

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

ЧУМАЧЕНКО Наталія Вадимівна

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 1,2- і 2,1-ДИФЕНІЛМЕТИЛЕН-
НАФТАЛІНОНІВ

02.00.03 - органічна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1994

АВ 30.974

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології біологічно активних сполук, напівпродуктів та барвників Державного університету "Львівська політехніка"

Науковий керівник: д.х.н., професор Колесніков В.Т.

Науковий консультант: к.х.н., доцент Новіков В.П.

Офіційні опоненти: д.х.н. Шермолович Ю.Г.

к.х.н. Литвин Б.Л.

Провідна організація: кафедра органічної хімії Львівського державного університету, м. Львів.

Захист відбудеться 14 листопада 1994 року в 15 год. на засіданні спеціалізованої вченої Ради Д. 068.36.05. при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646, Львів-13, пл.Св.Юра 3/4, корп.8, ауд.339.

З дисертацією можна ознайомитись у Науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" за адресою: Львів-13, вул.Професорська, 1.

Автореферат розіслано "....." *11 жовтня* 1994 року

Вчений секретар спеціалізованої ради Д. 068.36.05
д.х.н., професор

Федорова В.О.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00801449 (Q)

ЛННБ ім. В. Стефаника
ЛНН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Наявність у молекулах 1,2-нафталінонів та 2,1-нафталінонів обширної системи супряження π -орбіталей хіноїдного ядра, участь у ній кисневого атома, можливість її взаємодії з замісниками біля метиленової ланки відкривають перспективи різноманітного перерозп. ігу електронної густини у ході хімічних перетворень цих недостатньо вивчених сполук. Тому дослідження хімічних властивостей орто-метиленхінонів потенційно здатне привнести цікавий фактичний матеріал в систему поглядів про реакційну здатність супряжених ароматичних та полієнових структур. З іншого боку, хіноїдні фрагменти входять до складу природних біологічно активних сполук та барвників. Таким чином, зивчення реакційної здатності 1-(дифенілметилеи)-2(1Н)-нафталінона та 2-(дифенілметилеи)-1(2Н)-нафталінона, розробка методів синтезу на їх основі нових метиленхіноїдних сполук становлять великий теоретичний інтерес і дають можливість цілеспрямованого одержання практично корисних сполук.

Робота виконана у відповідності до програми фундаментальних досліджень Міністерства освіти України по темі "Створення нових лікарських засобів", номер держреєстрації 01930009282.

МЕТА РОБОТИ. Дослідження будови та реакційної здатності 1-(дифенілметилеи)-2(1Н)-нафталінона, 2-(дифенілметилеи)-1(2Н)-нафталінона та їх галогенозаміщених, розробка методів синтезу на їх основі нових орто-нафталінонів та гетеродиклічних сполук.

НАУКОВА НОВИЗНА. На підставі квантовохімічних розрахунків модельних молекул 1-(дифенілметилеи)-2(1Н)-нафталінона, 2-(дифенілметилеи)-1(2Н)-нафталінона та їх моно-хлоропoxid-

них проведено попередню оцінку відносної активності реакційних центрів цих сполук. Практичні дослідження підтвердили більшість передбачень.

Вперше докладно вивчена взаємодія 1,2- і 2,1-дифенілметиленафталінонів з електрофільними реагентами. При взаємодії з хлором та бромом відбувається первинна електрофільна атака галогеном по подвійному зв'язку кіноїдного ядра. Положення атаки обумовлено поляризацією зв'язку. Шляхи подальших перетворень іонних інтермедіатів, які утворюються внаслідок приєднання катіона галогену, різноманітні, обумовлені можливостями перерозподілу електронної густини інтермедіату, властивостями розчинника. Найвигіднішим виявилось утворення карбонієвого центру в положенні 4 нафталінового кільця.

1-(Дифенілметилена)-2(1H)-нафталінон протонується по кисню карбонільної групи. У присутності п'ятихлористої сурми протонування призводить до кристалічної солі (2-гідрокси-1-нафтил)дифенілметилкатіону. В катіоні практично відсутня де-локалізація позитивного заряду по нафталіновому ядру, нуклеофільні властивості гідроксильної групи достатні для атаки по вуглецевому атому поляризованої нітрильної групи або карбонільної групи альдегідів та кетонів. Внаслідок такої атаки в присутності кислоти з досліджуваних нафталінонів та їх галогенопохідних було отримано 1,3-оксазили та 1,3-діоксани.

Знайдено, що оборотність реакції утворення 1,3-діоксанів може бути використана для синтезу нових важкодоступних хінонметидів.

