

Висновки.

1. Знайдені оптимальні умови одержання біоматеріалу з розчину хітозану та аргентум(І) нітрату;
2. Отримали біоматеріал в твердому стані;
3. Дослідили структуру одержаного біоматеріалу електронною мікроскопією та ІЧ-спектроскопією.

Також в результаті роботи були вивчені області використання хітозана, основним із яких є медицина.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Скрябин Г. А. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 368 с.
2. Вихорева Г. А., Гальбрайт Л. С. Пленки и волокна на основе хитина и его производных // Хитин и хитозан : получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М.: Наука, 2002. 365 с.
3. Muzzarelli R. A. A., Jeuniaux C., Gooday G. W. Chitin in nature and technology. Plenum Press. New York. 1986. P. 420
4. Склад А. М. Исследование гидродинамических и реологических свойств растворов полимергомологов хитозана и его хлористоводородной соли // Дис. канд. хим. наук. М., 1981.
5. Shahida Yasmeen, Mrinal Kanti Kabiraz, Badhan Saha, Md. Rakibul Qadir, Md. Abdul Gafur, Shah Md. Masum Chromium (VI) Ions Removal from Tannery Effluent using Chitosan-Microcrystalline Cellulose Composite as Adsorbent // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry 10(4): 1-14. 2016.

УДК 547.316

DOI: 10.5281/zenodo.1495382

Ю. В. Харченко

ORCID ID 0000-0002-8960-2440

yuvlakhar@gmail.com

О. В. Лисенко

lysenkooleh34@gmail.com

БЕНЗИЛДЕНАЦЕТОФЕНОНИ В РЕАКЦІЇ З МАЛОНОВИМ ЕСТЕРОМ

Харченко Ю. В., Лисенко О. В. Бензиліденацетофенони в реакції з малоновим естером. – Природничі науки. – 2018. – 15: 57–60.

Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка

Стаття присвячена дослідженню реакційної здатності бензиліденацетофенонів в реакціях з малоновим естером.

Ключові слова: бензиліденацетофенон, 4-метоксибензиліденацетофенон, 4-нітробензиліденацетофенон, халкон, присднання за Міхаелем, малоновий естер, α,β -ненасичені кетони, біологічна активність.

Kharchenko Yu. V., Lysenko O. V. Reaction of benzylideneacetophenones with malonic ester. – Prirodniči nauki. – 2018. – 15: 57–60.

Sumy State Pedagogical University named after A. S Makarenko

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

Keywords: benzylideneacetophenone, 4-methoxybenzylideneacetophenone, 4-nitrobenzylideneacetophenone, chalcone, Michael addition reactions, malonic ester, α,β -unsaturated ketones, biological activity.

Вступ. Бензиліденацетофенони або халкони – клас органічних речовин, що за своєю структурою представляють α,β -ненасичені кетони. Цей клас речовин привернув до себе увагу вчених насамперед через високу реакційну здатність. На основі халконів синтезують велику кількість речовин, що мають практичне значення. Через високу біологічну активність ці сполуки також використовують при розробці нових лікарських препаратів.

Одним із широко вживаних реагентів у органічному синтезі є малоновий естер, що за своєю будовою є діетиловим естером малонової кислоти. Ця сполука має два рухливі атоми Гідрогену в CH_2 -групі, які можуть легко замінюватись. Тому вступає в реакції зі сполуками, що мають активний подвійний зв'язок. А оскільки бензиліденацетофенони мають такий подвійний зв'язок, то існує інтерес до дослідження взаємодії між бензиліденацетофеноном і малоновим естером.

Мета статті. Дослідити реакційну здатність бензиліденацетофенонів в реакції з малоновим естером.

Матеріали: Синтезовані бензиліденацетофенони: бензиліденацетофенон, 4-метоксибензиліденацетофенон та 4-нітробензиліденацетофенон, малоновий естер.

Методи дослідження: органічний синтез, перекристалізація, перегонка, тонкошарова хроматографія, ЯМР ^1H , PASCAL аналіз.

