

Synteza pochodnych hydroksy-2H-1-benzopiran-2-onu w polu promieniowania mikrofalowego oraz w warunkach ogrzewania konwencjonalnego

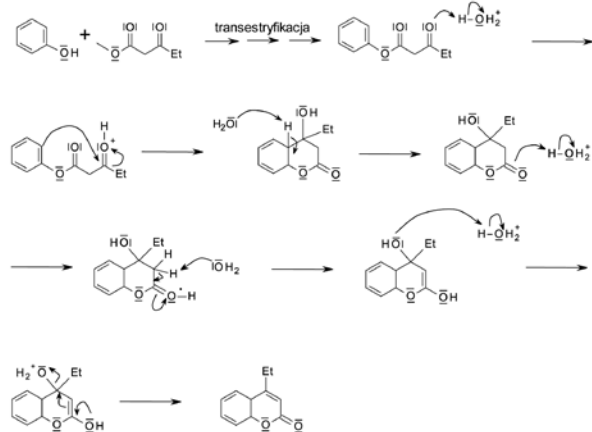
Magdalena CZARNA, Joanna ORTYL* – Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 5, 297–306

Wstęp

Kumaryna (2H-1-benzopiran-2-on) i jej pochodne stanowią ważną grupę związków pochodzenia naturalnego. Są szeroko rozpowszechnione w świecie roślin; m. in. wyizolowano je z drzewa kumaru, od którego pochodzi ich nazwa [1]. Układy 2H-1-benzopiran-2-onu zastały szeroko przebadane i znalazły wiele zastosowań w różnych dziedzinach nauki, ale wciąż stanowią interesujący przedmiot badań. Większość z tych układów charakteryzuje się wysoką aktywnością biologiczną, dzięki czemu wykorzystywane są w przemyśle farmakologicznym [2]. Kumaryny wykazują właściwości antyoksydacyjne [3], antynowotworowe [4] oraz przeciwzapalne [5]. Znalazły także zastosowanie jako dodatki do żywności [6] i kosmetyków [7] i jako wybielacze optyczne [8].

Pochodne 2H-1-benzopiran-2-onu posiadają interesujące właściwości spektroskopowe, w szczególności charakterystykę absorpcji i fluorescencji [9]. W latach 50. XX w. Wheelock [10] oraz, niezależnie, Bagchi [11] prowadzili badania nad właściwościami układu 2H-1-benzopiran-2-onu. Wykazali oni, że wprowadzenie do pierścienia kumaryny grupy hydroksylowej odpowiada za przesunięcie charakterystyki absorpcji w kierunku większych długości fali i wzmocnienie absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, co jest konsekwencją auksochromowych właściwości tego ugrupowania. W toku badań wykazano także, że podstawienie typu 4-metylo- w 7-hydroksykumarynie powoduje efekt bathochromowy w stosunku do charakterystyki absorpcji niepodstawionego układu 2H-1-benzopiran-2-onu. Ponadto Wheelock udowodnił, że wprowadzenie do pierścienia kumarynowego w pozycję 4, 6 lub 7 ugrupowania elektronoakceptorowego lub ewentualnie podstawienie w pozycję 3 ugrupowania elektronodonorowego, także jest odpowiedzialne za przesunięcie widma fluorescencji w zakres większych długości fal [12]. Właściwości te sprawiły, że pochodne 2H-1-benzopiran-2-onu są powszechnie wykorzystywane w roli chromoforów.



Rys. 1. Mechanizm kondensacji Pechmanna

Autor do korespondencji:

Dr inż. Joanna ORTYL, e-mail: jortyl@chemia.pk.edu.pl

Istnieje wiele metod otrzymywania kumaryny i jej pochodnych. Wśród najpopularniejszych można wyróżnić reakcję Perkina [13], kondensację Pechmanna [14], kondensację Knoevenagela [15], reakcję Reformatskiego [16] i reakcję Wittiga [17, 18]. Najczęściej stosowaną ścieżką syntetyczną otrzymywania pochodnych 2H-1-benzopiran-2-onu jest kondensacja Pechmanna, ze względu na wykorzystywanie prostych związków w roli substratów oraz wysokie wydajności uzyskiwania produktów. Zgodnie z tą metodą, reakcji poddaje się odpowiednio podstawiony fenol i ketoester w obecności kwasowego katalizatora.