Показано, що галогенозаміщені орто-дифенілметиленафталінонів не схильні до нуклеофільного заміщення галогену.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ. Розроблені методи введення різноманітних замісників в кіноїдне ядро орто-метиленакіно-

нів, які дозволяють цілеспрямований синтез нових сполук хімічного ряду, які потенційно володіють комплексом корисних властивостей. Розроблені методи синтезу на основі орто-нафталінів гетероциклічних сполук, які потенційно володіють біологічною активністю.

Виявлена антимікробна активність по відношенню до золотистого стафілококу 4-бромо-1-(дифенілметилен)-2(1H)-нафталінону та 3-бромо-2-(дифенілметилен)-1(2H)-нафталінону, які були синтезовані вперше. Виявлена здатність 1,3-діоксану, синтезованого на основі 4-бромо-1-(дифенілметилен)-2(1H)-нафталінону, гальмувати активність ангіотензину. Сполуки ряду орто-нафталінів впливають на обмін речовин, мають антиалергічну та антизапалювальну активність.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Результати роботи доповідались на 3-й конференції молодих вчених хіміко-технологічного факультету РПІ (Рига, 1989), Всесоюзній нараді "Механізми реакцій нуклеофільного заміщення і присоединения" (Донецьк, 1991), XVI Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992). науково-технічних конференціях Львівського політехнічного інституту в 1987-1992 р.

ПУБЛІКАЦІЇ. За матеріалами роботи опубліковано 6 статей і тези трьох доповідей.

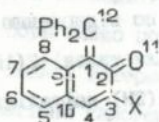
ОСОБИСТІЙ ВНЕСОК дисертанта полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів, формулюванні основних положень та висновків.

ОБ'ЄМ РОБОТИ. Дисертація складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Робота викладена на 200 сторінках машинописного тексту, містить 17 таблиць, 37 малюнків та додаток. Список літератури нараховує 105 джерел.

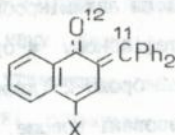
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Квантовохімічні розрахунки орто-нафталінонів.

Для попередньої оцінки реакційної здатності були виконані квантовохімічні розрахунки модельних молекул нафталінонів (1-4) засобом МО ЛКАО ССП у наближенні ЧДП.



(1, 3)



(2, 4)

X - H (1, 2) X - Cl (3, 4)

Модельні молекули (1а-4а) відрізняються від реальних тим, що в них вуглецевий атом метиленової ланки пов'язаний з двома атомами водню, а не з фенільними замісниками.

Аналіз даних розрахунків свідчить, що у більшості процесів найбільш реакційноздатною є хіноїдна частина нафталінового ядра. Сольватуєчі ефекти розчинників можуть відігравати значну роль у ході хімічних перетворень.

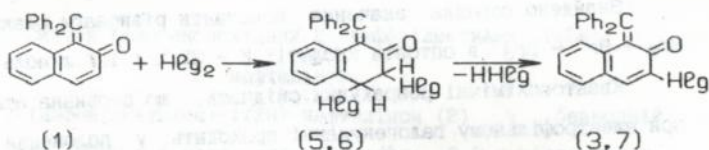
Реакції (1-4) з нуклеофілами мають призводити до 1,4-приєднання до атомів С11 та О12, галогени сполук (3,4) стійкі до нуклеофільного заміщення.

Вуглецеві атоми не здатні конкурувати з киснем при атаці жорстким акцептором (протонуванні). При реакції з м'якими електрофілами, або коли акцептор переважніше створить зв'язок з вуглицем (галогенування) імовірними центрами атаки є: атоми С3 нафталінонів (1) та (4), атом С4 нафталінону (2).

Синхронне 1,4-циклоприєднання до (1-4) дозволене за симетрією, однак ускладнене просторово. Нафталінони (1-4) не схильні до окислення, можуть порівняно легко бути відновлені.

2. Синтез галогенопохідних 1-(дифенілметилен)-2(1H)-нафталінону.

1-(Дифенілметилен)-2(1H)-нафталінон (1) у безводних розчинниках приєднує 1 моль хлору або броду та утворює 3,4-дигалогено-3,4-дигідронафталінони (5, 6).



Hlg - Cl (3, 5); Hlg - Br (6, 7)

Величина константи спин-спінової взаємодії для H3 та H4 (3J -2.9-3 Гц) свідчить про син-приєднання галогену.

Вивчена залежність швидкості бродування (1) від полярності розчинника, присутності мінеральної кислоти або Br-.

У CCl_4 та в $AcOH$ реакція має другий порядок. Середні значення константи швидкості реакції:

- у CCl_4 (ϵ -2.24) $k = 0.32 \pm 0.01$ л/(моль с.);

- у $AcOH$ (ϵ -6.15) $k = 2.17 \pm 0.20$ л/(моль с.).

У хлористому метилени (ϵ -8.90) реакція проходить так швидко, що кінетичне дослідження не видалося можливим.

