

УДК 501
ББК 20
В74

Главный редактор

М.Г. Ясовеев доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой экономической географии и охраны природы БГПУ

Отвественный редактор

Т.А. Бонина кандидат химических наук, доцент кафедры общей биологии БГПУ

Редакционная коллегия:

В.Н. Киселев доктор географических наук, профессор кафедры физической географии БГПУ;

В.Б. Кадацкий доктор географических наук, профессор кафедры физической географии БГПУ;

А.Т. Федорук доктор биологических наук, профессор кафедры общей биологии БГПУ;

Н.В. Науменко кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, декан факультета естествознания БГПУ;

А.В. Деревинский кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры ботаники и основ сельского хозяйства БГПУ;

Г.И. Литвинюк кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий кафедрой физической географии БГПУ;

Н.Д. Лисов кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой ботаники и основ сельского хозяйства БГПУ;

А.В. Хандогий кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой зоологии БГПУ;

В.В. Маерицеев кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой общей биологии БГПУ;

Ф.Ф. Лахвич кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии БГПУ.

В74

Вопросы естествознания. сборник научных статей. Выпуск 5 / глав. ред. М.Г. Ясовеев, Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка. – Минск: Право и экономика, 2010. – 128 с.
ISBN 978-985-442-820-8.

В сборнике представлены экспериментальные данные исследований в области биологии, географии, экологии, химии, валеологии, анатомии. Актуализируются проблемы в сфере новейших разработок по естественнонаучным дисциплинам.

Адресуется научным сотрудникам, аспирантам, магистрантам и студентам, занимающимся вопросами естествознания.

УДК 501
ББК20

ISBN 978-985-442-820-8

© Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», 2010
© Оформление. ИООО «Право и экономика», 2010

бурн
проя
разви
коле
усло
верс
цело

ляет
обра
куль
души
гогич
лист

позв
куль
даго
вани
Хара
стви
и со
полн

фек
сион
студ
ном

овла
иссл
част
став
тере
ских
сах
прик
фак

Одними из самых надежных данных орбитального радиуса положения максимума плотности электронных облаков практически всех элементов - являются данные Уобера и Кромера, неоднократно подтвержденные различными исследователями [2, с.341].

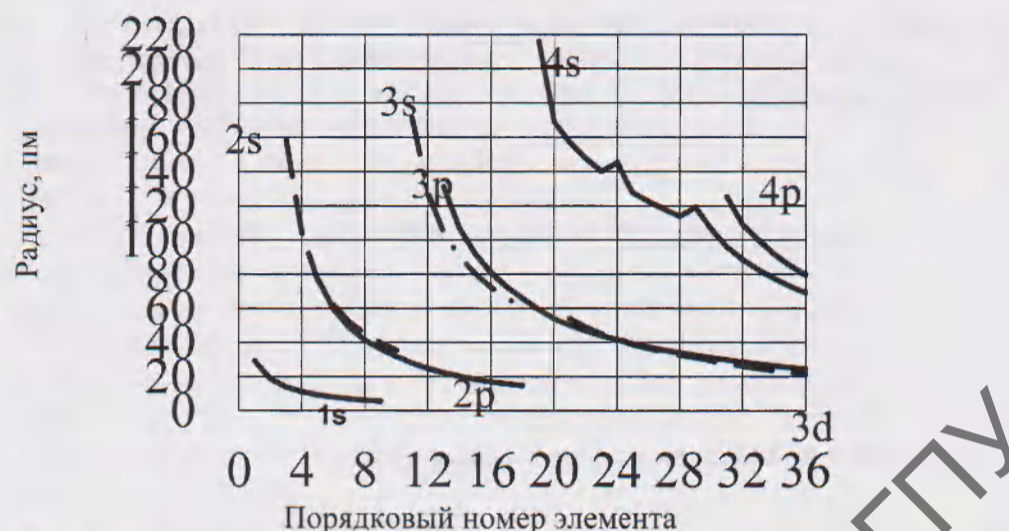


Рисунок 3. Зависимость условных радиусов нейтральных атомов от порядкового номера элемента

Значения $r_{\text{макс}}$ дают как бы постоянный скелет для характеристики атомных размеров. Внешняя часть облака может быть при данном скелете и растянутой радиально, но это как бы постоянная, систематическая «ошибка». Поэтому знание определенных «скелетных» размеров облака дает твердую отправную точку для качественных и даже полуколичественных суждений. И в этом их большое значение.

