

сто почти линейная зависимость отклика от интенсивности ультразвука, и практически обратную гиперболическую при высоких уровнях кавитации. Численные оценки, выполненные по уравнениям (5), (6) с использованием типичных значений параметров электродной системы TiO_2 – электролит для случая $K_a \approx K_r$, показали, что при увеличении интенсивности ультразвука от 10 до 50 Вт/см² происходит импульсное локальное увеличение константы скорости электронного переноса от 20–30 до 250–300 раз. После интегрирования акустогенерированных импульсов тока по времени и по площади электрода величина акустоиндуцированного эффекта находится в пределах 10–15 %, что вполне соответствует экспериментальным данным (см. рисунок).

Таким образом, в рамках данной работы нами с использованием полупроводникового химически инертного электрода установлен факт кавитационно-индуцированного увеличения фототока, лимитированного стадией электронного переноса, и впервые теоретически обоснована возможность повышения скорости электронного переноса на границе раздела фаз «полупроводник / реакционная среда (электролит)» за счет импульсного локального увеличения давления и изменения энергии реорганизации среды в местах асимметрично схлопывающихся кавитационных пузырьков.

1. Suslick K.S., Price G.J. // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999. Vol. 29. P. 295.
2. Perusich S.A., Alkire R.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. P. 708.
3. Benahcene A., Petrier C., Reverdy G. // *New J. Chem.* 1995. Vol. 19. 989.
4. Zhang H., Coury L.A. // *Anal. Chem.* 1993. Vol. 65. 1552.
5. Dezhkunov N.V., Francescutto A., Kulak A.I. et al. // *Proc. II Int. Symp. on Cavitation. Tokyo, 1994. P. 207.*
6. Кондратюк А.В., Кулак А.И. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1996. № 2. С. 12.
7. Dezhkunov N.V., Kulak A.I., Francescutto A. // *Ultrasonic Sonochemistry.* 1996. Vol. 34. P. 551.
8. Крутько Н.П., Кондратюк А.В., Дубкова В.И., Кулак А.И. // *Докл. АН БССР.* 1996. Т. 40. С. 68.
9. Кулак А.И. *Электрохимия полупроводниковых гетероструктур.* Мн., 1986.
10. Кулак А.И., Пахомов В.П., Свиридов В.В., Щукин Г.Л. // *Электрохимия.* 1979. Т. 15. С. 538.
11. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. *Фотоэлектрохимия полупроводников.* М., 1983.
12. Marcus R.A. // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43. 679.
13. Kobayashi K., Takata M., Okamoto S. // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131. P. 1832.

Поступила в редакцию 27.05.2002.

Андрей Витальевич Кондратюк – младший научный сотрудник НИИФХП.

Анатолий Иосифович Кулак – доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Института общей и неорганической химии НАН Беларуси.

