

ВЕСТНИК

БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ В. И. ЛЕНИНА

Главный редактор В. Г. РУДЬ
Ответственный секретарь П. Н. БАРАНОВСКИЙ

Редакционная коллегия серии:

Ф. Н. КАПУЦКИЙ (ответственный редактор),
Р. А. ЖМОИДЯК, В. Н. КИСЕЛЕВ, О. А. КОЗЛОВСКАЯ,
Н. М. КРЮЧКОВА, И. К. ЛОПАТИН, Е. П. ПЕТРЯЕВ,
А. Т. ПИКУЛЕВ (зам. ответственного редактора), В. В. СВИ-
РИДОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ,
В. Ф. ТИКАВЫЙ, А. В. ТОМАШЕВИЧ, Ю. К. ФОМИЧЕВ,
В. М. ШИРОКОВ (зам. ответственного редактора), А. С. ШУ-
КАНОВ, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ (ответственный секретарь),
О. Ф. ЯКУШКО

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ В. И. ЛЕНИНА

Серия 2: Хим. Биол. Геогр. 1989. № 3

Редактор И. П. Стрельчана
Младший редактор Г. М. Добыша
Художественный редактор Р. В. Кондрад
Технический редактор и корректор Г. И. Хмарун

Сдано в набор 12.07.89. Подписано в печать 21.09.89. АТ 08956. Фор-
мат 70×108^{1/16}. Бумага тип. № 1. Высокая печать. Усл. печ. л. 7,0.
Усл. кр.-отт. 7,44. Уч.-изд. л. 7,39. Тираж 720 экз. Заказ 306. Цена
85 к.

Издательство «Университетское». 220048, Минск, проспект Машеро-
ва, 11. Адрес редакции: 220080, Минск, Университетский городок,
тел. 20-65-42.

Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК КП
Белоруссии. 220041, Минск, Ленинский пр., 79.

© Вестник БГУ имени В. И. Ленина, 1989

Химия

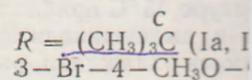
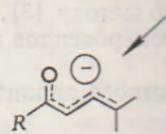
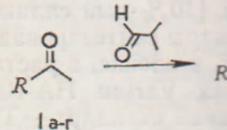
УДК 547.442+547.384+541.45

В. А.

СИНТЕЗ И β, γ-1

В продолжение иссле-
данные по синтезу и окис-

β, γ-непредельных кетон
Конденсация пинако.
тиральдегидом в метано
зованием равновесной с
торые по реакции меж
β, γ-непредельные 1, 5-
Ретрореакция Михаэля
при нагревании их в ва
смеси изомерных кетон
спектров, отношение с
составляет 30 : 70. В связ
ляют получить индивид
дельных кетон (VI—I
нов, полученные смеси
нию с избытком трет-б
нейтрализацией реакци
ствие в продуктах реак
объяснить протонирова
направляется кинетиче
Жидкофазное окисл
(VI—IX) молекулярны
существовании в качестве ка
ранее описанных приме
кетон (XI—XIII) с вых





УДК 547.442+547.384+541.451

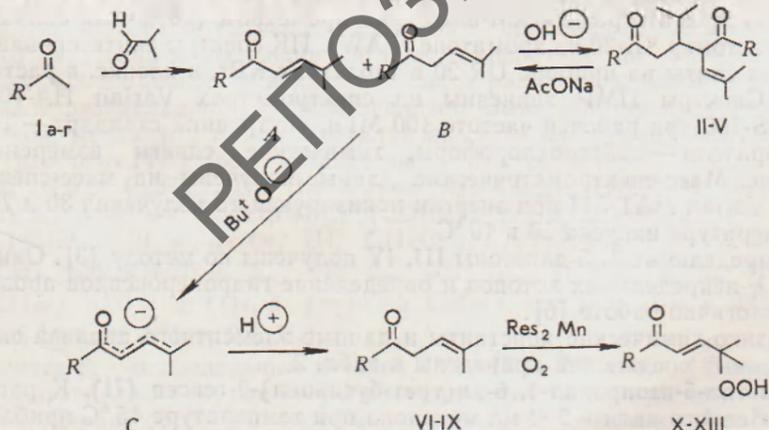
В. А. МЕЖЕНЦЕВ, Л. С. НОВИКОВ

СИНТЕЗ И ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ β, γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

В продолжение исследований [1, 2] в настоящей работе приводятся данные по синтезу и окислению молекулярным кислородом ряда новых β, γ-непредельных кетонов.