Литература

1. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., Мир, 1968. С.72.
2. Жукарев С.А. Неорганическая химия. М., Высшая школа, 1970. С.
3. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., Химия, 1976. С.109.
4. Шиманович И.Е., Павлович М.Л., Тикавский В.Ф., Малашко П.М. Общая химия в формулах, определениях, схемах. Мн., Універсітэцкае, 1996. С.47.
5. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М., Химия, 1987. С.174.

Кетовинилпероксиды в синтезе нафтопирилиевых солей

Т.В.Зенкевич, 3 курс

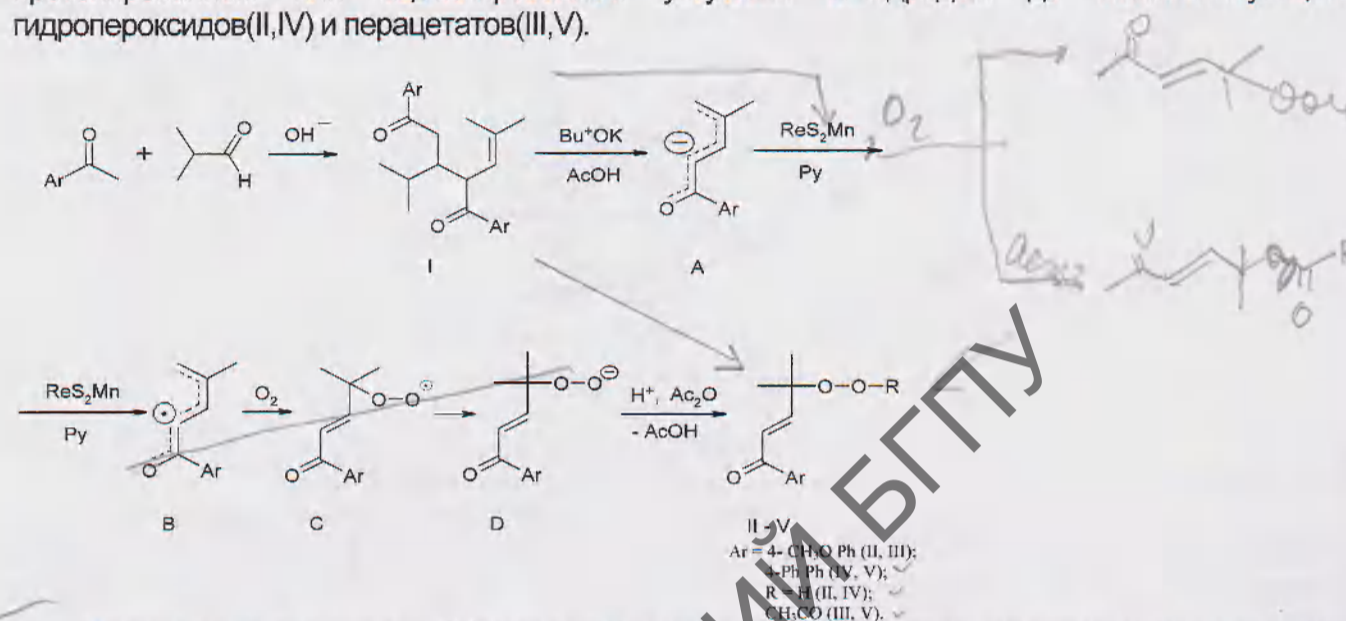
научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Л.С.Новиков

Интерес к полифункциональным пероксидам постоянно растет, что связано с рядом их преимуществ при использовании в качестве инициаторов радикальных процессов [1], а также удобных интермедиатов для получения веществ самого различного назначения [2,3]. Особое место в ряду перекисных соединений указанного типа занимают пероксиды α , β -непредельных кетонов, простота получения которых и особенности химического строения (наличие енонового фрагмента в сочетании с перекисной группой) делают их удобными исходными субстратами в синтезе разнообразных продуктов, обладающих полезными свойствами [4,5].

