



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

«Белорусский государственный педагогический университет  
имени Максима Танка»

**ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА В БЕЛАРУСИ:  
АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ  
В XXI ВЕКЕ**

*Сборник научных статей*

Минск 2013

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Отметим, что к сегодняшнему дню в силу эффективной политики охраны природы, проводимой в Беларуси, были достигнуты весомые результаты по минимизации техногенного воздействия на водные ресурсы. Несмотря на определенные сложности с качеством питьевой воды, согласно докладу ООН/ПРООН «Показатели развития человека», Беларусь находится в числе 34 стран мира, население которых имеет 100 %-й устойчивый доступ к улучшенным источникам воды по количеству, качеству и близости нахождения источников.



#### Литература

1. Государственный водный кадастр / Информационный бюллетень // РУП «ЦНИ ИКИВР» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cricuwr.by/Text/express2012.htm>. Дата доступа: 27.07.2012.
2. Оценка трансграничных водотоков Республики Беларусь. – Минск: Белсэкс, 2010. – 99 с.
3. Экологический бюллетень за 2010 год / Глава 4: Водные ресурсы // Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды республики Беларусь. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.minpriroda.gov.by/ru/bulleten/new\\_url\\_2108832364](http://www.minpriroda.gov.by/ru/bulleten/new_url_2108832364). Дата доступа: 27.07.2012.
4. Ясовеев, М.Г. Геоэкологические проблемы водоснабжения городов Минска и Тбилиси / М.Г. Ясовеев, Д.Д. Таликадзе, О.В. Шершнёв // Весці БДПУ. Серыя 3. – 2012. – № 1. – С. 38–42.

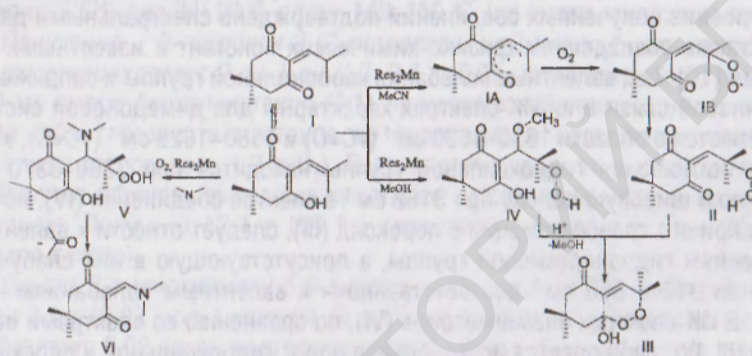
### СИНТЕЗ ПРИРОДНЫХ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА В *EUCALYPTUS GRANDIS*

А.Н. Требенюк, Л.С. Новиков, БГПУ (Минск)

Известно, что перекисные природные продукты на основе 2-изобутилен-1,3-циклогександионов являются регуляторами роста в клетках *Eucalyptus grandis* и в зависимости от концентрации могут проявлять как промоторную, так и ингибиторную активность [1–3].

С учетом этих сведений и данных по жидкофазному окислению  $\alpha$ , $\beta$ - и  $\beta$ , $\gamma$ -ненасыщенных арилаллифатических кетонов [4–6] представлялось интересным смоделировать *in vitro* процесс образования и деградации в клетках *Eucalyptus grandis* 8 $\alpha$ -гидрокси-3,3,7,7-тетрагидро-1,2-бензо[*e*]диоксипиридина-5(6H)-она (III), используя реакцию аутоокисления молекулярным кислородом 2-изобутилендимедона (I).

Вероятнее всего данная реакция протекает аналогично клеточному процессу *in vivo* и жидкофазному окислению изобутилиденацетофенонов [4] и включает образование радикального интермедиата (IA), превращающегося при конъюгации молекулярного кислорода в пероксирадикал (IB) с последующим образованием  $\gamma$ -гидроперокси-2-изобутилендимедона (II), который далее трансформируется в конечный продукт – циклический пероксиполуацеталь (III) путем внутримолекулярного нуклеофильного присоединения гидроперекисной группы по карбонилу.



В пользу указанной схемы образования природного циклического пероксида (III) говорят данные работы [7] по окислению 2-изобутилен-1,3-индандиона, а также результаты исследования продуктов реакции окисления субстрата (I) в смеси растворителей бензол-метанол (1:1) в присутствии каталитических количеств резината марганца. Оказалось, что в этих условиях с количественным выходом образуется 3-гидрокси-2-(2-гидроперокси-2-метил-1-метокси)пропил-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (IV) – продукт присоединения метанола по активированной олефиновой связи, предварительно возникающего  $\gamma$ -кетогидропероксида (II). Такой механизм образования продукта (IV) является предпочтительней по сравнению с альтернативной возможностью его синтеза путем раскрытия пероксидного цикла соответствующей циклической перекиси (III), достаточно стабильной по отношению к протонным растворителям. Напротив, в присутствии следовых количеств кислотных катализаторов соединение (IV) легко трансформируется с элиминированием метанола в природный продукт (III).