Збільшення швидкості реакції при збільшенні діелектричної проникності розчинника дає підстави вважати, що на лімітуючій стадії реакції утворюється іонний інтермедіат.

Збільшення концентрації $HClO_4$ в реакційній масі призводить до зменшення швидкості реакції. Кінетичні розрахунки свідчать, що у лімітуючій стадії бере участь одна молекула нафталінону (1). Зменшення швидкості реакції обумовлено утворенням протонованої форми нафталінону (1).

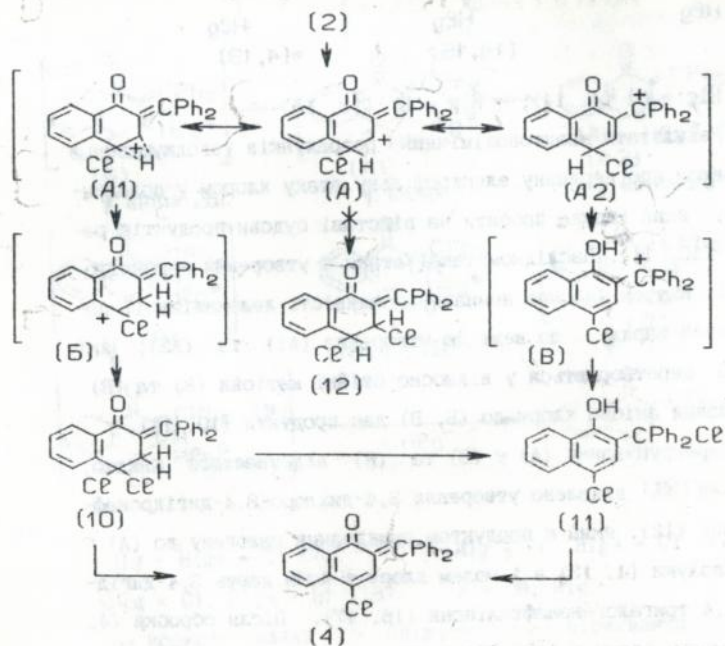
Знайдено середнє значення константи протонування нафта

м.ч., 7.87 м.ч.).

Дегідрогалогенування (5, 6) потребує полярного розчинника, основного реагенту. Відщеплення HCl відбувається дещо легше, ніж HBr. Запропоновано нерівноважний E1cB механізм реакції, який узгоджується з селективним відщепленням H3.

3. Синтез галогенопохідних 2-(дифенілметилден)-1(2H)-нафталінону

2-(Дифенілметилден)-1(2H)-нафталінон (2) у безводній AcOH при 20°C з 1 молем хлору утворює: 3,3-дигідро-2-(дифенілметилден)-4,4-дихлоро-1(2H)-нафталінон (10) та 2-(дифенілхлорометил)-4-хлоро-1-нафталінол (11).



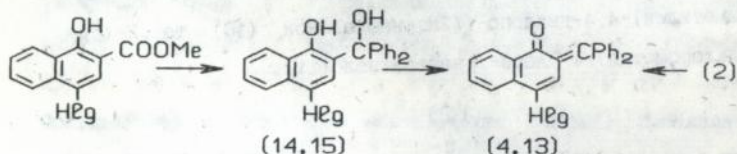
В AcOH, що містить каталітичну кількість HCl та при ад-

порбції на силікагелі (10) ізомеризується у (11).

При нагріванні в оцтовій кислоті (10, 11) елімують HCl та утворюють 4-хлоронафталінон (4).

Продукти приєднання 1 моль бром до (2), в AcOH при 15°C, розкладалися під час фільтрування. Після нагрівання реакційної маси до 90°C отриманий 4-бромонафталінон (13).

Проведено зустрічні синтези (4, 13) з відповідних метилових ефірів 4-галогено-1-гідрокси-2-нафтоїної кислоти; останні з фенолілітєм дають карбіноли (14, 15), дегідратація яких в AcOH призводить до (4) чи (13).



Hlg - Cl (4, 14); Hlg - Br (13, 15)

Результати квантовохімічних розрахунків узгоджуються з висновком про первинну електрофільну атаку хлором у положення 4, який можна зробити на підставі будови продуктів реакції (10, 11). Наслідком такої атаки є утворення карбокатиону (A). Катион (A) має незначну можливість делокалізації позитивного заряду, що веде до утворення (A1) та (A2), які швидко перетворюються у відносно стійкі катіони (B) та (B). Приєднання аніона хлору до (B, B) дає продукти (10, 11).

Перегрупування (A) у (B) та (B) відбувається швидко, оскільки не виявлено утворення 3,4-дихлоро-3,4-дигідронафталінону (12), який є продуктом приєднання галогену до (A).