Конденсация пинаколина Ia и ряда метиларилкетонв Ib—г с изобутиральдегидом в метаноле в присутствии едкого кали протекает с образованием равновесной смеси α, β- и β, γ-непредельных кетонов A и B, которые по реакции межмолекулярной конденсации превращаются в β, γ-непредельные 1, 5-дикетоны II—V аналогично известному [3, 4]. Ретрореакция Михаэля синтезированных дикетонов [5], осуществляемая при нагревании их в вакууме в присутствии ацетата натрия, приводит к смеси изомерных кетонов. Так, в случае дикетона V, по данным ИМР спектров, отношение сопряженного A и несопряженного B кетонов составляет 30 : 70. В связи с тем, что исследованные превращения не позволяют получить индивидуальные соединения, для получения β, γ-непредельных кетонов (VI—IX), не содержащих примесей сопряженных кетонов, полученные смеси изомерных кетонов были подвергнуты нагреванию с избытком трет-бутилата калия в трет-бутаноле и последующей нейтрализации реакционной смеси при пониженной температуре. Отсутствие в продуктах реакции сопряженных кетонов в этом случае можно объяснить протонированием мезомерного диенолят-аниона C, которое направляется кинетически по α-углеродному атому [1].

Жидкофазное окисление синтезированных β, γ-непредельных кетонов (VI—IX) молекулярным кислородом в этилацетате при 30—50 °С в присутствии в качестве катализатора резината марганца приводит, как и в ранее описанных примерах [6], к γ-гидропероксидам α, β-непредельных кетонов XI—XIII с выходом 59—73%.



$R = \text{C} \begin{matrix} \text{C} \\ \text{VI-IX} \end{matrix} \begin{matrix} \text{X-XIII} \\ \text{C} \end{matrix}$
 $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ (Ia, II, VI, X); $4-\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4$ (Ib, III, VII, XI);
 $3-\text{Br}-4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3$ (Iв, IV, VIII, XII); $2-\text{C}_{10}\text{H}_7$ (Iг, V, IX, XIII).

Параметры спектров ПМР соединений VI—XIII

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.
VI	1,10 (9H, c), 1,60 (3H, c), 1,73 (3H, c), 3,10 (2H, д, $J=7$ Гц), 5,24 (1H, т, $J=7$ Гц)
VII	3,48 (2H, д), 1,69 (6H, c), 5,34 (1H, тм), 7,20—8,00 (9H, м)
VIII	1,70 (6H, c), 3,48 (3H, c), 3,51 (2H, д), 6,65 (1H, м), 7,58 (1H, м), 7,85 (1H, м)
IX	1,70 (6H, c), 3,56 (2H, д), 5,38 (1H, тм), 7,00—8,40 (7H, м)
X	1,12 (9H, c), 1,35 (6H, c), 6,56 (2H, кв, $J=16$ Гц), 8,92 (1H, c)
XI	1,42 (6H, c), 6,76 (2H, кв, $J=16$ Гц), 7,10—8,20 (9H, м), 9,00 (1H, c)
XII	1,45 (6H, c), 3,94 (3H, c), 6,94 (2H, кв, $J=16$ Гц), 6,80—7,98 (3H, м), 8,90 (1H, c)
XIII	1,46 (6H, c), 7,13 (2H, кв, $J=16$ Гц), 7,50—8,42 (7H, м), 8,56 (1H, c)

Строение всех полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектрами.

В ИК спектрах кетонов VI—IX и дикетонов III—V полосы поглощения карбонильных групп проявляются в области $1677\text{--}1693\text{ см}^{-1}$. В спектрах гидропероксидов X—XIII имеются полосы поглощения в области $1665\text{--}1675\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}} = 0$; $1630\text{--}1635\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, 890 см^{-1} , $\nu_{\text{O-O}}$; 3540 и $3350\text{--}3360\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{O-OH}}$.