Являясь регулятором роста, пероксид (III) в клетках *Eucalyptus grandis* метаболизирует при взаимодействии с аминами в соответствующие  $\beta$ -аминоеноны, которые представляют новую группу гербицидов и могут быть использованы в качестве молекулярных зондов при изучении механизмов вну-

триклеточных реакций [8–9]. Приняв во внимание эти данные, нами осуществлен переход от природного метаболита (III) к  $\beta$ -аминовинилкетонам (VI) непосредственным окислением 2-изобутилендимедона (I) в присутствии эквимольных количеств пирролидина и пиперидина. Образующиеся в качестве первичных продуктов пероксиды (II) и (III) присоединяют по олефиновой связи соответствующий амин, превращаясь в нестабильный аддукт (V), который трансформируется далее в целевые 2-аминометилдимедоны (VI) путем элиминирования пероксиалкильной группировки в виде ацетона.

Строение полученных соединений подтверждено спектральными данными, а также совпадением физико-химических констант с известными продуктами [10]. Так, валентные колебания карбонильной группы и сопряженной олефиновой связи в их ИК-спектрах характерны для димедоновой системы: проявляются в области  $1635\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ) и  $1580\text{--}1625\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ ), а максимум поглощения гидроксильной группы находится при  $3360\text{--}3370\text{ см}^{-1}$ . Сильную и широкую полосу при  $3162\text{ см}^{-1}$  в спектре соединения (IV), исчезающую при его трансформации в пероксид (III), следует отнести к валентным колебаниям гидроперекисной группы, а присутствующую в них слабую полосу при  $812$  и  $860\text{ см}^{-1}$  соответственно – к валентным колебаниям  $\text{-O-O-}$  связи. В ИК-спектрах енаминкетонов (VI), по сравнению со спектрами пероксидов (III, IV), наблюдается исчезновение полос гидроксильной и перекисной групп и смещение поглощения  $\text{C=O}$  и  $\text{-C=C-}$  связей в область  $1630$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ .

В спектре ПМР соединения (III) наблюдается четыре синглета протонов метильных групп при  $1.02$ ,  $1.18$ ,  $1.32$  и  $1.45$  м. д.; сигналы метиленовых протонов в виде двух дублет-дублетов с химическими сдвигами  $1.68$  и  $2.05$  м. д. ( $J=14$  Гц) для первого из них и  $2.24$  и  $2.62$  м. д. ( $J=16$  Гц) для второго. Синглеты гидроксильного и олефинового протонов наблюдаются при  $3.70$  и  $6.62$  м. д. соответственно. В ПМР спектре гидроперекиси (IV) регистрируется два синглета метильных протонов циклогексанового кольца ( $1.03$  и  $1.12$  м. д.), два синглета протонов метильных групп при четвертичном атоме углерода ( $1.30$  и  $1.48$  м. д.), а также мультиплет метиленовых протонов в области  $2.31\text{--}2.40$  м. д. и синглеты протонов третичного углеродного атома, метокси-, гидрокси- и гидропероксигрупп при  $4.64$ ,  $3.45$ ,  $10.17$  и  $10.81$  м. д. соответственно.

*Экспериментальная часть.* ИК-спектры растворов синтезированных соединений в тетрагидрометане записаны на спектрофотометре Specord 75 JR. Спектры ПМР в  $\text{CDCl}_3$  получены на спектрометре Bruker WM-360, внутренний стандарт – TMS.

Чистота продуктов и контроль хода реакций проводились с помощью ТСХ на силикагеле. Взятая для окисления смесь 5,5-диметил-2-(2-метил)пропилиденциклогексан-1,3-диона и 3-гидрокси-5,5-диметил-2-(2-метил)

пропилиденциклогекс-2-ен-1-она (I) получена конденсацией изобутиральдегида с димедоном в присутствии пиперидина по ранее описанной методике [10].

**Жидкофазное окисление (I).** Раствор 9,7 г (0,05 моль) кетона в 40 мл смеси бензол-ацетонитрил (1:1) встряхивают при 40 °С в присутствии 0,01 г резината марганца в атмосфере кислорода до прекращения его поглощения. Выпавшие из оксида кристаллы отфильтровывают и промывают пентаном. Получают 7,2 г (64 %), а после упаривания фильтрата еще 4,0 г (35 %) целевого продукта. Общий выход 8-гидрокси-3,3,7,7-тетрагидро-1,2-бензо[е]диоксин-5(6H)-она (III) 99 % с т.пл. 149–150 °С. (из смеси этилацетат-гексан).

**Получение 3-гидрокси-2-(2-гидроперокси-2-метил-1-метокси)пропил-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он (IV).** 9,7 г (0,05 моль) кетонов (I) окисляют в 30 мл смеси бензол-метанол (1:1) при комнатной температуре в присутствии 0,01 г резината марганца до прекращения поглощения кислорода (за 4 часа поглотилось 1,2 л O<sub>2</sub>). Растворители удаляют в вакууме, остаток разбавляют эфиром, выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают пентаном. Получено 12,1 г (94 %) гидропероксида (IV) с т.пл. 79–80 °С (бензол-гексан).