Сполуки (4, 13) з 1 молем хлору в AcOH дають 3,4-дигідро-3,4,4'-тригалогенонафталінони (16, 17). Після обробки (4, 13) 1 молем бром у AcOH 80% хінонметиду залишається невит-

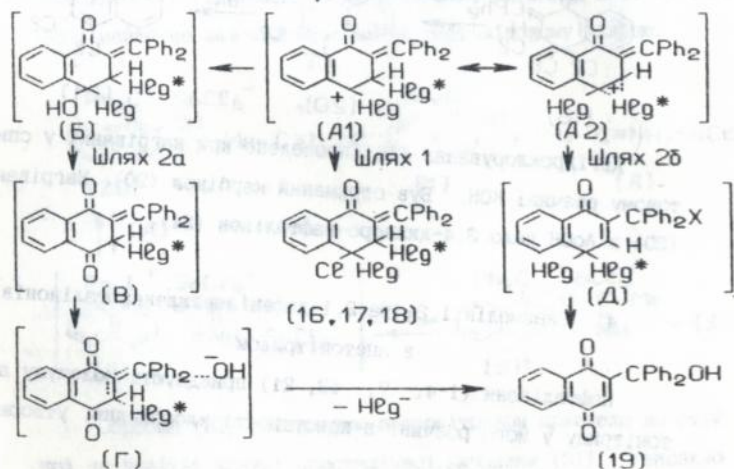
раченим. Надлишок Br_2 веде до суміші продуктів.

Квантовохімічні розрахунки свідчать, що первинна атака при електрофільному галогенуванні (4) має відбуватися у положення 3. Цей висновок підтверджується утворенням 3-бромо-4,4-дихлоро-1(2H)-нафталінону (18) при взаємодії (4) з 1 молем хлориду броду в оцтовій кислоті при 20°C (шлях 1).

Бромування (4, 13) у ДМФА чи ДМАА, які містили сліди води, призвело до 2-(гідроксидифенілметил)-1,4-нафтохінону (19), при хлоруванні в цих розчинниках поряд з (19), отримані (16, 17). Запропоновано два імовірні шляхи (2а,б) реакції.

(4, 13)

+ Cl_2 - Шлях 1 в AcOH
 - Шлях 1 і 2а(б) в ДМФА
 + Br_2 - Шлях 2 а(б) в ДМФА
 + C_2Br - Шлях 1 в AcOH



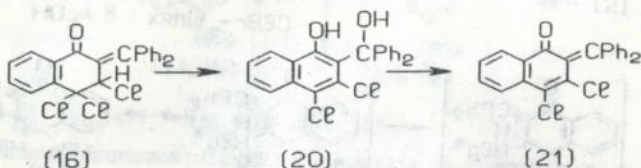
$\text{Hlg} - \text{Hlg}^* - \text{Cl}$ (16); $\text{Hlg} - \text{Br}, \text{Hlg}^* - \text{Cl}$ (17);

$\text{Hlg} - \text{Cl}, \text{Hlg}^* - \text{Br}$ (18); $\text{X} - \text{OH}, \text{Hlg}$.

На користь шляху 2а свідчать такі міркування. ДМФА

більш ніж AsOH , сольватує (A1), збільшуючи час його існування. Присутня у розчинниках вода, у випадку ДМФА, дисоціює з утворенням значної кількості вільного гідроксид-аніону, який здатний конкурувати з Hg^- під час атаки (A1), що веде до утворення проміжної сполуки (B), яка легко відщеплює NHg та дає (B). Проміжна сполука (B) атакується OH^- по вуглецевому атому метиленової ланки. Подібна реакція хінонметидів в апротонних розчинниках звичайно веде до карбінолів. У даному випадку пара-хіноїдна будова (19) виявилась більш вигідною.

Шлях 2б запропонований на підставі теорії Х'юза-Інгольда. Можливо, що в ДМФА (A1) знаходиться у рівновазі з (A2). Катион (A2) приєднує OH^- або Hg^- , гідроліз (D) дає (19).

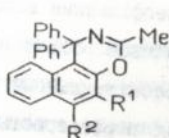


Дегідрохлорування (16) проведено при нагріванні у спиртовому розчині KOH . Був отриманий карбінол (20). Нагрівання (20) в AsOH дало 3,4-дихлоро-нафталінон (21).

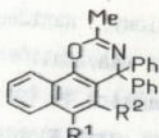
4. Взаємодія 1,2- та 2,1-дифенілметиленафталінонів з ацетонітрилом

Нафталінони (1-4, 7, 13, 21) приєднують молекулу ацетонітрилу у його розчині в присутності хлороводню, утворюючи 1,3-оксазини (22-28).

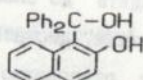
Розчин (1) у безводному CH_2Cl_2 насичували HCl , додавали еквімолярну кількість п'ятихлористої сурми. Отримана стійка на повітрі зелена кристалічна речовина (30) - гексахлоростібат (2-гідрокси-1-нафтил)дифенілметилкатиону (29).



