

В. Ф. Валюк, В. Г. Пивоваренко

## Дослідження продуктів реакції трикомпонентної конденсації дициклопентано[*b,e*]піридинового кільця

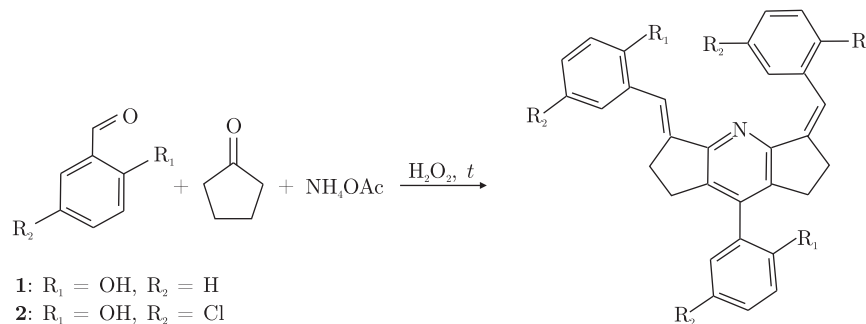
(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. П. Хилею)

*Carrying out the chromatomass-spectrometry analysis of products of the reaction of three-component condensation, we have found that diarylidencyclopentanones are by-products in the synthesis of dicyclopentapyridines, and the intermediate products are their imines. On the basis of the results of chromatomass-spectrometry analysis of the reactionary mixture, the method of synthesis of hexahydrobicyclopenta[*b,e*]pyridines is improved, and the mechanism of three-component condensation is described.*

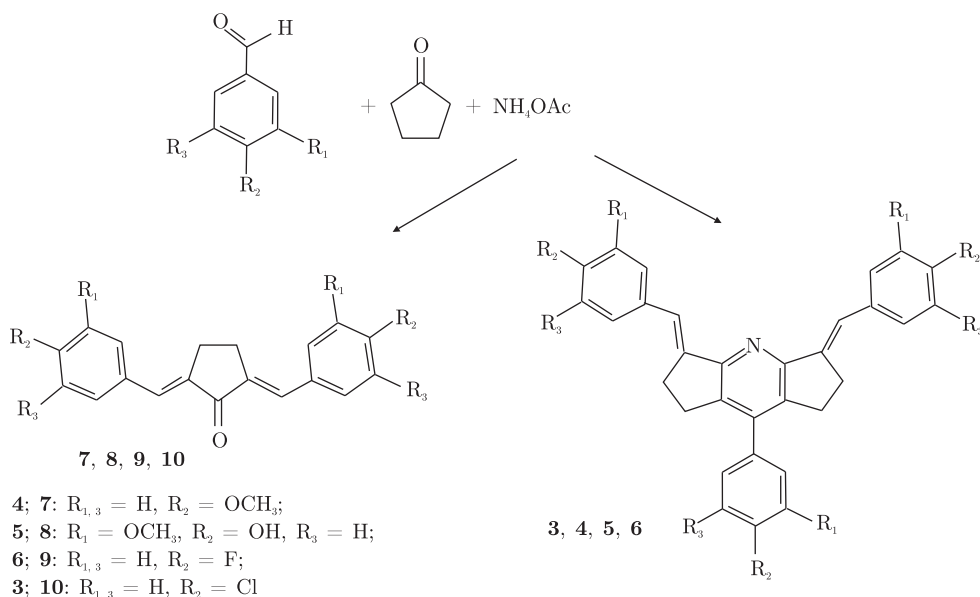
Літературні дані про синтез дициклопентано[*b,e*]піридинового кільця шляхом конденсації альдегідів та кетонів з аміаком та амінами нечисленні. Вперше така трикомпонентна конденсація була описана Чичибабіним в 1920 р., проте цільові виходи продуктів були досить низькими (10–15%). Власне синтез 8-арил-діариліден-1,2,3,5,6,7-дициклопентано[*b,e*]піридинів описали V. Baliah, R. Jeyaraman у 1977 р. Слід зазначити, що в наших дослідках при багаторазових спробах синтезу гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів, згідно з роботою [1], методика відтворювалася не завжди, а виходи не перевищували 10–17%. На підставі висновків, зроблених після аналізу даних хромато-мас-спектрометрії реакційної маси, методику синтезу дициклопентано[*b,e*]піридинів було вдосконалено. За модифікованою методикою ми отримали похідні 8-арил-3,5-ді[(*E*)-1-ариліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[*b,e*]піридинів з різноманітними замісниками в положеннях — 3,5,8 піридинового кільця [2].