Pod koniec lat 80. XX w. szczególne zainteresowanie wzbudziły metody prowadzenia reakcji chemicznych w polu promieniowania mikrofalowego [19]. Korzyści wynikające ze stosowania tej techniki sprawiają, że coraz częściej odchodzi się od konwencjonalnych metod syntezy, i modyfikuje istniejące ścieżki syntetyczne. Jedną z zalet tego sposobu prowadzenia reakcji chemicznych jest znaczne skrócenie czasu trwania reakcji w stosunku do metod konwencjonalnych. W wielu przypadkach reakcje, które w metodach konwencjonalnych prowadzi się przez kilka godzin, a nawet dni, w warunkach promieniowania mikrofalowego przebiegają w ciągu kilku minut, czy sekund [19]. Współcześnie istnieją dwie teorie, które opisują wpływ promieniowania mikrofalowego na przebieg reakcji chemicznych. Według jednej z nich, pomimo że przebieg reakcji chemicznych jest wielokrotnie szybszy niż w warunkach ogrzewania konwencjonalnego, to kinetyka i mechanizm reakcji chemicznej pozostają bez zmian. W myśl tej teorii zakłada się, że w warunkach mikrofalowych następuje nagły niekontrolowany wzrost temperatury i właśnie to jest przyczyną wzrostu szybkości reakcji [19]. Druga teoria zakłada występowanie specyficznego efektu aktywacji mikrofalowej powodującego nieadekwatny do temperatury wzrost szybkości reakcji. Efekt ten jest powszechnie nazywany nietermicznym efektem mikrofalowym (ang. *non-thermal microwave effect*), lub specyficznym efektem mikrofalowym (ang. *specific microwave effect*) [19]. Bardzo interesujące jest, iż w przeciwieństwie do konwencjonalnych metod ogrzewania reakcji chemicznych, ogrzewanie mikrofalowe powoduje ogrzewanie objętościowe wewnątrz mieszaniny reakcyjnej. Przepływ ciepła odbywa się (w przeciwieństwie do ogrzewania konwencjonalnego) od warstw wewnętrznych do zewnętrznych mieszaniny, co utrudnia właściwy pomiar temperatury mieszaniny reakcyjnej [19].

Istnieje kilka wariantów prowadzenia reakcji w warunkach promieniowania mikrofalowego. Jeden z nich zakłada prowadzenie reakcji chemicznej w otwartym naczyniu reakcyjnym, ale w obecności wysokowrzącego rozpuszczalnika polarnego, który absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne, ogrzewając w ten sposób mieszaninę reakcyjną. Moc ogrzewania jest utrzymywana poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika [20]. W innym wariantie wykorzystuje się chłodnicę zwrotną, dzięki której mieszanina reakcyjna może być utrzymywana w stanie wrzenia przez cały czas prowadzenia reakcji; jednak wówczas niezbędne są zmiany konstrukcji standardowego urządzenia mikrofalowego poprzez umieszczenie chłodnicy zwrotnej poza komorą, gdzie generowane są fale mikrofalowe, tak aby woda w chłodnicy nie nagrzewała się w trakcie prowadzenia reakcji [20]. Jeszcze inny wariant

opiera się na tzw. technice ciśnieniowej, gdzie mieszaninę reakcyjną umieszcza się w zamkniętym naczyniu, zwykle teflonowym, i ogrzewa; wiąże się to jednak z niekontrolowanym wzrostem ciśnienia [20]. Syntezę z wykorzystaniem mikrofal można przeprowadzić również w warunkach bezrozpuszczalnikowych, stosując nośniki nieorganiczne, którymi najczęściej są żele krzemionkowe czy tlenek glinu. Taka synteza określana jest jako „prawdziwa synteza mikrofalowa” (ang. *real microwave chemistry*), ponieważ powoduje bezpośrednio ogrzewanie się reagentów osadzonych na nośniku; i właśnie taka metoda jest obecnie najczęściej wykorzystywana [20].

W niniejszym artykule opisano syntezę serii pochodnych 2H-1-benzopiran-2-onu w warunkach konwencjonalnego ogrzewania oraz w warunkach promieniowania mikrofalowego, wykorzystując do tego celu metodę bezrozpuszczalnikową; jednak z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej. Otrzymane produkty reakcji scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopowych, a następnie zbadano ich charakterystykę absorpcji i fluorescencji. Przeprowadzone badania spektroskopowe dały odpowiedź na pytanie o ewentualną przydatność opracowanych związków do roli molekularnych sond fluorescencyjnych (ang. *molecular fluorescence probe*). Warto w tym miejscu zaznaczyć, że typowymi układami 2H-1-benzopiran-2-onu stosowanymi dotychczas do roli sond molekularnych są m.in.: 7-amino-4-metylokumaryna [21], 2-amino-3-(6,7-dimetoksy-3-okso-3H-benzopiran [22], 7-metoksykumaryna [23], 6-metylkumaryna [24] oraz 7-hydroksykumaryna [24].

Część eksperymentalna

Materiały

Wszystkie odczynniki chemiczne do syntezy organicznej oraz do badań spektroskopowych pochodziły z firmy Sigma-Aldrich lub Alfa Aesar.

Aparatura

Syntezę w warunkach promieniowania mikrofalowego prowadzono w monomodowym reaktorze mikrofalowym Synthwave[®] 402 firmy Prolabo, o maksymalnej mocy 300 W i częstotliwości 2450 MHz.

Pomiary absorbancji wykonywano w kuwecie kwarcowej o wymiarach 1 cm na 1 cm przy użyciu spektrometru EPP2000C produkcji StellarNet Inc. (USA) oraz lampy deuterowo-halogenowej. Pomiary fluorescencji wykonywano w fiolce o długości 4 cm i średnicy 1 cm. Przygotowane roztwory umieszczano na głowicy pomiarowej w odległości ok. 2 cm od diody UV-LED (typ: T9B31C, Seoul Optodevices, Korea) emitującej światło o długości fali $\lambda = 320$ nm. Światło fluorescencji emitowane przez badany roztwór było przenoszona za pomocą kabli optycznych do spektrometru EPP 2000C produkcji StellarNet Inc. (USA). Badania prowadzono w temperaturze pokojowej (21°C).