Масс-спектры синтезированных соединений II—XIII содержат интенсивные пики молекулярных ионов (M^+), соответствующие вычисленным значениям молекулярных масс.

Спектры ПМР β , γ -непредельных кетонов VI—IX (табл. 1) содержат сигналы протонов при 1,69 м. д. (6H, 2c), 3,52 м. д. (2H, д) и 5,36 м. д. (1H, м), согласующиеся с литературными данными [7, 8].

В ПМР спектрах гидропероксидов X—XIII (см. табл. 1) сигналы метильных протонов в области 1,45 м. д. (6H) характерны для метилов, присоединенных к четвертичному атому углерода. Сигналы олефиновых протонов резонируют в слабом поле при 6,94 м. д. (2H, АВ-система, $J=16$ Гц). Сигнал протона, характеризующий гидропероксидную группу, уширен и проявляется в более слабом поле при 8,90 м. д. (1H, c).

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, а также методом ГЖХ на хроматографе ДХМ-8МД с катарометром (10 %-ный силиконовый эластомер SE-30 на хроматоне N-AW). ИК спектры синтезированных веществ сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr, в пленке, в растворе CCl_4 . Спектры ПМР записаны на спектрометрах Varian HA-100 и JNMPS-100 при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт — TMS, растворитель — дейтерохлороформ, химические сдвиги измерены в δ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 30 и 70 эВ и температуре напуска 20 и 40 °С.

Непредельные 1, 5-дикетоны III, IV получены по методу [3]. Окисление β , γ -непредельных кетонов и определение гидропероксидов проводили аналогично работе [6].

Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений приведены в табл. 2.

2-Метил-5-изопропил-4, 6-ди(трет-бутаноил)-2-гексен (II). К раствору 40 г едкого кали в 200 мл метанола при температуре 45 °С прибавляли 50 г пинаколина Ia, 100 мл изобутиральдегида и выдерживали при этой температуре в течение 70 мин. Реакционную смесь охлаждали, раз-

 β , γ -Непре

Соединение	
VI*	(CH ₃) ₂ CH-
VII	4-C ₆ H ₅ -
VIII	3-Br-4-
IX	2-C ₁₀ H ₇
X	(CH ₃) ₂ CH-
XI	4-C ₆ H ₅ -
XII	3-Br-4-
XIII	2-C ₁₀ H ₇

* По данным [

бавляли водой, гировали бензо сульфатом натрия, ционировали п дукта. Закрист осадок промыв. 18 г дикетона I мерных непреде обрабатывали 1 денной конденс Общий выход п числоно, %: C 7 (KBr) : 1700 см (CH₃)₂CH), 1,4 (CH₃)₃C), 2,46 3,88 м. д. (1H, 2 CH=C(CH₃)₂.

2-Метил-5-из

К раствору 56 г 430 мл метанол льяного альдегид ние 4 ч. Охлаж лизовали разба ли водой, метан ол. Получено 1 С 55,0; Н 5,2. С спектр λ_{max} 243 (CH₃)₂CH), 1,70 CH₂CH), 1,32 и СН СН=), 5,00 6,80—8,14 м. д. (

