

Андрей Александрович,
ассистент каф. фармакогнозии и
ботаники Кемеровской государствен-
ной медицинской академии.
E-mail: dudin2984@mail.ru

Юлия Сергеевна,
к. фарм. н., ассистент каф. фарма-
цевтической и токсикологической
химии Кемеровской государствен-
ной медицинской академии.
E-mail: fedorova_yuliya_sergeevna
@mail.ru

Петр Васильевич,
д. фарм. н., проф., зав.
каф. фармацевтической и токсиколо-
гической химии Кемеровской госу-
дарственной медицинской акаде-
мии. Тел. 8-384-2-35-89-16

УДК 547(075.32)

В.Я.Денисов, Т.Б.Ткаченко, Т.В. Чуйкова, Е.В. Королева

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Производные антрахинона, содержащие ненасыщенные углеводородные заместители, могут быть трансформированы в целый ряд соединений, представляющих интерес как потенциально обладающие фармакологической активностью (аннелированные с ядром антрахинона карбо- и гетероциклы, поликарбонильные соединения и пр.). Однако, известные методы синтеза производных антрахинона с углеродсодержащими заместителями достаточно сложны и многостадийны.

Весьма удобным синтетическим методом введения углеродного заместителя в ароматическое ядро является реакция арилирования непредельных соединений арендиазониевыми солями (реакция Меервейна). В результате указанного взаимодействия элиминируется азот диазогруппы, а водород при sp^2 -атоме углерода замещается на арильную группу (арилирование), либо к кратной связи присоединяются арильная группа и атом хлора (анионарилирование). В ряду антрахинона указанная реакция изучена мало. Нами исследовано взаимодействие гидросульфатов, тетрафторборатов и тетрахлоркупратов антрахинонилдиазония с непредельными соединениями, содержащими как активированную (акриламид, метилметакрилат, метилакрилат), так и неактивированную кратную связь (стирол, фенилацетилен) [1].

Установлено, что образование продуктов арилирования, либо анионарилирования возможно не только при использовании активированных непредельных соединений, но и для фенилацетилена, и обычно сопровождается замещением диазогруппы антрахинонилдиазония на водород, гидроксигруппу и, в случае тетрахлоркупратов, на галоген.

Реакция Меервейна является удобным спосо-

бом получения арил-1,4-бензохинонов. При этом исследователи используют либо традиционный катализ солями меди (I), либо добавляют небольшие количества гидрохинона, который так же может катализировать данную реакцию. При взаимодействии тетрафторбората 1-антрахинонилдиазония с 1,4-бензохиноном в присутствии соли меди (I) удалось получить 1-антрахинонил-1,4-бензохинон с выходом 20% (схема 1).

Противоион диазосоли и положение диазогруппы в антрахиноновом ядре может оказывать влияние на её устойчивость и реакционную способность, поэтому в реакцию с бензохиноном были введены гидросульфаты 1- и 2-антрахинонилдиазония (III, IV), которые были получены с хорошими выходами из 1- и 2-аминоантрахинонов соответственно (схема 2).

При взаимодействии бензохинона с солью (III) в уксусной кислоте в присутствии хлорида меди (I) образуется продукт (II) с выходом около 35%. Если в качестве катализатора данной реакции применять сульфат железа (II), то происходит значительное осмоление смеси продуктов, в которой хроматографически наблюдается образование соединения (II). Использование в данной реакции гидрохинона приводит к образованию трудноразделимой смеси продуктов. Реакция с использованием соли (IV) протекает с образованием в качестве основного продукта 2-гидроксиантрахинона.

По литературным сведениям [2] бензохиноны с электронодонорными заместителями легко вступают в реакции арилирования солями фенилдиазония, присутствие электроноакцепторных групп приводит к реакции без выделения азота и образованию продукта сочетания.