Synteza pochodnych hydroksy-2H-1-benzopiran-2-onu

Do syntezy pochodnych kumaryny wykorzystano cztery warianty metody Pechmanna. Trzy z nich prowadzono w warunkach konwencjonalnych i zakładano wykorzystanie czterochlorku cyrkonu(IV), 75% kwasu siarkowego(VI) lub czterochlorku tytanu jako katalizatora, a ostatni prowadzony był w warunkach promieniowania mikrofalowego z zastosowaniem monohydratu kwasu *p*-toluenosulfonowego jako katalizatora kwasowego.

Synteza w warunkach konwencjonalnych z użyciem katalizatora $ZrCl_4$ oraz $TiCl_4$

Reakcji poddawano równomolowe ilości odpowiedniej pochodnej fenolu i ketoestru w obecności katalizatora (10% wag. w stosunku do pochodnej fenolu). Zawartość kolby reakcyjnej mieszano magnetycznie i ogrzewano w temp. 70°C. Reakcję monitorowano za pomocą TLC (silica gel/aluminium, Sigma Aldrich) stosując eluent

metanol:chloroform (1:25). Po zakończeniu reakcji do kolby dodano ok. 30 ml wody destylowanej w celu odmycia katalizatora. Produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie oczyszczono na drodze krystalizacji z metanolu.

Synteza w warunkach konwencjonalnych w kwasie siarkowym(VI)

Reakcji poddawano równomolowe (0,2 mola) ilości pochodnej fenolu i ketoestru. W kolbie reakcyjnej umieszczano ok. 100 cm³ 75% roztworu kwasu siarkowego(VI) i całość chłodzono w łaźni lodowej. Gdy temperatura zawartości kolby osiągnęła 0°C rozpoczynano dodawanie odpowiedniej hydroksypochodnej, a po jej rozpuszczeniu odpowiedniego ketoestru cały czas utrzymując temperaturę w granicach 0–5°C. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną wylano na pokruszony lód i mieszano aż do momentu rozpuszczenia się lodu. Wytrącony osad przesączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie surowy produkt oczyszczono na drodze krystalizacji z metanolu.

Synteza w polu promieniowania mikrofalowego

W naczyniu reakcyjnym umieszczono 1 mmol odpowiedniej hydroksypochodnej, 1 mmol ketoestru oraz 0,2 mmol monohydratu kwasu *p*-toluenosulfonowego. Zawartość naczynia ogrzewano w reaktorze mikrofalowym przy stałej temp. 100°C oraz zmiennej mocy reaktora. Po zakończonej reakcji mieszaninę reakcyjną chłodzono do temperatury pokojowej, przemywano wodą destylowaną i odsączano pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie surowy produkt oczyszczano na drodze krystalizacji z metanolu.

Postęp wszystkich reakcji monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC (silica gel/aluminium, Sigma Aldrich) stosując eluent metanol:chloroform (1:25). Otrzymane produkty oczyszczano poprzez krystalizację – z metanolu bądź z mieszaniny metanol:woda w stosunku objętościowym 9:1. Jakość uzyskanych produktów oceniano na podstawie zmierzonych temperatur topnienia oraz analizy spektroskopowych protonowego rezonansu magnetycznego ¹H NMR.

Analiza spektroskopowa otrzymanych związków 3A-I oraz 5

związek **3A**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 2,42–2,43 (d, 1H, *J* = 1,22 Hz), 5,92 (d, 1H, *J* = 1,22 Hz), 6,17–6,18 (d, 1H, *J* = 2,40 Hz), 6,27–6,28 (d, 1H, *J* = 2,40 Hz), 10,28 (s, 1H), 10,58 (s, 1H)

związek **3B**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 2,32–2,33 (d, 3H, *J* = 1,22 Hz), 6,09–6,10 (d, 1H, *J* = 1,22 Hz), 6,79–6,82 (d, 1H, *J* = 8,60 Hz), 7,05–7,08 (d, 1H, *J* = 8,60 Hz)

związek **3C**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 2,34–2,35 (d, 1H, *J* = 1,20 Hz), 6,10–6,11 (d, 1H, *J* = 1,20 Hz), 6,69–6,70 (d, 1H, *J* = 2,40 Hz), 6,80–6,81 (dd, 1H, *J*₁ = 2,40 Hz, *J*₂ = 8,65 Hz), 7,56–7,58 (d, 1H, *J* = 8,65 Hz), 10,53 (s, 1H)

związek **3D**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 2,24 (s, 3H), 3,44 (s, 3H), 5,99 (s, 1H), 6,53–6,56 (d, 2H), 10,50 (s, 1H)

związek **3E**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 2,24 (s, 3H), 2,49–2,50 (d, 3H, *J* = 1,20 Hz), 5,99–6,00 (d, 1H, *J* = 1,20 Hz), 6,53–6,56 (dd, 2H), 10,49 (s, 1H)

związek **3F**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 6,29 (s, 1H), 6,37 (s, 1H), 6,45 (s, 1H), 10,47 (s, 1H), 10,97 (s, 1H)

związek **3G**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 6,07–6,08 (d, 1H, *J* = 2,17 Hz), 6,21–6,22 (d, 1H, *J* = 2,31 Hz), 6,36–6,37 (d, 1H, *J* = 2,31 Hz), 10,47 (s, 1H), 10,97 (s, 1H)

