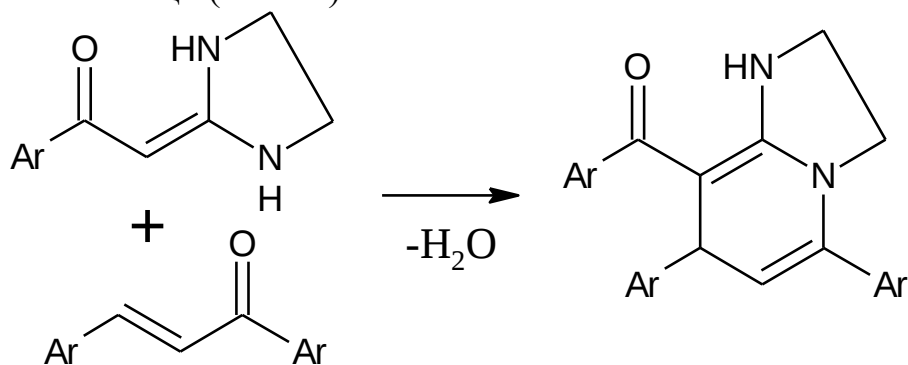


Рис. 3. Синтез тетрагідроімідазо[1,2-а]піридин-8-ілметанонів

Таблиця 1

**Результати PASS прогнозу
тетрагідроімідазо[1,2-а]піридин-8-ілметанонів**

Pa	Вид активності
0,731	Антиневротичний засіб
0,610	Агоніст імідазолін ІІ рецептора
0,648	Інгібітор глюконат 2-дегідрогенази
0,643	Проти фобічних розладів
0,629	Антагоніст нікотинових рецепторів
0,574	Активатор кальцієвих каналів
0,549	Фібринолітик

Аналіз літературних джерел показав, що взаємодія халконів та єндиамінів відбувається шляхом приєднання і проходить при тривалому (до 72 годин) кип'ятінні у розчиннику [3].

Тому було поставлено завдання дослідити умови цієї реакції з метою зменшення часу її перебігу.

Слід зазначити, що в результаті кип'ятіння незаміщених імідазолідиніліденацетофенону та бензиліденацетофенону в ацетонітрилі протягом 35 годин аналіз за допомогою ТІХХ показав утворення продукту, проте виділити його із задовільним виходом не вдалося.

Наступним етапом дослідження стало проведення цієї реакції за допомогою ультразвукового диспергатора. Проте бажаного результату досягти також не вдалося.

В останні роки значно активізувалося використання мікрохвильового випромінювання (MW) для активації різноманітних синтезів. Нами також була здійснена спроба застосувати даний підхід. Реакцію взаємодії імідазолідиніліденацетофенонів та бензиліденацетофенонів проводили під впливом мікрохвильового випромінювання у середовищі різних розчинників: ДМФА, ацетонітрил, етанол. Але і цьому випадку одержати цільові продукти приєднання не вдалося.

Висновки. Встановлено, що продукти взаємодії халконів та єндиамінів потенційно володіють досить широким спектром біологічної активності. Досліджено умови перебігу взаємодії імідазолідиніліденацетофенонів та бензиліденацетофенонів. З'ясовано, що використання ультразвукового та мікрохвильового випромінювання не сприяє активації взаємодії і не призводить до утворення продуктів приєднання із задовільними виходами, що свідчить про необхідність проведення цієї реакції в присутності каталізатора і потребує подальших досліджень.

Список використаних джерел

1. Zeinab H. I. Reactivity of 1,3-diarylpropenones towards some nucleophilic reagents and screening of the biological activity of the products // J. Am. Science. 2001. Vol. 9, № 7. P. 465–475.
2. Gompper R., Töpfl W. Ketenderivate, III. Pyrazole und Isoxazole aus Ketenmercaptalen // Chem. Ber. 1962. 95, №12. P. 2881–2884.
3. Zhang J.-H., Wang M.-X., Huang Z.-T. The aza-ene reaction of heterocyclic ketene amins with enones: an efficient and simple synthetic route to fused di- and tri-heterocycles // J. Chem. Soc. 1999. №1. P. 2087–2094.