

2. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Химия, Ленинградское отделение, 1974.
3. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимергов. – Киев: Наукова думка, 1967.
4. Недорезова П.М., Цветкова В.И. Влияние дисперсности графита и нитрида бора на свойства полимеризационно наполненных композиций на основе полипропилена // Высокомолекулярные соединения, серия А, 1997. Том 39, № 3. - С. 462-467.

УДК 547.422

Т.С. Селиверстова, доцент;
Н.М. Кузьменок, доцент;
А.М. Звонок, профессор

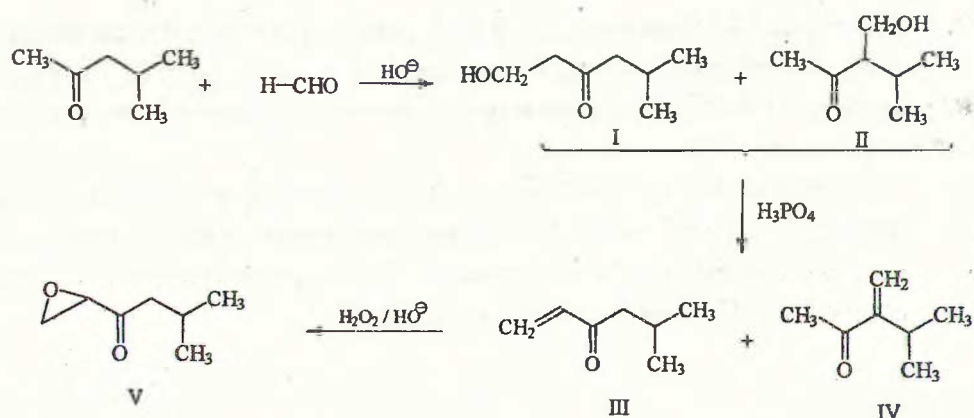
СИНТЕЗ 5-МЕТИЛ-1,2-ЭПОКСИГЕКСАНОНА-3

Two unsaturated ketones were obtained by the aldol-crotonic condensation of methyl-*iso*-butylketone with formaldehyde. A base-catalyzed epoxidation of less substituted unsaturated ketone gives 5-methyl-1,2-epoxyhexanone-3.

Ненасыщенные кетоны и полученные на их основе оксираны являются реакционно-способными соединениями, которые нашли широкое использование в синтезе разнообразных карбо- и гетероциклических соединений, обладающих биологической активностью [1].

Целью данной работы являлась разработка препаративных методик синтеза новых представителей ненасыщенных кетонов путем альдольно-кродоновой конденсации метилизобутилкетона с формальдегидом с последующим эпексидированием их в соответствующие оксираны, что позволит расширить ассортимент ненасыщенных эпексикетонов.

Установлено, что конденсация параформальдегида с метилизобутилкетонем в условиях щелочного катализа приводит с выходом 40% к смеси двух -кетолов - 1-гидрокси-5-метилгексан-3-она I и 4-гидрокси-3-изопропилбутан-2-она II:



Соотношение продуктов альдольной конденсации по метильной и метиленовой группам метилизобутилкетона, установленные на основании спектров ПМР, равно 1:1, что свидетельствует об отсутствии регионаправленности образования карбаниона при атаке основанием. Согласно литературным данным, альдольная конденсация в условиях щелочного катализа протекает преимущественно по метиленовой компоненте несимметричного метилалкилкетона [2]. Полученный в данном эксперименте результат свидетельствует о затрудненности атаки метиленовой группы, что связано, вероятно, со стерическими факторами в субстрате. Синтезированные кетолы не удалось разделить путем ректификации в вакууме, т.к. использование дефлегматоров до 40 см не позволяет разделить соединения I и II, а использование более высоких ректификационных колонн вызывает необходимость длительного нагрева, сопровождающегося дегидратацией кетолов с образованием летучих веществ, что автоматически снижает вакуум системы, при этом увеличение вязкости системы указывает на протекание межмолекулярной дегидратации с образованием олигомерных продуктов.