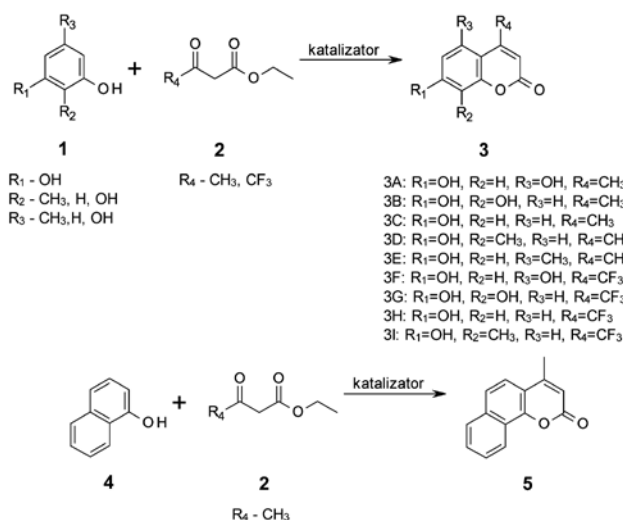
związek **3H**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 6,60 (s, 1H), 6,73–6,74 (d, 1H, *J* = 2,43 Hz), 6,81–6,84 (dd, 1H, *J*₁ = 2,43 Hz, *J*₂ = 8,81 Hz), 7,42–7,45 (dd, 1H, *J*₁ = 2,43 Hz, *J*₂ = 8,81 Hz), 10,92 (s, 1H)

związek **3I**: ¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 2,08 (s, 3H), 6,55 (s, 1H), 6,86–6,89 (d, 1H, *J* = 8,90 Hz), 7,26–7,28 (d, 1H, *J* = 8,90 Hz), 10,77 (s, 1H)

związek **5**: ¹H NMR (80 MHz, *d*₆-DMSO) δ [ppm] 2,53–2,55 (dd, 3H), 6,51–6,53 (dd, 1H), 7,67–7,85 (m, 4H), 7,96–8,13 (m, 1H), 8,33–8,49 (m, 1H)

Wyniki i dyskusja

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie serii pochodnych hydroksy-2H-1-benzopiran-2-onu (3A-I) oraz (5) w warunkach promieniowania mikrofalowego (Rys. 2). W ramach przeprowadzonych badań dokonano porównania metod otrzymywania serii pochodnych 2H-1-benzopiran-2-onu w warunkach konwencjonalnego ogrzewania i promieniowania mikrofalowego. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono w Tabelcy I.



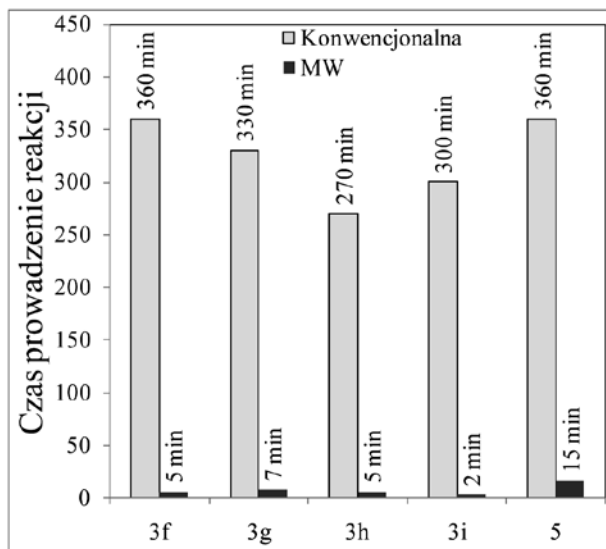
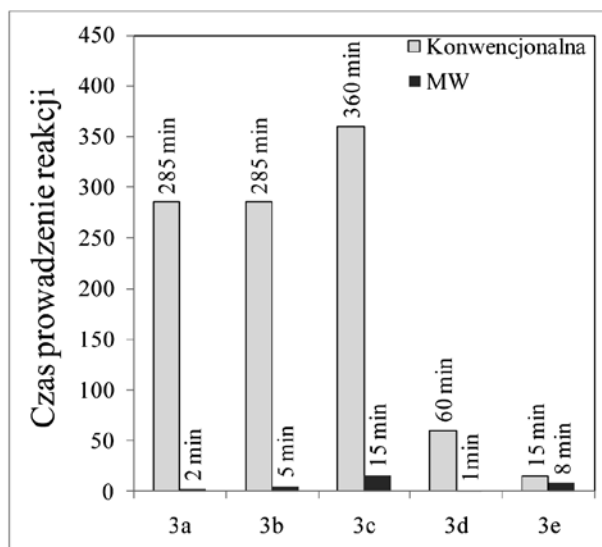
Rys. 2. Schemat reakcji otrzymywania pochodnych kumaryny