(22-24)



(25-28)



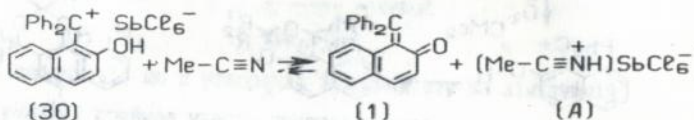
(15)

$R^1 - R^2 - H$ (22, 25); $R^1 - Cl, R^2 - H$ (23, 26);

$R^1 - R^2 - Cl$ (28); $R^1 - Br, R^2 - H$ (24, 27).

На спектрі ПМР солі (30) десять фенільних протонів дають вузький синглет (7.29 м.д.). Положення і форма сигналу свідчать, що делокалізація заряду по бензольних кільцях незначна, є можливість обертання дифенілметанового фрагменту.

Сигнали протонів нафтаїнового ядра солі (30) і карбінолу (16) майже співпадають. Зменшення хім. зсувів H4 та, у меншій мірі, H5 у ряді (22), (30), (16) є наслідком донорних властивостей гідроксилу. Це свідчить, що заряд катіону солі (30) майже не делокалізований по нафтаїновому кільцю.

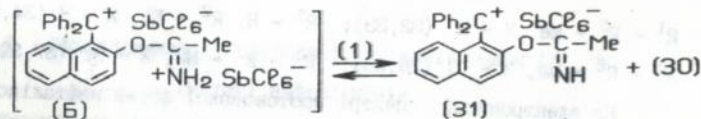


(30)

(1)

(A)

↑↓ (A)



(B)

(31)

+ (30)

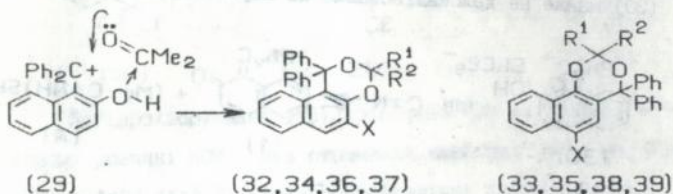
Обробка (30) безводним ацетонітрилом призвела до стійкої на повітрі жовтої кристалічної речовини (31) - гексахлоростібату [2-(1-іміноетокси)-1-нафтилдифенілметилкатіону.

На підставі спектральних даних для солі (30) можливо очікувати, що гідроксильна група, незважаючи на те, що вона

входить до складу катіону, наділена нуклеофільними властивостями, достатніми для взаємодії з нітрилевою сіллю (А), яка рівноважно утворюється із (30) у ацетонітрильному розчині. Проміжна подвійна сіль (В) рівноважно перетворюється в імідат (31) під дією нафталінону (1). Рівновага зміщена в бік утворення солі (31), яке відбувається майже кількісно.

5. Взаємодія 1,2- та 2,1-дифенілметиленафталінонів з ацетоном та пропіоновим альдегідом

Нафталінони (1, 2), одержані галогенозаміщені (3, 4, 7, 9, 13, 21) у кислому середовищі приєднують ацетон чи пропіоновий альдегід, утворюючи 1,3-діоксани, такі як (32-39). Реакція оборотня, протікає за 10 хв. майже кількісно в розчині кетону (альдегіду) в присутності HCl. Нагрівання 1,3-діоксанів в АСОН, яка насичена HCl дає відповідні нафталінони.



R¹ - R² - Me, X - H (32,33); R¹ - H, R² - Et, X - H (34,35);
R¹ - R² - Me, X - Cl (36,38); R¹ - R² - Me, X - Br (37,39).

На електронному спектрі протонованої форми нафталінону (1) присутній максимум 610 нм. Ацетон та (1) не поглинають в цій області. Циклоприєднання ацетону до (1) досліджено у кюветі спектрофотометра Specord-M40 у середовищі CH₂Cl₂.

Експериментально визначено середні значення:

- молярного коефіцієнту поглинання протонованої форми нафталінону (1) E - 1240 ± 41 л/(мм моль)

- константи протонування нафталінону (1) хлороводнем у розчині в хлористому метилени: $K = 41.08 \pm 4.7$ л/моль.