**Синтез 2-аминометил-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионов (VI).** К раствору 3,9 г (0,02 моль) кетонов (I) в 30 мл смеси бензол-ацетонитрил (2:1) прибавляют 0,02 моль соответствующего амина, 5 мл резината марганца и окисляют при 40 °С кислородом до прекращения его поглощения. оксидат охлаждают, растворители упаривают, а выпавшие при разбавлении остатка эфиром кристаллы отфильтровывают, промывают пентаном и кристаллизуют из смеси бензол-гексан (1:1). выход 5,5-диметил-2-пирролидинометил-циклогексан-1,3-диона 3,4 г (77 %). Т.пл. 133–134 °С.

Таким образом, жидкофазным окислением 2-изобутилендимедона синтезированы регуляторы роста в *Eucalyptus grandis*, которые в присутствии аминов трансформируются в природные метаболиты – 2-аминометил-циклогексан-1,3-дионы.



#### Литература

1. Crow, W.D. Roots Inhibitors in *Eucalyptus grandis*. Synthesis of the Inhibitors and Origin of the Peroxide Linkage / W.D.Crow, T. Osawa, K.M. Platz et. ai. // Aust. J. Chem. – 1976. Vol. 29. – P. 2525–2531.
2. Bolte, M.L. Roots Inhibitors in *Eucalyptus grandis* / M.L. Bolte, W.D. Crow, S. Yoshida // Tetrahedron Lett. – 1977. – № 12. – P. 1073–1076.
3. Bolte, M.L. Plant Growth Regulators in *Eucalyptus grandis*. Synthesis of the G-regulators / M.L. Bolte, W.D.Crow, S.Yoshida // Aust. J. Chem. – 1982. Vol. 35. – P. 1421–1429.

4. Тищенко, И.Г. Жидкофазное окисление  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов. Исследование кинетики окисления изобутилиденацетофенона и его гомологов / И.Г. Тищенко, Л.С.Новиков // Вестник БГУ. Серия 2. – 1972. № 1. – С. 23–29.
5. Новиков, Л.С. Жидкофазное окисление ариалифатических  $\alpha$ -кетоолефинов / Л.С. Новиков, И.Г. Тищенко // Вестник БГУ. Серия 2. – 1975. № 3. – С. 25–28.
6. Новиков, Л.С. Жидкофазное окисление  $\beta,\gamma$ -непредельных кетонов в ацилирующих средах / Л.С. Новиков, И.Г. Тищенко // Докл. АН РБ. – 1997. – № 6. – С. 622–623.
7. Goerner, H. Die Photooxygenierung, Autooxidation und Dimerisation von 2-Isobutyliden-1,3-Indandion / H. Goerner, J. Leitich, O.E. Polansky // Monatsh. Chem. – 1980. – Bd. 111. – P. 309–329.
8. Bolte, M.L. Plant Growth Regulators in Eucalyptus grandis. Reaction of the G-regulators with Nucleophilis / M.L. Bolte, W.D. Crow, S. Yoshida // Aust. J. Chem. – 1982. Vol. 35. – P. 1431–1437.
9. Asami, T. Conjugated enamino Compounds, a New Molecular Probe for the mechanism of Photosynthetic Electron Transport // T. Asami, N. Takahashi, S. Yoshida // Agric. Biol. Chem. – 1986. Vol. 50. – P. 751–757.
10. Новиков, Л.С. Синтез и трансформация некоторых природных пероксидов / Л.С. Новиков // Вопросы естествознания: сб. науч. ст. – Минск, 2009. – С. 91–94.

#### СИНТЕЗ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИФТОРБОРПРОПАНДИОНАТОВ

*А.Н. Требенюк, Л.С. Новиков, В.А. Меженцев, БГПУ (Минск)*

Интерес к поиску новых органических красителей и разработкам на их основе лазерных сред постоянно возрастает. Из литературных данных известно о применении в лазерной технике хелатных комплексов ариалифатических  $\beta$ -кетоальдегидов в качестве активных сред в лазерных устройствах как на растворах органических красителей [1], так и с применением аморфных твердых полимерных матриц, активированных указанными соединениями [2].

Приняв во внимание результаты исследований по гетероциклизации ароилвинилпероксидов [3–4], способных легко генерировать высокорреакционные интермедиаты –  $\beta$ -гидрокси метилкетоны (А), представлялось интересным расширить границы указанной реакции для получения дифторборпроизводных последних, которые могут быть использованы в качестве новых лазерных активных сред и спектральных сенсбилизаторов [5], а также в синтезе биологически активных веществ [6].

С этой целью в настоящей работе осуществлен синтез известных 1-арил-4-ацетилперокси-4-метилпент-2-ен-1-онов (I–V), которые при действии эфира трехфтористого бора превращаются в замещенные 4-арил-2,2-дифтор