Tabelca I

Synteza pochodnych kumaryny w obecności różnych katalizatorów i warunkach promieniowania mikrofalowego

Nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Katalizator	Produkt	Wydajność, %	Czas
IA	OH	H	OH	CH ₃	ZrCl ₄	3A	99,00	4 h 45 min
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		75,98	2 min
IB	OH	OH	H	CH ₃	H ₂ SO ₄ (75%)	3B	94,83	4 h 45 min
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		78,33	5 min
IC	OH	H	H	CH ₃	ZrCl ₄	3C	99,00	6 h
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		97,41	15 min
ID	OH	CH ₃	H	CH ₃	ZrCl ₄	3D	98,50	1h
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		69,03	40s
IE	OH	H	CH ₃	CH ₃	TiCl ₄	3E	76,58	15min
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		75,38	8 min
IF	OH	H	OH	CF ₃	ZrCl ₄	3F	97,50	6 h
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		59,00	5 min
IG	OH	OH	H	CF ₃	H ₂ SO ₄ (75%)	3G	-	5 h 30 min
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		26,26	7 min
IH	OH	H	H	CF ₃	ZrCl ₄	3H	95,24	4 h 30 min
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		96,80	5 min
II	OH	CH ₃	H	CF ₃	ZrCl ₄	3I	82,95	5 h
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		31,13	2 min
2					TiCl ₄	5	85,95	6 h
					ZrCl ₄		95,88	4 h 30 min
					promieniowanie MW kwas p-TsOH		95,13	15 min

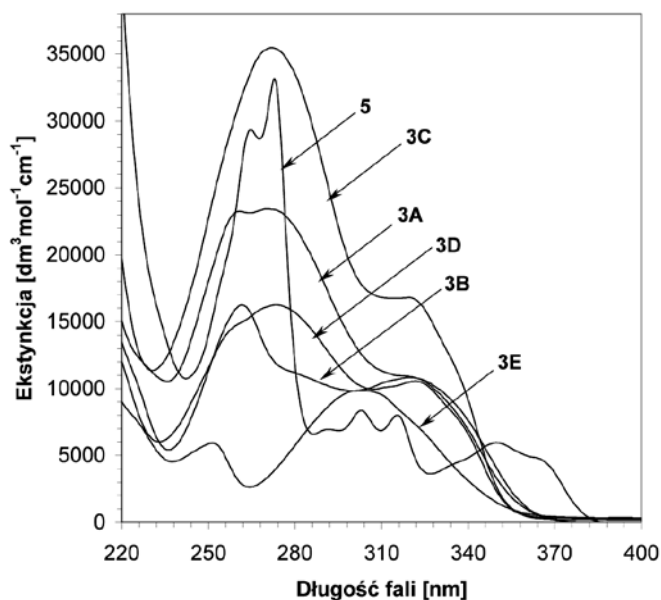
W przypadku otrzymywania każdej z pochodnych hydroksy-2H-1-benzopiran-2-onu (3A-I oraz 5) w polu promieniowania mikrofalowego, niezaprzeczalnym atutem okazuje się wielokrotne skrócenie czasu prowadzenia reakcji. Znaczne różnice w czasie prowadzenia reakcji chemicznych pozwalają na otrzymanie dużo większej ilości produktu w jednostce czasu, w porównaniu z konwencjonalną metodą syntezy.



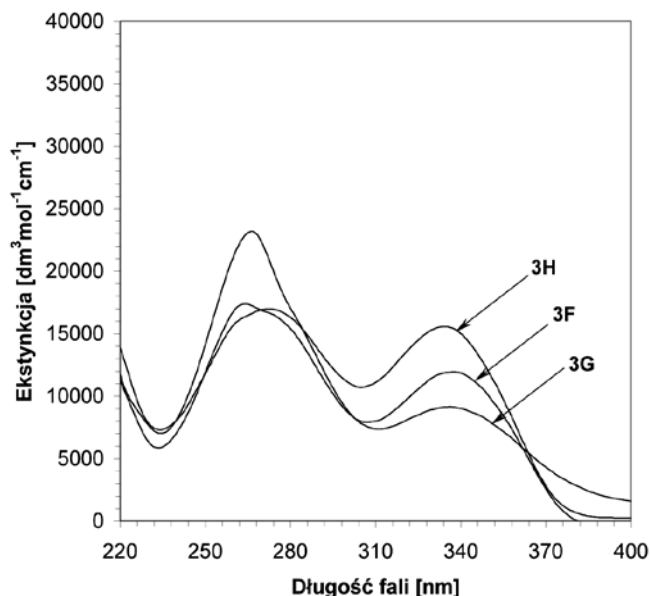
Rys. 3. Porównanie czasu trwania wybranych reakcji w warunkach ogrzewania konwencjonalnego oraz w warunkach promieniowania mikrofalowego (MW)

Znaczne skrócenie reakcji (z czterech i pół godziny do pięciu minut, jak to ma miejsce w przypadku pochodnej 3H), zmniejsza szanse powstawania produktów ubocznych, które mogą tworzyć się podczas długotrwałego prowadzenia reakcji chemicznych. Dlatego dogodniejsza okazuje się synteza pochodnych hydroksy-2H-1-benzopiran-2-onu w warunkach promieniowania mikrofalowego.