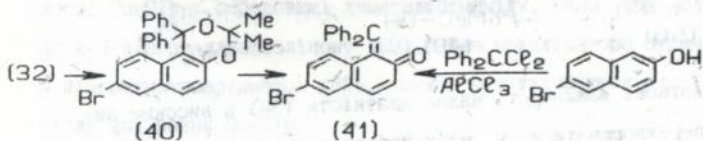
Швидкість реакції V визначали як зміну концентрації $[PF^+]$ протонованої форми нафталінону (1). Проведено три серії дослідів. Спільна початкова концентрація $[C]$ нафталінону (1) і його протонованої форми однакова в усіх дослідях. Концентрація кислоти $[H]$ надлишкова, однакова в усіх дослідях серії, для трьох серій величини $[H]$ відносяться як 3:2:1. Концентрація ацетону надлишкова, однакова в усіх дослідях. Початкова концентрація протонованої форми $[PFo^+]$ розрахована з даних K , $[C]$ і $[H]$. Експериментальним шляхом визначено десять значень $[PF^+]$ у кожному досліді, збудовано графіки залежностей V від $[PF^+]$ (прямі лінії), за якими знайдено початкові швидкості реакції V_0 . Для довільних дослідів i та j :

$$\frac{V_{0i} [PFo^+]_i}{V_{0j} [PFo^+]_j} = \frac{V_{0i} [PF^+]_i}{V_{0j} [PF^+]_j} = \text{const}$$

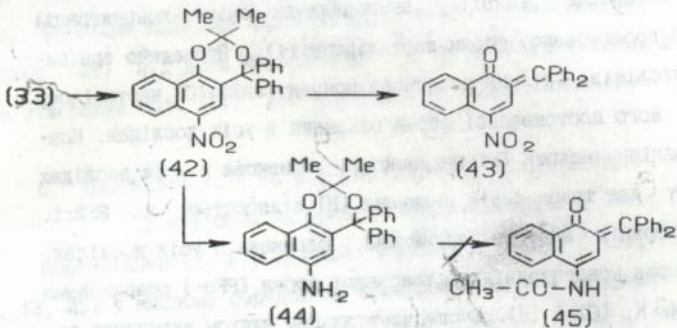
Це свідчить, що в утворенні інтермедиату на лімітуючій стадії реакції приймає участь попередньо протонована молекула нафталінону з реалізацією циклічного перехідного стану.

6. Використання 1,3-діоксанів як напівпродуктів у синтезі нафталінонів

Оборотність реакції утворення 1,3-діоксанів дає можливість їх використання як проміжних продуктів для синтезу хінонметидів з різними замісниками у нафталіновому ядрі.

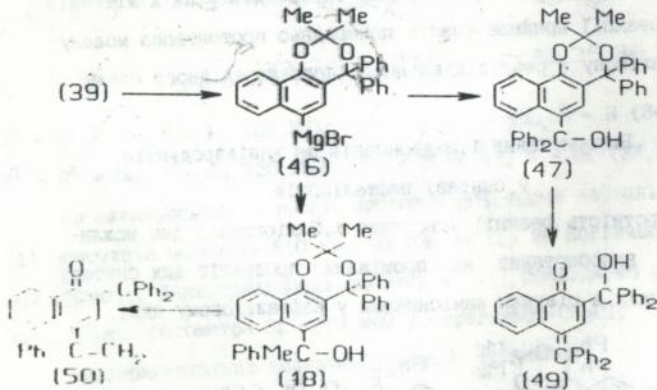


Бромування (32) в ацетатному буфері, дає (40), який у сильнокислому середовищі утворює хінонметид (41).



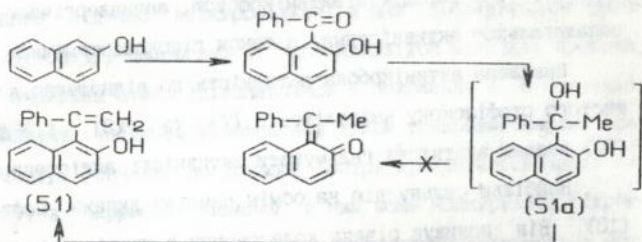
Обробка (33) HNO_3 у середовищі оцтового ангідриду дає 4-нітрозаміщене (42). 4-Нітронафталінон (43) одержали нагріванням (42) у 1,3-ксидолі, насиченому HCl , до вилучення HCl .

Відновлення (42) цинком в AcOH дає 4-амінозаміщене (44). Нагріванні (44) в AcOH , яка насичена HCl , у присутності оцтового ангідриду дає 4-N-ацетиламінопохідне (45).



Додаткові можливості надає здатність (39) з високим виходом перетворюватися в магнійорганічну сполуку (46) яка,

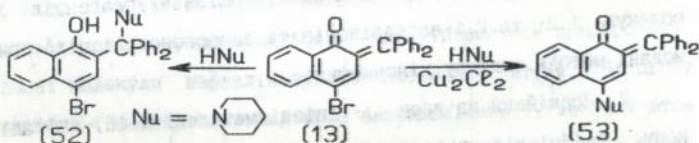
наприклад, взаємодія з бензофеноном та ацетофеноном з утворенням відповідних карбінолів (47) та (48).