**Експериментальна частина.** Хромато-мас-спектрометричний аналіз реакційної суміші при отриманні дициклопентано[*b,e*]піридинів. Після синтезування сполуки 8-(2-фурил)-3,5-ді[(*E*)-1-(2-фурил)метиліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродициклопентано[*b,e*]піридину, за відомою методикою [2], реакційну масу виливали у воду, водний розчин декантовано, а твердий залишок висушено і перекристалізовано з ацетону. Маточник після перекристалізації упарювали у вакуумі при 40 °С і передано на хромато-мас-спектрометричний аналіз, який проводили на колонці  $C_8$  хромато-мас-системи “Waters Integrity System” (США) з використанням елюенту вода — ацетонітрил і подальшою мас-детекцією продуктів. Мас-спектри отримані на детекторі TMD (Thermabeam Mass Detector) того самого приладу [3]. Тонкошарову хроматографію (ТШХ) проводили на пластинках Silufol UV-254 у системі хлороформ — метанол у співвідношенні 9 : 1.

**Обговорення результатів.** Спектри  $^1H$ -ЯМР та  $^{13}C$ -ЯМР свідчать, що синтезовані дициклопентано[*b,e*]піридини є симетричними сполуками (*EE*-конфігурація). У розглянутій реакції трикомпонентної конденсації нам лише в окремих випадках вдалося виділити гексагідродициклопентано[*b,e*]піридини, які мали *EZ*-конфігурацію (сполуки **1**, **2**) [4]:



Поряд із 8-арил-3,5-ді[(*E*)-1-ариліден]-1,2,3,5,6,7-гексагідродигідропіридино[*b,e*]піридинами було виділено і охарактеризовано продукти, які досі не згадувались у даній реакції трикомпонентної конденсації альдегідів, циклопентанону та ацетату амонію (аміаку), а саме, діариліденциклопентанони [5]. Ці сполуки були зареєстровані у реакційній суміші методом ТШХ у всіх випадках, проте виділити їх вдалося лише в разі зупинки реакції на ранніх стадіях, при короткотривалому нагріванні і подальшому розділенні суміші продуктів методом колонкової хроматографії:



В умовах трикомпонентної конденсації завжди утворювалась суміш великої кількості продуктів, які реєструвались шляхом ТШХ аналізу. Для визначення структурної будови цих продуктів, що могло б допомогти з'ясувати механізм даної конденсації, був проведений хромато-мас-спектрометричний аналіз реакційної суміші, для якого було вибрано реакційну масу, яку отримали після взаємодії фурфуролу, циклопентанону та ацетату амонію. При хроматографії були отримані піки з часом утримання від 1,9 до 13,1 хв. З них проаналізовано піки з часом утримання 4,2–12,5 хв (рис. 1).

З даних мас-спектрів випливає, що зареєстрованими продуктами трикомпонентної конденсації найвірогідніше є:

діариліденциклопентанон або його азотисті похідні (рис. 2, *a*);

моноариліденциклопентанопіридини — продукти конденсації діариліденциклопентаноніміну з 1-циклопентенаміном (рис. 2, *б*);

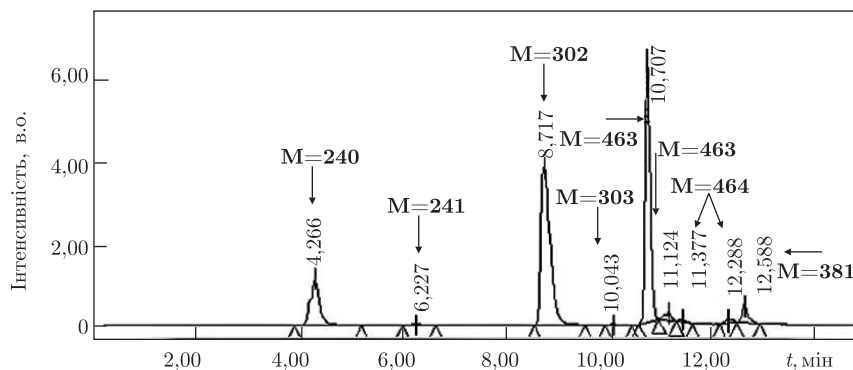


Рис. 1. Хроматограма реакційної суміші після взаємодії фурфуролу, циклопентанону та ацетату амонію, що отримана за допомогою мас-детекції компонентів. Трикутниками вказані межі відбору проби на мас-спектрометричний аналіз