Podczas poszukiwania nowych materiałów do roli molekularnych sond fluorescencyjnych charakteryzujących się wysoką intensywnością fluorescencji, najistotniejsze jest wytypowanie odpowiednich ugrupowań chromoforowych, charakteryzujących się wysokimi wartościami absorpcji w zakresie długofalowego widma UV. Szczególne znaczenie odgrywało poznanie charakterystyki absorpcji opracowanych w trakcie przeprowadzonych reakcji chemicznych ugrupowań hydroksy-2H-1-benzopiran-2-onu (3A-I oraz 5). Dla określenia właściwości spektroskopowych przeprowadzono badania spektroskopowe otrzymanych pochodnych 2H-1-benzopiran-2-onu. W pierwszej kolejności porównano charakterystyki absorpcji otrzymanych hydroksy-2H-1-benzopiran-2-onu w metanolu (3A-I) (Rys. 4 i 5).



Rys. 4. Porównanie charakterystyki absorpcji wybranych chromoforów 2H-1-benzopiran-2-onu 3A-E oraz 5 w MeOH



Rys. 5. Porównanie charakterystyki absorpcji wybranych chromoforów 2H-1-benzopiran-2-onu 3G-I w MeOH

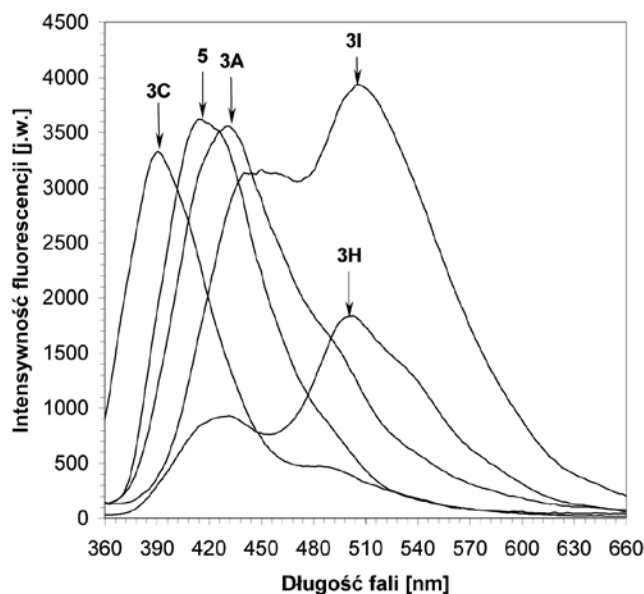
Porównując uzyskane wyniki pomiarów absorpcji (Rys. 4) można zauważyć, iż maksima absorpcji pochodnych hydroksyl-2H-1-benzopiran-2-onu mieszczą się w interesującym zakresie widma elektromagnetycznego; bowiem wszystkie otrzymane pochodne kumarynowe charakteryzują się występowaniem maksimum absorpcji w zakresie od 250–380 nm. Wykazano, że modyfikacja struktury pierścienia 2H-1-benzopiran-2-onu i podstawienie ugrupowania metylowego w pozycji 4 chromoforu kumarynowego ugrupowaniem trifluorometylowym powoduje powstanie przesunięć batochromowych, co można zaobserwować na wykresie (Rys. 4). Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań badanych chromoforów do roli sond fluorescencyjnych ważna jest bowiem występująca w badanych układach, odpowiednio przesunięta charakterystyka absorpcji w stronę długofalowego widma UV, która gwarantowałaby emisję fluorescencji w zakresie ultrafioletu. Przeprowadzono więc także badania właściwości luminescencyjnych opracowanych pochodnych kumaryny; dokonano pomiaru charakterystyki fluorescencji w metanolu, a wyniki tych pomiarów zaprezentowano na Rysunku 6 i w Tablicy 2.

Tablica 2

Właściwości spektroskopowe otrzymanych pochodnych kumarynowych w metanolu (MeOH cz.d.a.)

Numer związku	$\lambda_{\max AB}$, nm	Ekstynkcja $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\max EM}$, nm $\lambda_{EX} = 320$ nm	Intensywność fluorescencji j.w.	Przesunięcie Stokesa cm^{-1}
3A	270,5	23408,01	430,84	3556,78	13781,22
3C	272,1	35459,71	390,56	3324,33	11123,68
3E	297,2	18389,45	450,3	396,89	11447,81
3H	272,1	16967,40	502,39	1834,89	16844,39
3I	263,9	17381,55	505,45	3935,44	18220,83
5	272,9	33144,09	414,41	3618,79	12610,12

Na podstawie zarejestrowanych widm emisyjnych widać, że nie wszystkie zsyntezowane związki charakteryzowały się właściwościami fluorescencyjnymi w badanym rozpuszczalniku, jakim był metanol.