Коли існує можливість 1,2-елімінування води з гідроксиароматичних карбінолів, які формально здатні утворювати метиленхінони, реально здійснюється 1,2-дегідратація. Спроба одержання 1-(метилфенілметил)-2(1H)-нафталінону при дегідратації (51a) привела до нафтолу (51).

7. Реакції нуклеофільного заміщення галогену.

Галогенопохідні (3, 4, 7, 9, 13, 21) не вступають у реакції заміщення галогену при обробці етилатом натрію, амінами та тіофенолом ані у апротонних ані у протондонорних розчинниках.



Виключенням є взаємодія (13) з піперидином у присутності Cu₂Cl₂ у середовищі диметилформаміду, яка призводить до 4-N-піперидилнафталінону (53). Без каталізатора отримано N-піперидилтриарілметан (52), який перетворюється у (53) після додавання Cu₂Cl₂.

8. Біологічна активність синтезованих сполук.

Результати досліджень на біологічну активність виявили сполуки, які володіють антимікробною, антиалергічною, антизапалювальною активностями, а також гіпохолістеремічною дією.

Виявлена антимікробна активність по відношенню до золотистого стафілококу нафталінонів (7) та (13). 1,3-Діоксан (39) виявив здатність гальмувати активність ангиотензину I.

Найбільш сильну дію на обмін речовин виявив нафталінон (13). Він понижує рівень холестерину в крові, впливає на рівень беталіпопротеїдів, калот та сечовиділення. Нафталінон (13) виявив також найбільш сильну антагоністичну дію по відношенню до субстанції P. В меншій мірі аналогічну дію виявив похідний від (13) 1,3-діоксан (39). Сполуки (7, 13, 16, 39) *in vitro* впливають на агрегацію кров'яних пластинок.

ВИСНОВКИ.

1. На підставі дослідження реакційної здатності 1-(дифенілметилден)-2(1Н)-нафталінону, 2-(дифенілметилден)-1(2Н)-нафталінону та їх галогенозаміщених охарактеризовані можливості перерозподілу електронної густини в катіонах, які утворюються внаслідок приєднання електорофільних реагентів до молекул 1,2- та 2,1-нафталінонів та запропоновані цілеспрямовані методи синтезу хінонметидів.

2. Подвійний зв'язок 1-(дифенілметилден)-2(1Н)-нафталінону; 2-(дифенілметилден)-1(2Н)-нафталінону, а також 4-галогено-2-(дифенілметилден)-1(2Н)-нафталінону здатний піддаватися електрофільній атаці хлором або бромом. Положення атаки співпадає з тим, що передбачалося на підставі даних квантовохімічних розрахунків. Подальше протікання реакції обумовлено можливостями перерозподілу електронної густини у ка-

ЛІТЕРАТУРА
В. С. Стефанюк
Львівський університет

тіоні, що утворюється. Найбільш вигідним виявилось утворення іонного центру у положенні 4. Такий центр утворюється безпосередньо під час електрофільної атаки досліджуваних орто-нафталінонів у положення 3, або внаслідок міграції протона, якщо первинна атака здійснювалася у положення 4. В останньому випадку частково утворюється також триарилметановий іонний центр. Звичайно до іонного центру приєднується аніон галогену, в окремому випадку з ним може конкурувати гідроксид-аніон. Протікання реакції через іонний інтермедіат обумовлює значний вплив розчинника на її швидкість та напрямок.

3. Внаслідок реакції з галогенами вперше отримані 3,4-дигідро-дигалогенопохідні та 3,4-дигідро-тригалогенопохідні досліджуваних нафталінонів - не відомі раніше типи сполук.

4. Більшість одержаних продуктів приєднання галогену здатні елімінувати галогеноводень, утворюючи не відомі раніше галогензаміщені похідні досліджуваних нафталінонів.

5. При взаємодії 1,2- і 2,1-дифенілметиленафталінонів та їх галогенозаміщених з ацетонітрилом або з альдегідами та кетонами в присутності кислоти утворюються 1,3-оксазинові або 1,3-діоксанові цикли. Механізм реакції досліджувався для 1-(дифенілметилена)-2(1H)-нафталінону. В первинному акті реакції приймає участь катіон, який утворюється при протонуванні молекули нафталінону по кисневому атому. В цьому катіоні позитивний заряд несе ексаоциклічний вуглецевий атом метиленової ланки, та практично відсутня делокалізація заряду по нафталіновому ядру. Тому нуклеофільна активність гідроксильної групи катіону достатня для атаки по вуглецевому атому поляризованої нітрильної або карбонільної групи.

6. Вперше отримана стійка кристалічна сіль - гексахлоростібнат (2-гідрокси-1-нафтил)дифенілметилкатіону вона

адатна піддаватися електрофільній атаці катионом нітрилієвої солі з утворенням стійкого на повітрі гексахлоростібіату [2-(1-іміноетокси)-1-нафтил]дифенілметилкатиону.