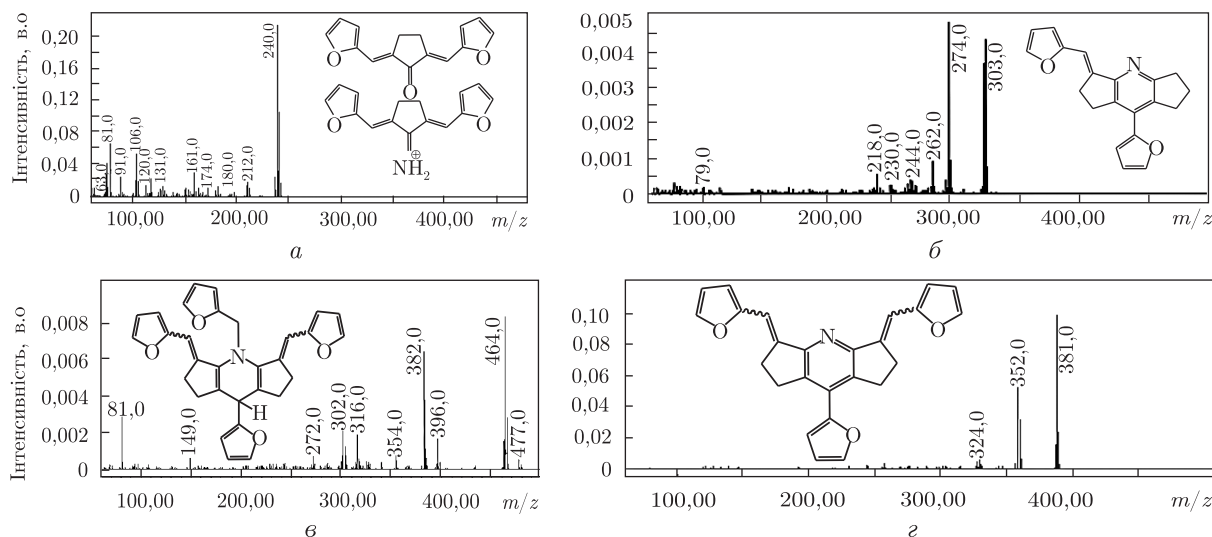


Рис. 2. Мас-спектр продукту з часом утримання 4,2 хв (а), 10,0 хв (б), 11,4 хв (в), 12,2 хв (г) і можливі варіанти його хімічної будови

ізомерні N-арилметилдигідропіридини (рис. 2, в);

ізомерні дициклопентанопіридини (рис. 2, г).

Можливо, що піки (*EZ* й *ZZ*) — ізомерних дициклопентанопіридинів також містяться в реакційній суміші, проте мають менші часи утримання, і внаслідок цього накладаються на піки N-арилметилдигідропіридинових похідних. Існування N-арилметилдигідропіридинових похідних у суміші свідчить про відновлення альдегіду або його іміну в умовах реакції. Відновниками можуть бути проміжні сполуки — дигідропіридини [6, 7].

Проведені нами подальші в цьому напрямі дослідження показали, що діариліденциклопентанони не утворюють дициклопентанопіридинів у присутності моноариліденциклопентанонів та ацетату амонію. Отже, найвірогіднішими проміжними сполуками у синтезі дициклопентанопіридинів є іміни згаданих сполук.

Враховуючи результати хромато-мас-спектрометричного аналізу, можна припустити ймовірний механізм трикомпонентної конденсації (рис. 3).