Rys. 6. Charakterystyka fluorescencji pochodnych kumaryny 3a, c, e, i, h oraz 5 w MeOH

Niemniej jednak, z punktu widzenia zastosowań otrzymanych związków do roli sond molekularnych, bardzo ważne jest, aby wykazywały one emisję w rozpuszczalnikach o wysokiej polarności, takich jak metanol. W przypadku otrzymanych pochodnych 2H-1-benzopiran-2-onu, wszystkie związki z ugrupowaniem trifluorometylowym zlokalizowanym w pozycji 4 pierścienia 2H-1-benzopiran-2-onu, wykazywały większe przesunięcie Stokesa niż ich analogi z ugrupowaniem metylowym. Zjawisko to można tłumaczyć zastąpieniem atomów wodoru i przekształceniu ugrupowania metylowego i jego charakteru – z silnie elektrono donorowego na ugrupowanie $-\text{CF}_3$, które, w porównaniu do grupy metylenowej, posiada wielokrotnie zmniejszony charakter elektrono donorowy.

Podsumowanie

Na podstawie wyników pracy nie można jednoznacznie stwierdzić, która z metod syntezy pochodnych hydroksylowych 2H-1-benzopiran-2-onu (metoda w polu promieniowania mikrofalowego, czy metoda z zastosowaniem konwencjonalnego ogrzewania) jest bardziej efektywna biorąc pod uwagę jako główny parametr wydajność reakcji chemicznej. Niewątpliwie zastosowanie w trakcie reakcji otrzymywania pochodnych 2H-1-benzopiran-2-onu promieniowania mikrofalowego wielokrotnie skróciło czas reakcji chemicznych, w naj-

korzystniejszym przypadku z 5 godzin do 5 minut. Niewątpliwie przemawia to na korzyść prowadzenia reakcji otrzymywania pochodnych 2H-1-benzopiran-2-onu w warunkach promieniowania mikrofalowego. Badania właściwości optycznych otrzymanych pochodnych hydroksy-H-1-benzopiran-2-onu pozwoliły stwierdzić, że pochodne te absorbują promieniowanie w zakresie do ok. 380 nm. Jednak nie wszystkie badane pochodne 2H-1-benzopiran-2-onu w metanolu charakteryzują się emisją fluorescencji. Największe przesunięcie Stokesa zaobserwowano dla 7-hydroksy-4-trifluorometylo-kumaryny (3H) oraz dla 7-hydroksy-8-metylo-4-trifluorometylokumaryny (3I).

Podziękowania

Badania realizowane w ramach projektu LIDER/014/471/L-4/12/NCBR/2013 finansowane przez Narodowe Centrum Badan i Rozwoju (NCBiR) oraz w ramach projektu „Bioinżynier chemiczny (BINIC)” współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Umowa nr POKL.04.01.02-00-217/11-11-00.

Literatura:

1. Venugopala K.N., Rashmi V., Odhav B.: *Review on Natural Coumarin Lead Compounds for Their Pharmacological Activity*. BioMed Research International, 2013 963248, v1, 1–15.
2. Wu L., Wang X., Xu W., Farzaneh F., Xu R.: *The structure and pharmacological functions of coumarins and their derivatives*. Curr Med Chem. 2009, 16(32), 4236–4260.
3. Jun Yu, Limin Wang, Rosemary L. Walzem, Edward G. Miller, Leonard M. Pike, Bhimanagouda S. Patil: *Antioxidant Activity of Citrus Limonoids, Flavonoids, and Coumarins*. J. Agric. Food Chem. 2005, 53, 2009–2014.
4. Wei Li, Ya Nan Sun, Xi Tao Yan, Seo Young Yang, Eun-Ji Kim, Hee Kyoung Kang, Young Ho Kim: *Coumarins and Lignans from Zanthoxylum schinifolium and Their Anticancer Activities*. J Agric Food Chem. 2013, 61(45), 10730–10740.
5. Silva n A.M., Abad M.J., Bermejo P., Sollhuber M., Villar A.: *Antiinflammatory Activity of Coumarins from Santolina oblongifolia*. J. Nat. Prod. 1996, 59, 1183–1185.
6. *Coumarin in flavourings and other food ingredients with flavouring properties* The EFSA Journal, 2008, 793, 1–15.
7. Murray R.D.H., Medez J., Brown S.A.: *The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry*, Wiley, 1982.
8. Brady W.T., Shiek C.H.: *J. Heterocycl. Chem.*, 1984, 21, 1337.
9. Trenor S.R., Shultz A.R., Love B.J., Long T.E.: *Chemical Reviews* 2004, 104, 3059–3077.
10. Wheelock C.: *Journal of the American Chemical Society*, 1959, 81, 1348–1352.
11. Ganguly B.K.: Bagchi P., *Journal of Organic Chemistry*, 1956, 21, 1415–1419.
12. de Melo J.S., Fernandes P.F.: *Journal of Molecular Structure*, 2001, 69, 565–566.