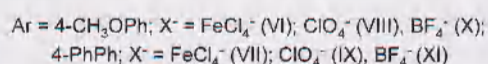
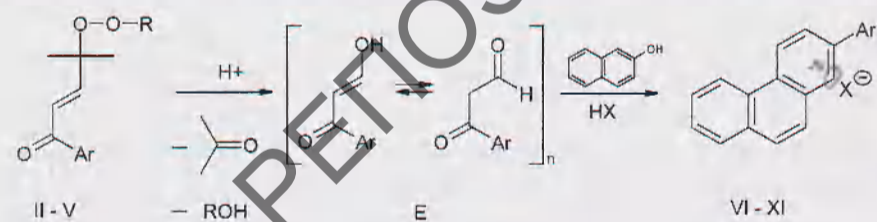
С учетом этих данных в настоящей работе осуществлен синтез отдельных представителей указанного класса кетовинилпероксидов и проведены их трансформационные преобразования с участием всех функциональных групп в нафтопирилиевые соли – гетероциклические соединения, используемые в качестве агентов многоцелевого назначения [6,7].

4-Гидроперокси-4-метил-1-арил-2-пентен-1-оны (II,IV) и их ацетаты (III,V) были получены жидкофазным окислением молекулярным кислородом β , γ -ненасыщенных 1,5-дикетонов (I), образующихся в одну стадию из соответствующих арилметилкетонов и изомасляного альдегида, в условиях реализации ретрореакции Михаэля (избыток трет-бутилата

калия) в присутствии пиридина и каталитических количеств резината марганца. Исследованная реакция включает образование диенолят-аниона А, который при участии пиридин-резинат-марганцевого комплекса трансформируется в радикальный интермедиат В, превращающийся при участии молекулярного кислорода в пероксирадикал С. Последний далее восстанавливается комплексом в γ -пероксикетовиниланион D с последующим его протонированием или ацетилированием уксусным ангидридом до соответствующих гидропероксидов(II,IV) и перацетатов(III,V).



Полученные пероксиды (II-V) под действием конденсирующих агентов: смеси хлорного железа и соляной кислоты, хлорной и борфтористоводородной кислот взаимодействуют с β -нафтолом, трансформируясь с выходом до 80 % в соответствующие соли нафтопирилия(VI-XI). Образование нафтопирилиевого кольца можно объяснить наличием в исходных субстратах сопряженной -O-O- связи, в условиях реакции подвергающейся гетеролизу с образованием ацетона и высокореакционного синтона Е в форме β -гидроксиметил- или β -формилкетона, который далее конденсируется с β -нафтолом в целевые продукты.



Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа ИК, ПМР и масс-спектрами, а также совпадением физико-химических констант с известными продуктами [3,5]. Масс-спектрометрическое определение молекулярных масс и элементный анализ синтезированных соединений показал хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений. Так, в ИК- спектрах пероксидов (II-V) имеются характерные полосы поглощения сопряженных ароильного карбонила и олефиновой связи при 1665-1670 см⁻¹ и 1620-1630 см⁻¹ соответственно. В перацетах(III,V) в области поглощения карбонильной группы наблюдается дополнительная полоса перацетатной группы при 1770 см⁻¹, а в гидропероксидах(II,IV) в области 3540 и 3360 см⁻¹ присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям гидроксогруппы. Слабоинтенсивный пик при 890 см⁻¹, обнаруженный в ИК-спектрах всех синтезированных пероксидов, можно отнести к валентным колебаниям -O-O- связи. В ИК-спектрах солей

нафтопирилия наблюдается исчезновение полос поглощения енонового фрагмента, имеющих в спектрах пероксидов, и появление нового пика при 1070 см^{-1} , соответствующего образованию $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ - связи, а также наличие полос при $1590, 1540$ и 1520 см^{-1} , характерных для замещенных солей пирилия.