УДК 547.517

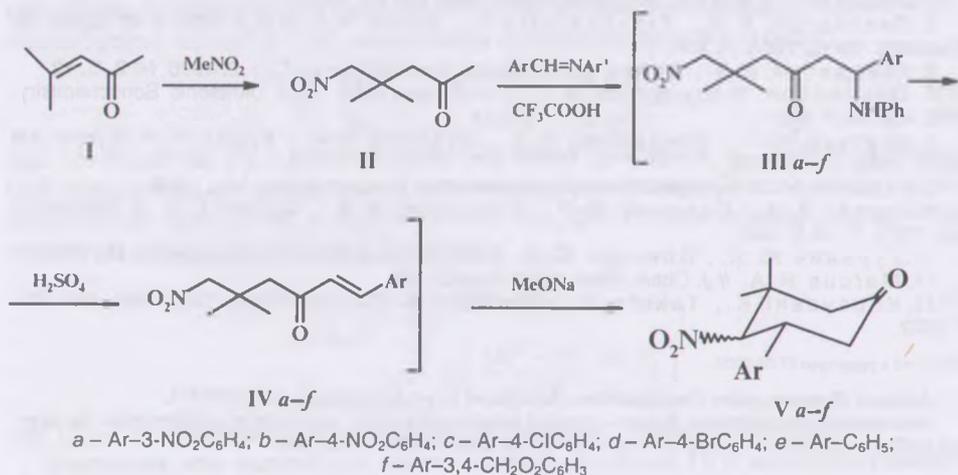
В.Н. КОВГАНКО, Л.С. СТАНИШЕВСКИЙ

АЗОМЕТИНЫ В СИНТЕЗЕ 3,3-ДИМЕТИЛ-4-НИТРО-5-АРИЛЦИКЛОГЕКСАНОНОВ

A convenient approach to 3,3-dimethyl-4-nitro-5-arylcyclohexanones has been firstly developed. This method involved trifluoroacetic acid catalysed condensation of 5-nitro-4,4-dimethylpentan-2-one with azomethynes to corresponding unsaturated nitroketones and following intramolecular cyclization of these compounds to necessary cyclohexanones.

Для получения природного анальгетика эпибатидина и его аналогов представляют интерес 4-функционально замещенные циклогексаноны [1–3]. Ранее сообщалось о разработке нового подхода к синтезу 3-арил-4-функционально замещенных циклогексанонов [4, 5], ключевыми стадиями которого являются регеоселективная конденсация азометинов с соответствующими метилкетонами, дезаминирование полученных β-аминокетонов и внутримо-

лекулярная циклизация образующихся при этом α -, β -ненасыщенных кетонов. С помощью такой последовательности реакций синтезированы 3-арил-4-нитроциклогексаноны [4] и 3-арил-4,4-бис(метоксикарбонил)циклогексаноны [5]. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению возможностей этого метода, в частности его применению к синтезу 3,3-диметил-4-нитро-5-арилциклогексанонов типа V. С этой целью вначале присоединением нитрометана к окиси мезитила I по Михаэлю по методике [6] с выходом более 60 % нами получен γ -нитрокетон II. Далее соединение II подвергнуто конденсации с различными азометинами. В качестве катализатора этой реакции ранее [4, 5] предложен эфират трифторида бора. В настоящей работе с этой же целью использована трифторуксусная кислота. Установлено, что ее применение не только приводит к образованию β -аминокетонов IIIa-f, но и сопровождается их частичным дезаминированием непосредственно в реакционной смеси с образованием ненасыщенных кетонов IVa-f. Обработка смеси этих веществ раствором серной кислоты ведет к получению ненасыщенных кетонов IVa-f, которые в результате дальнейшей внутримолекулярной циклизации под действием метилата натрия превращаются в целевые соединения Va-f. Таким образом, применение на стадии конденсации кетона II с азометинами трифторуксусной кислоты в качестве катализатора позволяет избежать выделения промежуточных соединений III и IV и тем самым в целом упростить метод синтеза циклогексанонов V:



В ИК-спектрах циклогексанонов Va-f присутствуют полосы характеристических колебаний карбонильной группы при 1710 см^{-1} и две полосы колебаний нитрогруппы при 1540 и 1340 см^{-1} . Спектры ПМР соединений Va-f практически совпадают и различаются в основном только сигналами ароматических протонов. Судя по данным спектров ПМР, циклогексаноны Va-f получены в виде смеси *транс*/*цис*-изомеров. При этом содержание основного *транс*-изомера составляет 70–90 %. В спектрах ПМР *транс*-изомерам отвечают сигналы метиновых протонов CH-Ar в виде дублета триплета (δ 3,77–3,95 м. д., J_1 7,5–9 Гц, J_2 12 Гц) и CH-NO₂ в виде дублета (δ 5,03–5,15 м. д., J 12 Гц). В свою очередь, *цис*-изомерам Va-f в спектрах ПМР соответствуют триплет дублета CH-Ar (δ 3,68–3,86 м. д., J_1 4,0 Гц, J_2 13,5 Гц) и дублет CH-NO₂ (δ 4,68–4,78 м. д., J 4 Гц).

Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на блоке Кофлера. ИК-спектры получены на приборе Specord 75 IR в растворе хлороформа. Спектры ПМР растворов в дейтерометиленхлориде или дейтерохлороформе записаны на ЯМР-спектрометрах Bruker AC-200 и Bruker Avance 400 с рабочими частото-

тами 200 и 400 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены относительно ТМС как внутреннего стандарта. Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали с помощью пластинок Silufol UV-254 фирмы Kavalier.

3,3-Диметил-4-нитро-5-арилциклогексаноны Va-f. К раствору 15,1 ммоль соответствующего азометина (*a, b, d, e* – Ar'=Ph, *c* – Ar'=4-BrC₆H₄, *f* – Ar' = 3-NO₂C₆H₄) в 10 мл 1,2-диметоксиэтана добавили сначала 2 мл (12,6 ммоль) нитрокетона II, а затем 0,76 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь выдерживали в течение 25–30 ч при 18–20 °С. При этом, судя по данным ТСХ, образуется смесь аминонитрокетона III и ненасыщенного кетона IV. Для полного дезаминирования к реакционной смеси добавили 12 мл толуола и 10 мл 50 %-го раствора серной кислоты и кипятили с обратным холодильником при перемешивании 0,5 ч, затем нагрев прекратили и перемешивание продолжили еще в течение 1,5 ч. Органический слой отделили от водного и последовательно промыли водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и снова водой. После осушки сульфатом магния растворитель отогнали при пониженном давлении, а остаток растворили в 2 мл метанола, к нему добавили раствор метилата натрия в метаноле (получен из 20 мг натрия и 2 мл метанола). Реакционную смесь выдержали при комнатной температуре в течение 10 мин, затем нейтрализовали 0,05 мл уксусной кислоты и охладили. Выпавшие кристаллы циклогексанов *Va-f* отфильтровали и промыли на фильтре охлажденным метанолом. Приведем выходы и температуры плавления синтезированных соединений: *Va* – 65 %, 144–148 °С (метанол); *Vb* – 59 %, 195–197 °С (бензол-петролейный эфир); *Vc* – 73 %, 138 °С (метанол); *Vd* – 59 %, 152–154 °С (метанол); *Ve* – 46 %, 159–160 °С (метанол); *Vf* – 25 %, 179–180 °С (толуол-циклогексан).

1. Albertini E., Barco A., Benetti S. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1994. Vol. 35. № 49. P. 9297.

2. Barco A., Benetti S., De Risi C. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1998. Vol. 39. № 14. P. 1973.

3. Avenozza A., Busto J. H., Cateviela C., Peregrina J. M. // *Synthesis.* 1998. № 9. P. 1335.

4. Ковганко Н. Н., Станишевский Л. С. // *Вестн. НАН Беларуси. Сер. хим. наук.* 2001. № 2. С. 57.

5. Ковганко Н. Н., Станишевский Л. С. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 2001. № 2. С. 14.

6. Smith L. I., Engelhardt V. A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71. № 8. P. 2676.

Владимир Николаевич Ковганко – студент 4-го курса химического факультета.

Леонид Станиславович Станишевский – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и химии ВМС.

УДК 678.745.842–134.432.2:543.544

Л.Б. ЯКИМЦОВА, С.С. ЧЕБОТАРЬ, Ю.И. МАТУСЕВИЧ, Л.П. КРУЛЬ

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ, ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ИЗМЕНЕНИЮ pH СРЕДЫ

Copolymers, containing 70 mol. % units of acrylamide and 30 mol. % units of acrylic acid or sodium acrylate have been prepared. Hydrogels were received by radiation crosslinking of copolymers in aqua solution. Irradiation dose dependences of values of gel-fraction and absorption degree in distilled water have been determined. It was established that copolymer of acrylamide with sodium acrylate crosslinked more quickly, then copolymer acrylamide with acrylic acid. The absorption degree of copolymer, containing units of sodium acrylate is in ten time more, then the absorption degree of copolymer, containing units of acrylic acid. The absorption degree of crosslinked copolymer increase to 50–60 time during pH solution increasing from 5,5 to 12.

Внимание исследователей продолжают привлекать «умные», или восприимчивые, материалы (intelligent or responsive materials), способные реа-