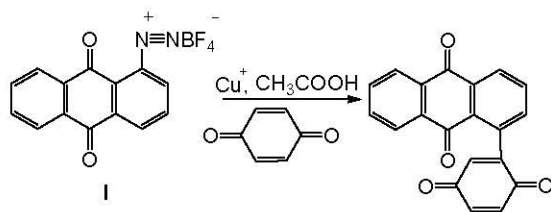


Схема 1

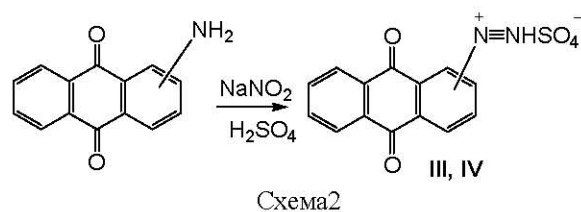
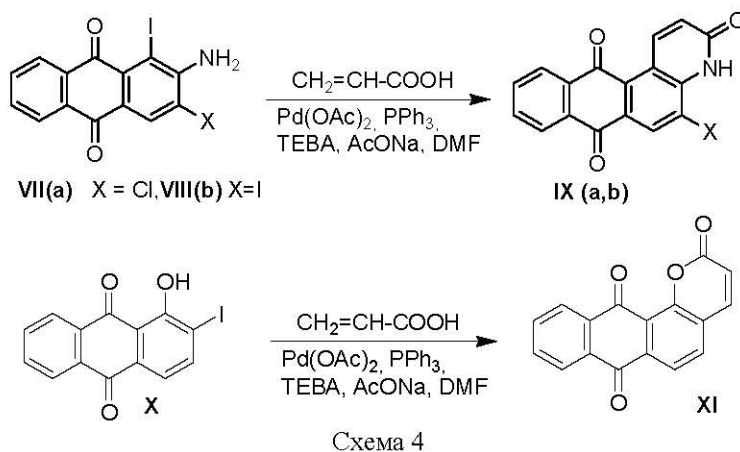
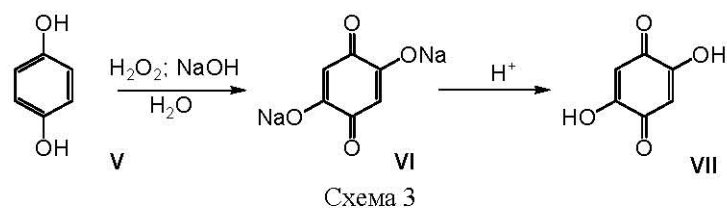


Схема 2



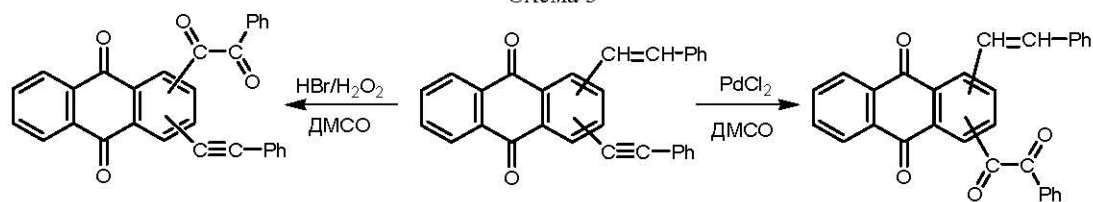
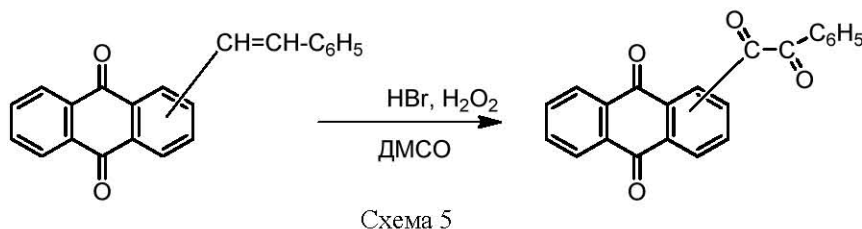
Дигидроксизамещенный 1,4-бензохинон симметричного строения (VII) был синтезирован по схеме 3.

Следует отметить, что хотя выделение продукта (VII) затруднено процессом фрагментации, которая обусловлена использованием концентрированного раствора щелочи, взаимодействие его с тетрафторборатом 1-антрахинонилдiazония в условиях реакции Меервейна приводит к получению производного антрахинона с усложненным углеродным скелетом.

Универсальным синтетическим методом введения алкенильных заместителей в ароматическое кольцо является реакция Хека или этиленовая конденсация [3]. В присутствии комплексов нульвалентного палладия 1- и 2-йодантрахиноны реагируют с терминальными алкенами с образованием продуктов замещения на алкенильную группу. Изучение реакции Хека в ряду йодантрахинонов открыло путь синтеза ранее труднодоступных ал-

кенилзамещенных антрахинонов и позволило получить достаточно широкий ряд производных антрахинона с разнообразными алкенильными заместителями (-CH=CH-Ph, -CH=CH-COOH, -CH=CH-COOCH₃, -CH=C(CH₃)-COOCH₃, -CH=CH-CH₂OH, -CH=CH-CH₂OH).