Спектры ПМР соединений (II-V) содержат сигналы метильных групп, присоединенных в четвертичному углеродному атому, в виде синглетов в области 1,45 м.д., а перэфиров (III, V)- дополнительный сигнал ацетатной группы при 1,48 м.д. Сигналы транс-олефиновых и ароматических протонов проявляются в слабом поле при 6,94-7,05 м.д. и 7,09-7,90 м.д. соответственно. Сигнал, характеризующий гидроперекисную группу, уширен и виден в более слабом поле при 8,90 м.д. (1 H, c).

Масс-спектры синтезированных пероксидов содержат пики молекулярных ионов, соответствующие значениям их молекулярных масс, а также интенсивные пики следующих осколочных ионов: Ar^+ , ArCO^+ , $\text{ArCOCH}=\text{CH}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}^+$, CH_3COO^+ и др.

Таким образом, проведенное исследование показало синтетические возможности использования кетовинилпероксидов как источника енонового синтона в органическом синтезе, а также послужило основой для разработки нового способа получения гетероциклических соединений, который по своей эффективности не уступает известным методам их синтеза из β -хлорвинилкетон[8].

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре SpeKord 75-JR, спектры ПМР регистрировали в CDCl_3 и $\text{D}_6\text{-DMCO}$ на спектрометре Varian HA-100, внутренний стандарт – TMS. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 70 эВ. Индивидуальность синтезированных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках "Silufol".

Общая методика синтеза 4-гидроперокси-4-метил-1-арил-2-пентен-1-онов (II, IV) и 4-ацетилперокси-4-метил-1-арил-2-пентен-1-онов (IV, V).

К раствору 0,04 моль калия в 40 мл трет-бутанола прибавляют 0,01 моль дикетона (I) и кипятят в течение 30 минут. Охлажденную реакционную смесь выливают в ледяную воду, содержащую эквивалентное количество уксусной кислоты, продукт экстрагируют хлористым метиленом и сушат сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток растворяют в 20 мл пиридина, добавляют 0,01 резината марганца, а для получения пероксидов (III, V) 2 мл уксусного ангидрида и встряхивают в атмосфере O_2 при 40°C до прекращения его поглощения. Оксидат выливают в воду, продукт экстрагируют этилацетатом, промывают водой и сушат сульфатом натрия. Растворитель упаривают в вакууме, к остатку добавляют смесь эфира с гексаном, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают пентаном и кристаллизуют из метанола.

Получено 3,1 г (66%) II, т.пл. $74-75^\circ\text{C}$; 3,4 г (62%) III, т.пл. $54-55^\circ\text{C}$; 3,9 г (70%) IV, т.пл. $119-120^\circ\text{C}$; 4,7 г (73%) V, т.пл. $96-97^\circ\text{C}$.

Получение тетрахлорферратов 2-арилнафтопирилия (VII):

К смеси 2 ммоль пероксида (III, V) и 0,36 г (2,5 ммоль) β -нафтола в 10 мл ледяной уксусной кислоты добавляют раствор 5 г безводного хлорного железа в 10 мл концентрированной соляной кислоты и оставляют реакционную смесь при комнатной температуре на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством уксусной кислоты, абсолютным эфиром и кристаллизуют из уксусной кислоты. Выход тетрахлорферрата 2-(4-метоксифенил)нафтопирилия (V) 69 %, т.пл. $208-209^\circ\text{C}$. Спектр ПМР: 3,41 (3 H, c); 7,32-10,22 (12 H, m). Тетрахлорферрат 2-(4-дифенил)нафтопирилия (VII), выход 80%, т.пл. $222-224^\circ\text{C}$. Спектр ПМР: 7,40-10,32 (17 H, m);

Получение перхлоратов 2-арилнафтопирилия (VIII, IX):

Смесь 1 ммоль пероксида (III, V), 0,2 г β -нафтола и 1 мл 70% хлорной кислоты в 10 мл уксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром и кристаллизуют из уксусной кислоты. Выход

перхлората 2-(4-метоксифенил) нафтопирилия (VIII) 65%, т.пл. 255-257 °С. Спектр ПМР : 3,40(3 Н,с); 7,32-10,20 (12 Н,м).

Перхлорат 2-(4-дифенил)нафтопирилия(IX), выход 71%, т.пл. 272- 274 °С. Спектр ПМР: 7,34-10,24 (17 Н,с).