Очевидно, що першим продуктом трикомпонентної конденсації є циклопентанонімін. Перетворюючись в таутомерну форму — енамін *a*, він конденсується з однією або з двома

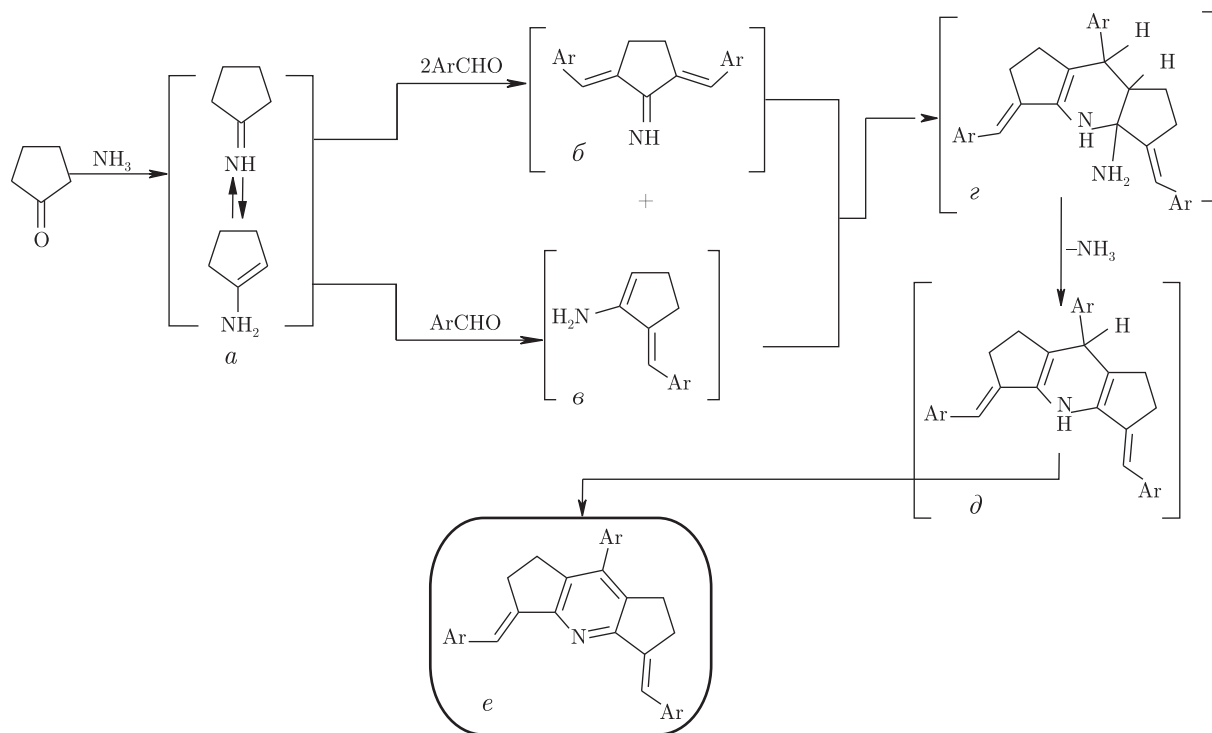


Рис. 3. Механізм трикомпонентної конденсації

молекулами альдегіду, відповідно утворюючи моно- та діариліденциклопентаноніміни *б*, *в*. Останні після конденсації за Дільсом-Альдером, або за близьким до нього механізмом реакції Міхаєля, дають циклічний продукт *з*, який після відщеплення молекули амоніаку перетворюється на дигідропіридин *д*. Дигідропіридин окиснюється пероксидом водню або киснем повітря до дициклопентанопіридину *е*.

З отриманих результатів хромато-мас-спектрометричного аналізу можна зробити окремі важливі у практичному значенні такі висновки: побічними продуктами у синтезі дициклопентанопіридинів є діариліденциклопентанони, а проміжними — їх іміни; існування N-арилметилдигідропіридинів у суміші, що була при контакті з киснем повітря довгий час, свідчить про високу стабільність цих сполук та про можливість постановки їх синтезу та виділення в індивідуальному стані; в той самий час, якщо метою синтезу є дициклопентанопіридин, то, щоб позбутися вказаних побічних продуктів відновлення, у реакційну суміш слід додавати окисник; якщо після проведення реакції утворюється моноарилідендициклопентанопіридин у надлишку, то збільшення кількості альдегіду на початку взаємодії повинно привести до підвищення виходу дициклопентанопіридину.

Таким чином, за результатами хромато-мас-спектрометричного аналізу реакційної суміші, вдосконалено методику синтезу гексагідродициклопентано[*б,е*]піридинів.