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

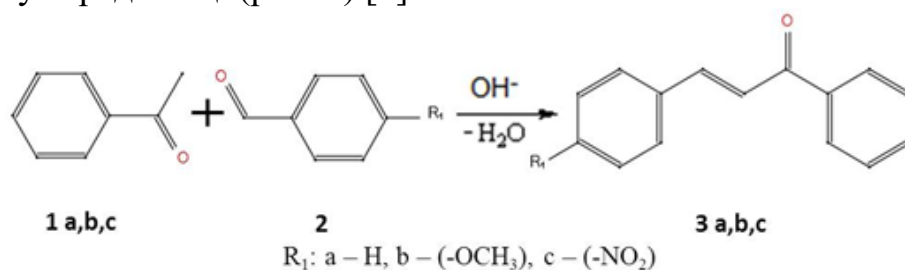


Рис. 1. Синтез бензиліденацетофенонів за Кляйзеном-Шмідтом

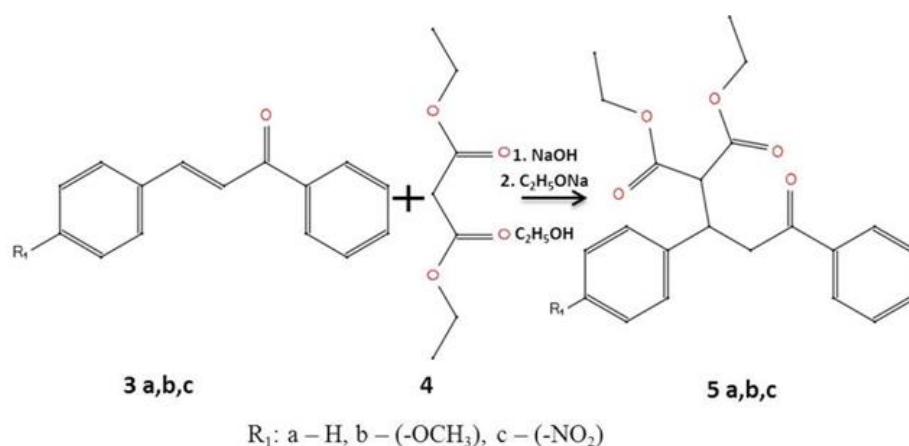


Рис. 2. Схема взаємодії бензиліденацетофенону з малоновим естером

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

Аналіз літературних джерел показав, що приєднання за Міхаелем малонового естеру до халконів проводиться в різних умовах із використанням різних каталізаторів. Тому було поставлено завдання виявити найбільш ефективний спосіб проведення цієї взаємодії.

В одному із досліджень таку взаємодію проводили з використанням K₂CO₃ та ТВАВ (тетрабутиламонійбромід) в середовищі бензену [2]. Нами було вирішено використати доступний триетиламоній хлорид. Проте аналіз реакційної суміші виявив лише вихідні сполуки. Це дозволяє зробити висновок, що триетиламоній хлорид не є достатньо ефективним каталізатором в цих умовах.

У літературі можна зустріти повідомлення про проведення цієї реакції в середовищі метанолу та присутності натрій метаноляту, як каталізатора [3]. Зважаючи на токсичність метанолу було вирішено використати як розчинник етанол в присутності основних каталізаторів, зокрема натрій етаноліату і натрій гідроксиду (рис. 2).

У результаті ми спостерігали утворення продуктів діетил(3-оксо-1,3-дифенілпропіл) – **5a**, діетил[1-(4-метоксифеніл)-3-оксо-3-фенілпропіл] – **5b**, діетил[1-(4-нітрофеніл)-3-оксо-3-фенілпропіл] – **5c** пропандіоатів. Виходи продуктів (табл. 1) свідчать про більшу ефективність натрій етаноліату як каталізатора порівняно із натрій гідроксидом.

Повноту перебігу реакції, ідентифікацію та контроль чистоти отриманих сполук перевіряли за допомогою методу тонкошарової хроматографії. Одержані продукти також аналізували за допомогою ЯМР ¹H. На відміну від спектрів вихідних халконів відсутні сигнали протонів енонового фрагменту. А сигнали протонів малонового естеру накладаються, утворюючи уширений синглет при 3,6 м.д.

Характеристика малонатів 5a, 5b та 5c

Номер продукту	Формула	T _{топл.} , °C	Вихід, % в присутності	
			NaOH	C ₂ H ₅ ONa
5a	C ₂₃ H ₂₄ O ₅	298- 304(розклад.)	8,6	12,4
5b	C ₂₃ H ₂₆ O ₆	295-300 (розклад.)	7,0	9,8
5c	C ₂₂ H ₂₃ NO ₇	296- 300(розклад.)	–	38%

Одним із завдань дослідження було проаналізувати вплив електронодонорних і електроноакцепторних замісників на реакційну здатність халконів. Збільшення виходу нітрозаміщеного похідного **5c** (табл. 1) дозволяє зробити висновок, що введення електроноакцепторних груп підвищує реакційну здатність халконів, сприяючи перебігу реакції приєднання.

Одержані діетил малонати було проаналізовано з точки зору їх потенціальної біологічної активності за допомогою комп'ютерного забезпечення PASS, результати якого свідчать, що вони можуть бути потенційно активними як фібринолітики, антигіпоксичні та антиалергічні препарати, промотори інсуліну, анестетики, тощо.

Висновки. Встановлено, що використання калій карбонату з триетиламоній хлоридом як каталізатора при проведенні взаємодії бензиліденацетофенів та малонового естеру є неефективним і не призводить до утворення цільових продуктів приєднання. З'ясовано, що реакція халконів із малоновим естером призводить до утворення діетил[1-арил-3-оксо-3-фенілпропіл]пропандіоатів, а вихід продуктів та час проведення взаємодії залежить від каталізатора. Показано, що використання натрій етаноліату збільшує вихід кінцевих продуктів та зменшує час проходження реакції.

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 // Journal of American Science. 2001. 9, №7. P. 465–475.
2. Al-Jaber N. A., Bougasim A. S. A., Karah M. M. S. Study of Michael addition on chalcones and or chalcone analogues // Journal of Saudi Chemical Society. 2012. 16, № 1. P. 45–53.
3. Lopez S. N., Castelli M. V., Zacchino S. A., Dominguez J. N., Lobo G., Charris-Charris J., Cortes J.C., Ribas J.C., Devia C., Rodriguez A.M., Enriz R. D. In vitro antifungal evaluation and structure-activity relationships of a new series of chalcone derivatives and synthetic analogues, with inhibitory properties against polymers of the fungal cell wall // Bioorganic and Medicinal Chemistry. 2001. 9, № 8. P. 1999–2013.