Синтез β , γ - II—V нагревали натрия, отгоня гнанную смесь раствору 0,8—1,

Таблица 2

β, γ-Непредельные кетоны и γ-гидропероксиды α, β-непредельных кетонов

Соединение	R	Выход, %	t _{пл.} , °C; t _{кип.} , °C/ мм. рт. ст., n _D ²⁰	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		M ⁺
				C	H		C	H	
VI*	(CH ₃) ₃ C	62	61—62/1 1,4457	77,7	11,9	C ₁₀ H ₁₈ O	77,9	11,8	154
VII	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	90	76—77	86,5	7,2	C ₁₈ H ₁₈ O	86,4	7,3	250
VIII	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	78	65—66	54,9	5,4	C ₁₃ H ₁₃ BrO ₂	55,1	5,3	283
IX	2-C ₁₀ H ₇	71	45—46	85,8	7,1	C ₁₆ H ₁₆ O	85,7	7,1	224
X	(CH ₃) ₃ C	72	19—20	64,4	9,7	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	64,5	9,7	186
XI	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	89	119—120	76,4	7,6	C ₁₈ H ₁₈ O ₃	76,6	6,4	282
XII	3-Br-4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	79	73—74	49,7	4,7	C ₁₃ H ₁₃ BrO ₄	49,5	4,8	315
XIII	2-C ₁₀ H ₇	63	88—89	75,1	6,3	C ₁₆ H ₁₆ O ₃	75,0	6,2	256

* По данным [11], кип. 72—73° С/19 мм. рт. ст.

бавляли водой, нейтрализовали разбавленной уксусной кислотой, экстрагировали бензолом, бензольные вытяжки промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме, а остаток фракционировали при 1 мм рт. ст. до появления признаков разложения продукта. Закристаллизовавшийся в перегонной колбе после охлаждения осадок промывали охлажденным метанолом и высушивали. Получено 18 г дикетона II; t_{пл.} 131—132° С (метанол). Отобранную фракцию изомерных непредельных кетонов (t_{кип.} (61—66° С)/мм рт. ст., n_D²⁰ 1,4420) обрабатывали метанольным раствором едкого кали в условиях приведенной конденсации, выделение 1, 5-дикетона II проводили аналогично. Общий выход продукта — 80%. Найдено, %: C 77,6; H 11,9, C₂₀H₃₆O₂. Вычислено, %: C 77,9; H 11,8. M⁺ 308 — масс-спектрометрически. ИК спектр (KBr): 1700 см⁻¹ νC=O. Спектр ПМР (CCl₄): 0,88 м. д. (6H, 2д, J=7 Гц, (CH₃)₂CH), 1,40 м. д. (1H, м, J=7 Гц, CH(CH₃)₂), 1,10 м. д. (18H, с 2 (CH₃)₃C), 2,46 м. д. (1H, м, CHCH₂), 2,1—2,84 (2H, м, CH₂C=O), 3,88 м. д. (1H, 2д, J=10 Гц, J=6 Гц, CHCH), 5,02 м. д. (1H, д, J=10 Гц, CH=C(CH₃)₂).

2-Метил-5-изопропил-4, 6-ди(3-бром-4-метоксибензоил)-2-гексен (V). К раствору 56 г едкого кали и 160 г 3-бром-4-метоксиацетофенона Iв в 430 мл метанола при температуре 55—60° С прибавляли 100 мл изомаляного альдегида и выдерживали при температуре 50—55° С в течение 4 ч. Охлажденную реакционную смесь разбавляли водой и нейтрализовали разбавленной уксусной кислотой. Выпавший продукт промывали водой, метанолом и перекристаллизовывали из смеси бензол—метанол. Получено 147 г (68,7%) дикетона V; t_{пл.} 147—148° С. Найдено, %: C 55,0; H 5,2, C₂₆H₃₀Br₂O₂. Вычислено, %: C 55,1; H 5,3. M⁺ 566. УФ спектр λ_{max} 243 нм. Спектр ПМР (CDCl₃): 0,90 м. д. (6H, 2д, J=7 Гц, (CH₃)₂CH), 1,70 м. д. (м, 1H, CH(CH₃)₂), 2,52—3,20 м. д., 3H, м, CH₂CH), 1,32 и 1,70 м. д., 6H, 2д, (CH₃)₂C=), 4,28 м. д., 1H, 2д, CHCH=), 5,00 м. д. (1H, д, J=10 Гц, CH=), 3,96 м. д. (6H, с, 2 CH₃O), 6,80—8,14 м. д. (6H, м, 2 C₆H₃).