Реакция Хека существенно ускоряется при использовании тетраалкиламмониевых солей, например триэтилбензиламмонийбромида (ТЭБА) [4], что позволяет вовлечь в этиленовую конденсацию интернальные алкены, а также йодантрахиноны, имеющие в *орто*-положении электронодонорные заместители, проявляющие пониженную реакционную способность в условиях этиленовой конденсации и склонность к дизииодированию. Проведение конденсации в условиях «классической реакции Хека», т. е. в присутствии основания (ацетата натрия), трифенилфосфина в полярном растворителе (DMF), но с добавлением тетраалкиламмонийбромида позволило существенно со-



кратить время реакции (до 3,5 часов), снизить ее температурный режим от 120⁰ до 70⁰ С и избежать процесса дезодорирования. Особый интерес представляет получение алкенилзамещенных антрахинонов, с различными функциональными группами в алкенильном фрагменте. В этом случае возможна дальнейшая модификация алкенильного заместителя. Таким образом при взаимодействии амина- и гидроксизамещенных иодантрахинонов VIII (a,b) и X с акриловой кислотой были получены гетероциклические производные антрахинонов IX (a,b) и XI.

Особый интерес представляет изучение окисления ненасыщенных фрагментов до вицинальных дикарбонильных соединений. Такие соединения находят широкое применение в органическом синтезе, медицине и технике. Их используют как биологические ценные препараты, медицинские диагностикумы, люминофоры, мономеры для тер-

мостабильных полимеров и др. Синтетические возможности этих соединений в получении различных классов органических субстратов трудно переоценить, поскольку особый интерес к ним связан с возможностью синтеза на их основе новых гетероциклических фрагментов и их привлекательностью в качестве потенциальных биологически активных соединений. На примере α - и β -стирилзамещенных антрахинонов, полученных по реакции Хека, показана возможность их окисления в вицинальные дикарбонильные соединения в системе HBr/DMCO (схема 5).

Сопоставление условий окисления алкенилпроизводных антрахинона с таковыми для антрахинонов, имеющих углеродные заместители с тройной связью [5], позволило выявить селективные методы окисления для двойной и тройной связей в антрахиноновых производных (схема б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов, В.Я. Исследование реакций солей антрахинонилдиазония / В.Я. Денисов, Т.Б. Ткаченко // Химия и химическая технология.- Т.48, вып.9.- 2005.-С.99.
2. Finley, K.T. The addition and substitution chemistry of quinines, Department of Chemistry, State University College, Brockport, New York 14420, U.S.A.,- 877-1144 s.
3. Мороз, А.А. Ацетиленовая конденсация как метод синтеза этинилантрахинонов / А.А. Мороз, И.А. Будзинская, Т.З. Мамедов, Т.П. Галевская // ЖОрХ.- 1982.- Т. 18, вып. 7. – с. 1475.
4. Heck R., Nolly J. Palladium-catalysed vinylic hydrogen substitution reaction with aryl, benzyl, sterylhalides // J. Org. Chem., 1972. - V.27. - P. 2320-2325.
5. Jeffery T. On The Efficiency of Tetraalkylammonium Salts in Heck Type Reactions. // Tetrahedron Lett., 1994. –V. 35. – P. 3051- 3055.
6. Юсубов, М. С. Прямое превращение 1,2-дибром-1,2-диарилэтанов в ароматические дикетоны. // М. С. Юсубов, В.Д. Филимонов // Журнал органической химии. 1989. Т.25, вып. 7. – С. 1561-1563.

□ Авторы статьи:

Денисов Виктор Яковлевич, д.х.н., профессор, зав.каф.органической химии КемГУ, тел.8 950 576 89 85	Ткаченко Татьяна Борисовна, к.х.н., доцент каф. орга- нической химии КемГУ, e-mail: dt_kem@mail.ru	Чуйкова Татьяна Владимировна, к.х.н., доцент кафедры органической химии КемГУ, e-mail: tchuikova@mail.ru	Королева Елена Валерьевна, аспирант каф. органиче- ской химии КемГУ, тел.8 923 608 63 20
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------

УДК 628.544, 62.004.8

А.В. Громов, О.В. Костенко

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ КУЗБАССА

Основу экономики Кемеровской области составляют добывающие и перерабатывающие производства, в результате деятельности которых образуются в больших объемах производственные отходы, значительная масса которых не перерабатывается. Ежегодно на территории области образуется около 1 млрд. 800 млн. тонн отходов производства и потребления, из них используется 880 млн., обезвреживается 160 тыс., размещается на объектах размещения отходов – более 900 млн. (в том числе на собственных объектах для хранения – 780 млн., для захоронения – 130 млн.).

Образование отходов в 2011 г. уменьшилось по сравнению с 2010 г. на 145 млн. тонн (7,6 %), что связано с уменьшением объема добычи угля, и как следствие уменьшением количества образования отходов – вскрышной породы (V класс опасности). Значительное количество отходов (ежегодно до 900 млн. тонн) складывается в отвалах, свалках, шламо- и хвостохранилищах, оказывая негативное влияние на окружающую среду.

Всего накоплено около 9,5 млрд. тонн отходов. В процессе деятельности предприятий черной и цветной металлургии накоплено более 285 млн.