

Учреждение образования
«Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина»

Менделеевские чтения 2015

Сборник материалов
Республиканской научно-практической конференции
по химии и химическому образованию

Брест, 27 февраля 2015 года

Брест
БрГУ имени А.С. Пушкина
2015

В результате проведенных исследований выявлено, что первое место по содержанию в макрофитах занимает наиболее физиологически необходимый для растений металл – марганец. Концентрации данного элемента в растениях на 2–3 порядка выше, чем других изучаемых металлов. Далее следуют по мере снижения концентрации цинк и медь.

Сопоставление данных по содержанию марганца в поверхностных водах и донных отложениях исследуемых водоемов показало, что максимальное содержание металла в растениях не всегда является следствием высоких концентраций элемента в среде обитания. Такие закономерности в накоплении марганца растениями требуют дальнейшего более детального изучения.

Максимальный уровень содержания в растениях марганца и цинка характерен для контрольного водоема, где вода и донные отложения практически не загрязнены соединениями данных металлов. Это может подтверждать предположение, высказанное в литературе, о высоком уровне накопления металлов в растениях при низком содержании их в компонентах окружающей среды. Определить относительно чистый водоем сложно, так как изучаемые группы растений в разных водоемах характеризуются различным уровнем содержания металлов, причем в водоемах, где в тканях растений определена низкая концентрация одного металла, отмечен высокий уровень содержания другого элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарабрин, В.П. Механизмы устойчивости растений к загрязнению среды тяжелыми металлами / В.П. Тарабрин // Микроэлементы в обмене веществ и продуктивности растений : сб. науч. тр. / Киев. ботан. сад ; под. ред. Г.П. Семенчененко. – Киев, 1984. – С. 34–36.

УДК 547.442

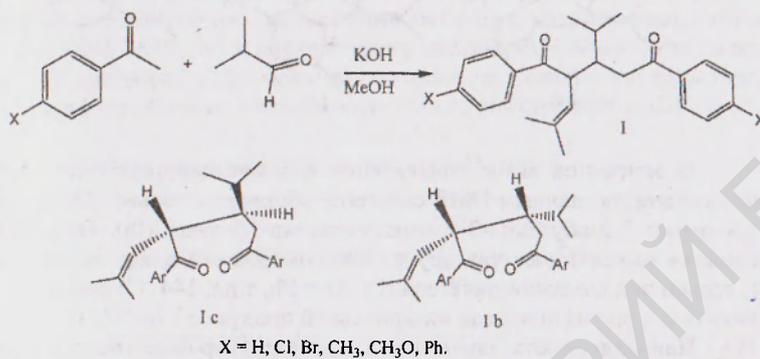
Л.С. НОВИКОВ, В.А. МЕЖЕНЦЕВ, А.Н. ТРЕБЕНОК

Беларусь, Минск, БГПУ имени Максима Танка

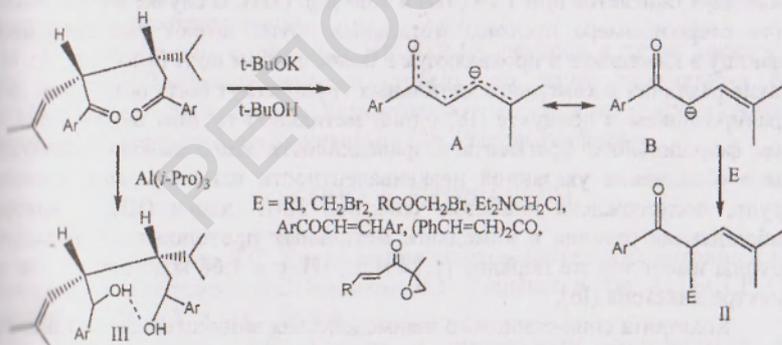
СТЕРЕОХИМИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ

Разработка методов синтеза и последующей модификации непредельных карбонильных соединений открывает возможности создания на их основе новых молекулярных систем для использования в тонком органическом синтезе. Среди соединений указанного класса наиболее доступными являются 1,5-диароил-2-изобутенил-3-изопропилпентан-1,5-дионы (I), по

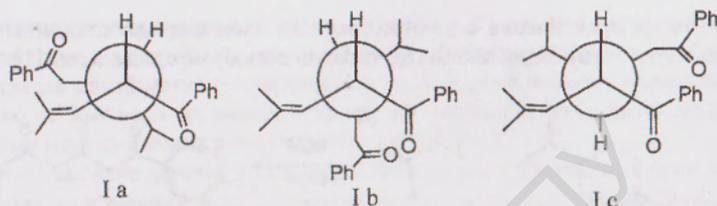
получаемые практически с количественным выходом одностадийным синтезом соответствующих арилметилкетонов с изобутиральдегидом [1]:



Благодаря разработке способа генерации из этих соединений нуклеофильного диенолят-аниона (A), субстраты (I) были использованы в качестве реагента, эквивалентного C₆-синтону (B), в реакциях с множеством электрофилов (II), что обеспечивает значительную гибкость в выборе путей введения такой группировки в органические молекулы и позволяет говорить о оптимальной универсальности применимости этого синтона [2].