7. Зворотність реакції утворення 1,3-діоксанових похідних досліджуваних метиленхінонів обумовлює можливість їх використання як синтонів для синтезу хінонметидів, які містять різноманітні замісники у хіноїдному кільці, зокрема, нітрогрупу та N-ацетиламіногрупу. Додаткові синтетичні можливості надає отриманий з відповідного 1,3-діоксану 2,2-диметил-4,4-дифеніл-1,3-діокса-1,2,3,3-тетрагідрофенантрен-6-магнійбромід, який дозволяє перейти від 1,2- до 1.4-метиленхінонів.

8. Галогенозаміщені орто-нафталінонів не схильні до нуклеофільного заміщення галогену.

Основні положення дисертації викладені в наступних друкованих роботах.

1. Чумаченко Н.В., Новиков В.П., Колесников В.Т., Пироженко В.В. Синтез галогеносодержащих 1-(дифенилметил)-2(1H)-нафталинона. // Журн. орг. химии. - 1990. - Т. 26. Вып. 2. - С. 374-377.

2. Чумаченко Н.В., Новиков В.П., Колесников В.Т. Хлориды 2-(дифенилметил)-1(2H)-нафталинона. // Журн. химии. - 1991. - Т. 27. - Вып. 1. - С. 135-140.

3. Чумаченко Н.В., Новиков В.П., Колесников В.Т. 1,3-Диоксаны из 1,2-нафталинонов. // Журн. орг. химии. 1991. - Т. 27. - Вып. 2. - С. 846-850.

4. Чумаченко Н.В., Новиков В.П., Колесников В.Т. Взаимодействие 2-нафтола с тетрачлоруглеродом. // Изд-во Львов. госуд. ун-та "Вища школа". Вестник Львов. политехн. ин-та. - 1988. - N 211. - С. 45.

5. Чумаченко Н.В., Новиков В.П., Губицкая И.И. 1-(4-Диметиламинофенил)фенилметилена-2(1Н)-нафталинон. // Изд-во Львов. госуд. ун-та "Вища школа". Вестник Львов. политехн. ин-та. - 1989. - N 231. - С. 45.

6. Чумаченко Н.В., Здирко Б.Т. Хинонметиды в (2-метокси-1-нафтил)-(4-бромфенил)фенилкарбинолу. // Вид-во "Світ". Вісник Львів. політехн. ін-ту. -1990. - N 241. - С. 339.

7. Чумаченко Н.В., Губицкая И.И. Получение галогеносодержащих 1-(дифенилметилена)-(1Н)2-нафталинонов. // Тезисы докладов 3-й конференции молодых ученых химико-технологического факультета РПИ. Рига. - 1989. - С. 32.

8. Чумаченко Н.В., Нетеренко А.М., Новиков В.П., Колесников В.Т. Реакционная способность о-метиленахинонов в реакциях с нуклеофильными реагентами. // Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения". Донецк. - 1991.

9. Чумаченко Н.В. Колесников В.Т. Синтез дифенил-1,2- и 1,4-нафталинонов // Тези доповідей XVI Української конференції з органічної хімії. Тернопіль. - 1992. - С.170.

Чумаченко Н.В. Синтез и свойства 1,2- и 2,1-дифенилметилена-нафталинонов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, Государственный университет "Львовская политехника", Львов, 1994.

Вид диссертации - рукопись.

Впервые подробно изучена реакционная способность орто-дифенилметилена-нафталинонов и их галогенозамещенных. Охарактеризованы возможности перераспределения электронной плотности в катионах, которые образуются в результате присоеди-

нення електрофільних реагентів к молекулам 1,2- и 2,1-дифенілметиленафталинонoв. Предложено методы целенаправленного синтеза хинонметидов.

Tchumatchenko N.V. Synthesis and properties of 1,2- and 2,1-diphenylmethylenenaphtalinones.

Scientific work. State University "Lviv Polytechnica", Lviv, 1994.

The chemical reactivity of the o-diphenylmethylenenaphtalinones and its halogen substituted analogues were studied in detail at first time. The ways of redistribution of electronic density in cations, which were obtained as a result of joining of electrophilic reagents to the molecules of the 1,2- and 2,1-diphenylmethylenenaphtalinones, were described. The methods of purposeful synthesis of hino-methides were proposed for using.

Ключові слова: метиленхінон, 1,3-оксазин, 1,3-діоксан, хімічні властивості, методи синтезу, кінетичні дослідження механізму реакції.

Надп. до друку 18.09.94. Формат 60x84¹/16
Напір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 15
Умовн. ферб.-відб. 7. Умовн. видав. арк. 12
Гиряк С.С. прим. зам. 42с. Безплатно

ДУЛП 2906-6 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дальняня оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городицька, 21

459419

AB 30.974

AB 30.974