13. Perkin, Henry W. H., W., Sr. J. Chem. Soc. 1875, 28, 10–11.
14. Pechmann V.H., Duisberg C.: Chem. Ber. 1884, 17, 929–979.
15. Jones F., Piermatti O., Pizzo F.: *Heterocycles* 1996, 43, 1257–1266.
16. Shriner R.L.: *Org. React.* 1942, 1, 15–46.
17. Mali R.S.; Tilve S.G.: *Synth. Commun.* 1990, 20, 1781–1791.
18. Maercker A.: *Org. Synth.* 1934, 14, 270–291.
19. Bogdal D.: *Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w reakcjach przeniesienia międzyfazowego w układach bezrozpuszczalnikowych*. Monografia 248, Politechnika Krakowska, Kraków, 1999.
20. Bogdal D.: *Microwave-Assisted Organic Synthesis: One Hundred Reaction Procedures*. Elsevier, 2005, 216 pp.
21. Johnson I., *Fluorescent probes for living cells*. Histochemical Journal, 1998, 30 123–140.
22. Sameiro M., Gonçalves T.: *Fluorescent Labeling of Biomolecules with Organic Probes*. Chem. Rev. 2009, 109, 190–212.
23. Roy N. Dsouza, Pischel U., Werner M. Nau: *Fluorescent Dyes and Their Supramolecular Host/Guest Complexes with Macrocycles in Aqueous Solution*. Chem. Rev. 2011, 111, 7941–7980.
24. Long L., Zhou L., Wang L., Meng S., Gong A., Du F., Zhang C.: *A coumarin-based fluorescent probe for biological thiols and its application for living cell imaging*, *Org. Biomol. Chem.* 2013, 11(47), 8214–8220.

Magdalena CZARNA – studentka III roku biotechnologii na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Zainteresowania związane z fotochemią rozwija w uczelnianym Kole Naukowym. Jest także stypendystką w projekcie „Bioinżynier chemiczny (BINIC)” współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Umowa nr POKL.04.01.02-00-217/11-00.

*Dr inż. Joanna ORTYL – ukończyła studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej z wyróżnieniem (2007 r.). W 2012 uzyskała stopień naukowy doktora nauk chemicznych, specjalność fotochemia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Następnie odbyła staż podoktorancki w Münster University of Applied Sciences, Faculty of Chemical Engineering, Institute for Optical Technologies (Münster, Niemcy). W 2013 r. uczestniczyła w programie rządowym Top 500 Innovators Science – Management – Commercialization na University of California, Berkeley, Haas School of Business, (Berkeley, USA). W 2013 r. została laureatką program LIDER IV (NCBiR) oraz projektu SONATA (NCN). Obecnie jest zatrudniona na stanowisku adiunkta na Politechnice Krakowskiej. Specjalność – fotochemia stosowana.

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 296

Działania Polpharmy wśród najlepszych praktyk CSR

Sześć praktyk Polpharmy znalazło się w 13. edycji Raportu Forum Odpowiedzialnego Biznesu „Odpowiedzialny biznes w Polsce. Dobre praktyki”. W wydawanym corocznie Raporcie zaprezentowano prawie 700 przykładów działań CSR firm, z których co trzecia stanowiła praktykę długoletnią. (kk)

(<http://www.polpharma.pl/>, 10.04.2015)

Złoto i srebro na targach ARCHIMEDES

Naukowcy Politechniki Gdańskiej zdobyli dwa medale podczas XVIII Moskiewskiego Międzynarodowego Salonu Wynalazków i Innowacyjnych Technologii „ARCHIMEDES – 2015”. Targi odbywały się od 2 do 5 kwietnia br. w Moskwie. Złoty medal, za „Przyspieszone parowe suszenie drewna w komorze suszarniczej” odebrał zespół naukowy z Wydziału Mechanicznego PG. Srebrny medal, za projekt „Regulator przepływu” otrzymał dr Paweł Śliwiński z tego samego Wydziału; wynalazca podkreśla, że rozwiązanie może być szeroko

stosowane w hydraulice siłowej, a w szczególności tam, gdzie wymagana jest mała masa urządzeń i prostota sterowania; jest ono dedykowane układom hydraulicznym, w których ważna jest płynność ruchów, np. w windach, wciągarkach stosowanych na statkach czy też w układach napędu jazdy. (kk)

(<http://pg.edu.pl/>, 22.04.2015)

BASF Dostawcą Roku 2014

BASF otrzymał przyznaną przez General Motors nagrodę dla Dostawcy Roku – już 10. raz w ostatnich 13. latach. Nagrodę odebrał Joe Schmondiuk, Wiceprezes ds. Globalnych Klientów BASF Corporation, podczas dorocznej ceremonii wręczenia nagród GM, która odbyła się w Cobo Center w Detroit. Dział Powłok BASF wspiera GM dzięki łączeniu nowoczesnych procesów lakierowania z pigmentami i technologiami zapewniającymi efekty specjalne. Program Dostawca Roku GM rozpoczął się w 1992 r. i od tej pory globalny zespół wybiera firmę – Dostawcę Roku. (kk)

(<http://www.basf.pl/>, 14.04.2015)

Dokończenie na stronie 306