Анализ структуры полученных олефиновых 1,5-дикетонов (I) позволяет предположить существование их в диастереомерных эритро(Ib)- и тетро(Ic)-формах, описываемых нижеприведенными проекционными формулами Ньюмена.



В описанной выше конденсации арилметилкетонов с изомасляным альдегидом, по данным ПМР спектров, образуется только (2S,3S)-эритро-1,5-диарил-2-изобутенил-3-изопропилпентан-1,5-дион (Ib). Предпринятые попытки выявить наличие других стереомеров оказались безуспешными. И только при введении дикетона (Ib, Ar = Ph, т.пл. 144 °С) в реакцию Манниха был идентифицирован низкоплавкий продукт с т.пл. 81 °С.

Принадлежность полученных диастереомеров к соответствующим структурам была проведена сопоставлением значений химических сдвигов в спектрах ПМР с привлечением данных ИК- и ПМР- спектроскопии 2-изобутенил-3-изопропил-1,5-дифенилпентан-1,5-диола (III), полученного восстановлением дикетона (Ib, Ar = Ph) изопропилатом алюминия, а также анализом на моделях Дрейдинга.

Наиболее заметные различия в ПМР спектрах полученных диастереомеров относятся к сигналам протонов метильных групп изобутенильного фрагмента. Так, в спектрах соединения (Ib) последние наблюдаются в виде двух синглетов при 1.29 (3H) и 1.60 м.д. (3H). В случае же низкоплавкого стереоизомера протоны метильных групп имеют незначительную разницу в химсдвиге и проявляются в более слабом поле (1.64 м.д., 2с, 6H). Такие различия в химсдвиге метильных групп могут быть объяснены дезэкранированием в продукте (Ib) одной метильной группы бензольным ядром феноцильного фрагмента. Справедливость этого вывода, исключая этого объяснение указанной неэквивалентности влиянием карбонильных групп, подтверждена анализом спектров ПМР диола (III), в котором наблюдаемая разница в химсдвиге метильных протонов изобутенильной группы имеет тот же порядок (1.18 м.д., 3H, с и 1.68 м.д., 3H, с), что и в спектре дикетона (Ib).

Константа спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов при ассиметричных атомах углерода составляет 8,5 Гц для диастереомера (Ib) и 7,0 Гц для (Ic), что на основании с корреляцией Карплуса соответствует величинам двугранного угла 35 и 150°. КССВ олефинового протона с соседним (метиновым) протоном составляет 10 Гц, что отвечает диэдральному углу ~ 180°. С учетом этих данных анализ на моделях Дрейдинга показывает, что наблюдаемая в ПМР спектрах значительная неэквивалентность ме

гильных протонов при олефиновой связи для высокоплавкого субстрата (Ib) наблюдается только в конформерах (Ia, Ib). Выбор же предпочтительной конформации сделан на основании данных ИК спектров диола (III). Так, отсутствие широкой полосы поглощения свободных гидроксильных групп в области $3600\text{--}3630\text{ см}^{-1}$ и наличие узких полос при $3570\text{--}3510\text{ см}^{-1}$ в разбавленных растворах (0,05 моль/л) указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи, что возможно только для структуры (III).

Таблица – Данные спектров ПМР соединений (Ib) и (Ic)

Со-едине-ние	Рас-гвори-тель	CHCH=	CH_2	CHCH_2				CH =
Ib	CCl_4	4.24	2.86	3.04	1.80	0.78(2л)	1.291.60	4.84
Ib	C_6H_6	4.50	2.80	3.54	1.90	0.90(2д)	1.201.50	5.32
Ic	CCl_4	4.46	2.90	2.64	1.90	0.89(2д)	1.64(2с)	5.16
Ic	C_6H_6	4.75	3.07	3.17	2.15	0.98(2д)	1.55(2с)	5.43

Правильность приведенных заключений подтверждается также анализом значений химсдвигов протонов изопропильной группы, который объясняет причину сильнополюсного сдвига протона изопропильной группы в диастереомере (Ib) её сближенностью с ароматическим ядром. Аналогичным образом могут быть объяснены и другие различия в спектрах ПМР полученных диастереомеров.

Таким образом, с помощью ИК и ПМР спектров, а также построения моделей Дрейдинга изучена стереохимия ранее полученных β,γ -неопредельных 1,5-дикетонов. Установлено, что в условиях осуществления их синтеза образуется исключительно (2S,3S)-эритро-форма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новиков, Л.С. Конденсация арилалифатических кетонов с изоопропиальным альдегидом / Л.С. Новиков, И.Г. Тищенко // Изв. АН БССР. Сер. химия. – 1970. – Т. 5. – С. 79–82.
- Новиков, Л.С. Синтез и структурная модификация β,γ -неопредельных 1,5-дикетонов / Л.С. Новиков, В.А. Меженцев, А.Н. Требунов // Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию. – Брест : БрГУ, 2014. – С. 63–67.