Получение тетрафторборатов 2-арилнафтопирилия(X,XI):

1 ммоль гидропероксида (II,IV) и 0,2 г β-нафтола растворяют в 15 мл уксусной кислоты и добавляют 2 мл борфтористоводородной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из уксусной кислоты. Выход тетрафторбората 2-(4-метоксифенил) нафтопирилия(X) 62%, т.пл. 204-205 °С. Спектр ПМР 3,40 (3 Н,с); 7,48-10,40 (12 Н,м). Тетрафторборат 2-(4-дифенил) нафтопирилия (XI): выход 64%, т.пл. 218-220 С. Спектр ПМР: 7,50-10,51(17 Н,м).

Литература

1. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
2. Asami T., Takahashi N., Yoshida S. Conjugated Enamino Compounds a New Molecular Probe for the Mechanism of Photosynthetic Electron Transport// *Argic.Biol.Chem*-1986.-Vol.50.-P.751-757.
3. Новиков Л.С., Меженцев В.А., Тищенко И.Г. О реакции ацилвинилгидропероксидов с аминами// *ЖОрХ*-1979-Т.XV.Вып.10.-С.2221-2222.
4. Новиков Л.С. Синтез и трансформация некоторых природных перекисдов// *Изучение, охрана и использование биоразнообразия растений и животных: Сб. науч. ст. преп. фак. естеств. БГТУ им.М.Танка -Минск ИООО "Право и экономика"* 2009.-С.91-94.
5. Тищенко И.Г., Меженцев В.А., Степин С.Г., Новиков Л.С. γ-Перацетаты непредельных кетонов// *Вестн АН БССР. Сер.хим.наук*-1987-№5-С.40-44.
6. Дорофеев Г.Н., Садекова Е.И., Кузнецов Е.В. Препаративная химия пирилиевых солей.-Ростов:РГУ.-1972.
7. Новиков Л.С., Лужьянова В.В. Синтез тетразамещенных солей пирилия на основе β,γ-непредельных 1,5-дикетон// *Вопросы естествознания: Сб. науч. ст. -Минск БГТУ*, 2009, вып.4.-С.87-88.
8. Рыбинская М.И., Несмеянов А.Н., Кочетков Н.К. β-Кетовинилирование// *Усп.хим.*-1969.-Т.38, вып.6.-С. 961-1008.

Получение и свойства новой глубокоэвтектической системы хлорид тетраэтиламмония – бензойная кислота

*Д.К.Макарчук, 4 курс, Д.А.Кулемин, А.Н.Федоркевич
научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Е.Б.Окаев*

ВВЕДЕНИЕ

В современной химической науке всё большее внимание уделяется сохранению и защите окружающей среды, поиску более экологически безопасных альтернатив для существующих химических реагентов и процессов. В рамках этой научной концепции, получившей название «зеленая химия», с конца 80-х годов XX столетия активно развивается такое направление, как создание новых растворителей для лабораторного и промышленного органического синтеза. Такие растворители должны превосходить традиционные по эффективности и безопасности работы с ними, а также не должны оказывать вредного воздействия на окружающую среду. Среди них в первую очередь надо назвать ионные жидкости, а также открытую в 2002 году их разновидность – глубокоэвтектические смеси или просто *глубокие эвтектики* [1].

При смешивании двух веществ образуется система с температурой плавления, как правило, значительно меньшей, чем температуры плавления исходных веществ. В зависимости от количественного соотношения исходных веществ, образуется целый ряд расплавов с различными температурами плавления. Композицию такого состава, который отвечает максимальному понижению температуры, называют *эвтектикой*. Обычно эвтектику относят к числу «глубоких», если ее температура плавления ниже на 100°С или более, чем температуры плавления любого из индивидуальных компонентов; при этом не имеет значения, из каких именно компонентов состоит данная смесь. Однако в химической литературе последних лет название «глубокие эвтектики» закрепилось за конкретным видом систем – ионно-молекулярными композициями с особыми свойствами. Исторически первой ГЭ была смесь холинхлорида (т.пл. 302°С) и мочевины (т.пл. 133°С) в массовом отношении 2:1 [1, 2]. Эта смесь имела температуру плавления 12°С.