Синтез β, γ-непредельных кетонов (VI—IX). 0,2 г-мол 1-5-дикетона II—V нагревали в вакууме 1—2 мм в присутствии 4 г безводного ацетата натрия, отгоняя образующуюся смесь непредельных кетонов A и B. Отгонянную смесь соответствующих изомерных кетонов прибавляли к раствору 0,8—1,0 г-атом калия в 1300 мл трет-бутанола, кипятили в те-

чение 20—40 мин, охлаждали до комнатной температуры, выливали в ледяную воду, содержащую уксусную кислоту в количестве, необходимом для нейтрализации основания. Выпадающие при этом кристаллические продукты VII—IX отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизовали из метанола. Жидкий продукт экстрагировали из воды гексаном, промывали водой, сушили сульфатом натрия; полученные вытяжки фильтровали через 3 см слоя окиси алюминия, растворитель упаривали и отделяли продукт, не нуждающийся в дальнейшей очистке.

γ -Гидропероксиды α , β -непредельных кетонов (X—XIII). 0,2—0,25 г-мол соответствующего β , γ -непредельного кетона VI—IX растворяли в 40—70 мл этилацетата и окисляли кислородом при встряхивании в термостате при температуре 30—40 °С в присутствии 0,05—0,1 г резината марганца до 62—98 % превращения в гидропероксиды X—XIII, которые выделяли упариванием растворителя в вакууме и последующей кристаллизацией из бензола с добавлением небольшого количества петролейного эфира.

Список литературы

1. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 2. С. 16.
2. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 11. С. 1018.
3. Тищенко И. Г., Меженцев В. А., Новиков Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Геогр. 1985. № 1. С. 21.
4. Новиков Л. С., Меженцев В. А., Тищенко И. Г. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 2266.
5. Новиков Л. С., Тищенко И. Г. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1970. № 5. С. 79.
6. Тищенко И. Г., Новиков Л. С., Корсак И. И. // ЖОрХ. 1972. Вып. 3. С. 727.
7. Kachinsky J. L., Solomon R. G. // Journ. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1393.
8. Kosugi M., Hagiwara I., Sumija T., Magata T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 242.

УДК 541.15 : 577.152

Е. П. ПЕТРЯЕВ, Т. Г. ГЛУШОК,
А. В. ПАВЛОВ, В. Ф. РАДЧИКОВ, Е. В. ГЕРТ,
В. М. ГОРБАЧЕВ, Л. Л. ШАБАН, Н. А. ЯЦКО

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СОЛОМЫ НА ЕЕ ПЕРЕВАРИМОСТЬ IN VITRO

Использование физических, химических и механических методов предварительной обработки целлюлозосодержащих материалов увеличивает их реакционную способность при ферментативном гидролизе и, следовательно, повышает эффективность пищеварительных процессов в организме животных. Однако все эти методы далеко не совершенны. Например, химическая обработка кислотами, щелочами, отличаясь высокой эффективностью, приводит к загрязнению окружающей среды. Напротив, недостаточно эффективная радиационная обработка имеет такое существенное преимущество, как низкая стоимость [1]. На наш взгляд, одним из оптимальных путей может служить сочетание различных методов.

В настоящей работе исследовано влияние совместной радиационной и химической обработки соломы пшеницы на ее физико-химические свойства (кристалличность, степень полимеризации и т. д.), а также на переваримость в опытах с рубцовой жидкостью.

Химическая обработка образцов соломы осуществлялась растворами соляной кислоты и едкого натра в концентрации 0,1; 1; 5 % по методикам работы [2]. Образцы облучали на ускорителе электронов ИЛУ-6 мощ-

Вид и

Щелоч
Радиа
Кислот
Радиа

± 0,4

ностью 20 кВт и
чения радиации
($G(S)$) для ра
работки ее рас
зей (S) в поли
в расчетах $G(S)$
лимеризации п
с применением
вого комплекса
обработанной
метрии на диф
коэффициент п
ломы в опытах
определялся те
полимеризаци
песс ее дестру
кой концентра
жающую сред
играет эконом
и концентраци

Количество
кул целлюлози
химический в

Результат
ет усилению д
обработке ее
чем вдвое по
особенность о
тельная хими
увеличивает в
от радиацион
углеводный к
струкции цел
(см. табл. 1).
образование г
кислотного г
целлюлозы сс
ет наиболее э

Кристаллы
практически)