1. *Baliah V., Jeyaraman R.* 8-Aryl-3,5-diarylidene-1,2,6,7-tetrahydrodicyclopenta[*b,e*]pyridines by the Condensation of Cyclopentanone with Substituted Benzaldehydes in the Presence of Ammonium Acetate // *Indian J. Chem.* – 1977. – **15B**. – P. 797–799.
2. *Pivovarenko V. G., Grygorovych A. V., Valuk V. F., Doroshenko A. O.* Structurally rigid 2,6-distyrylpyridines – a new class of fluorescent dyes. 1. Synthesis, steric constitution and spectral properties // *J. Fluorescence.* – 2003. – **13**, No 6. – P. 479–487.

3. Катрицкий А. Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. – Ленинград: Химия, 1966. – 783 с.
4. Валюк В. Ф., Пивоваренко В. Г., Дорошенко А. О., Григорович А. В. Арилиденовые производные дигидропиранио[b,e]пиридинов – новый класс флуоресцентных рН-индикаторов с высоким разделением полос в спектре // Теорет. и эксперим. химия. – 2004. – № 4. – С. 256–261.
5. Kneeland D. M., Ariga K., Lynch V. M. et al. Bis(alkylguanidinium) receptors for phosphodiesterases: effect of counterions, solvent mixtures, and cavity flexibility on complexation // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**, No 22. – P. 10042–10055.
6. Маслов К. В., Акимова Т. И., Каминский В. А. Окислительно-восстановительные превращения производных 1,4-дигидропиридина и 4Н-пирана при взаимодействии алициклических 1,5-дикетонов с 4-аминобензолом // Химия гетероцикл. соединений. – 2002. – № 4. – С. 482–486.
7. Маслов К. В., Егоров А. Г., Акимова Т. И., Каминский В. А. Окислительно-восстановительные превращения производных 1,4-дигидропиридина при взаимодействии алициклических 1,5-дикетонов с нитроанилинами // Там же. – 2002. – № 5. – С. 642–646.

Уманський державний педагогічний  
університет ім. Павла Тичини

Надійшло до редакції 24.09.2007

УДК 547.913:678.664

© 2008

**В. О. Віленський**, член-кореспондент НАН України **Ю. Ю. Керча**,  
**Л. А. Гончаренко**, **Г. Є. Глієва**

## Синтез олігоуретанів на основі ріпакової та лляної олій

*The possibility of utilization of oxidized rapeseed and linseed oils as reactive compounds for oligourethanes is first shown. The depth of oxidation of vegetable oils and the properties of oligomeric products are determined by the chemical constitution of oils and the choice of oxidizers.*

Актуальним напрямом розвитку сучасної полімерної науки є пошук альтернативних джерел хімічної сировини. Відомі полімери та полімерні композити, створені із залученням природно-відновлюваних компонентів, таких як целюлоза та її похідні [1–3], циклодекстрин [4, 5], хітозан [6]. Водночас широкий клас рослинних олій на сьогодні є в цій царині маловивченим, за винятком рицинової олії, яку в 1970–1980 рр. активно вживали як подовжувач макроланцюга поліуретанів [7]. За хімічною будовою рослинні олії (за незначними винятками) є тригліцидами моно-, ди- й поліненасичених жирних кислот, тому найпростіший спосіб функціоналізації цих олій — окиснення, тобто розрив подвійних зв'язків у естерних сегментах ланцюгів та приєднання по місцях розриву гідроксильних груп; оптимальними для модифікації є такі олії, тригліциди яких побудовані переважно на основі мононенасичених карбонових кислот. У даному повідомленні вперше запропоновано спосіб функціоналізації рослинних олій неорганічними окисниками з метою отримання на їх основі олігоуретанів. Обрані для дослідження ріпакову та лляну олії отримують із недорогої й дуже поширеної в Україні сировини, виробництво якої щороку зростає.

**Експериментальна частина.** Ріпакову (ГОСТ 8988-2002) та лляну (ГОСТ 5791-81) олії використовували без додаткової підготовки. Ненасичені жирні кислоти в їх складі описуються загальною формулою  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_y(\text{CH}_2)_z\text{COOH}$ , де  $x = 7$ ,  $y = 1$ ,  $z = 7$  (олеїнова),  $x = 7$ ,  $y = 1$ ,  $z = 11$  (ерукова),  $x = 4$ ,  $y = 2$ ,  $z = 6$  (лінолева) і  $x = 1$ ,  $y = 3$ ,  $z = 6$