Строение полученных кетоспиртов I и II установлено с помощью данных ИК- и ПМР- спектроскопии. В ИК- спектрах кетоспиртов I и II имеется интенсивная полоса валентных колебаний группы C=O при 1705 см⁻¹, а также полоса валентных колебаний гидроксильной группы при 3450 см⁻¹, включенной в водородную связь. В спектрах ПМР указанных соединений имеется дублетный сигнал протонов метильных групп с КССВ 6,5 Гц в области 0,8 м.д., а также синглетный сигнал протонов ацетильной группы при 2,2 м.д. Сравнение относительных интенсивностей сигналов этих групп указывает на наличие в реакционной смеси двух кетоспиртов I и II в соотношении, близком 1:1. Триплетные сигналы при 2,63 и 3,82 м.д. с КССВ 5,6 Гц соответствуют протонам двух метиленовых групп в кетоспирте I. На эти сигналы накладываются сигналы протонов метиленовой и α- и β-метинных протонов кетоспирта II.

Дегидратация кетолов I и II осуществляется при нагревании в условиях кислотного катализа и благодаря различию температур кипения ненасыщенных кетонов III и IV их удается выделить в виде двух фракций с выходами 40 и 25%.

Более низкий выход кетона IV обусловлен, по-видимому, потерями, связанными с его полимеризацией при температуре выше 100°C , в то время как до 100°C низкая вязкость реакционной смеси свидетельствовала об отсутствии заметной полимеризации.

Строение 5-метил-1-гексен-3-она III и 3-изопропил-3-бутен-2-она IV доказано с помощью данных ИК- и ПМР- спектроскопии.

В ИК-спектре непредельного кетона IV наблюдается характеристическое поглощение сопряженной системы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей при 1680 см^{-1} и 1620 см^{-1} . Отсутствие поглощения в области $3400 - 3600\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об отсутствии гидроксильной группы. В спектре ПМР соединения IV имеется связанная система сигналов протонов изопропильной группы в виде дублета и септета при 1,1 м.д. и 2,86 м.д. с КССВ 6,8 Гц, синглетный сигнал ацетильной группы при 2,33 м.д., а также характерные сигналы гемметиленовых протонов в области 5,73-5,99 м.д. с КССВ 1 Гц. В спектре ПМР соединения III сигналы протонов винильной группы проявляются в виде АВС-спиновой системы в области 5,8-6,2 м.д.

Эпоксицирование ненасыщенных кетонов III и IV осуществляли щелочной перекисью водорода в гетерогенной системе при температуре $15-17^{\circ}\text{C}$ с добавлением сульфата магния в качестве эмульгатора. Об окончании реакции судили по исчезновению специфического запаха ненасыщенных кетонов в окисляемой смеси, при этом время реакции составляло 2-3 ч.

Установлено, что щелочное эпоксицирование 5-метил-1-гексен-3-она III приводит к образованию 5-метил-1,2-эпоксигексан-3-она V с выходом 42%.

При окислении 3-изопропил-3-бутен-2-она IV не удалось выделить продуктов, содержащих оксирановый цикл.

Увеличение времени и температуры реакции приводило к исчезновению исходного енона вследствие его более глубокого окисления по Байеру-Виллигеру до соответствующих карбоновых кислот, натриевые соли которых оставались в водной фазе при экстрагировании.

Строение соединения V доказано с помощью данных ИК- и ПМР-спектроскопии, а также данных элементного анализа.

В ИК-спектре эпоксикетона V присутствует характеристическое поглощение оксиранового цикла при 1240 см^{-1} , отвечающее симметричным валентным колебаниям оксиранового кольца, $880, 940\text{ см}^{-1}$ - асимметричным валентным колебаниям кольца, интенсивное поглощение в области 1708 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы. Ис-

чезновение полос поглощения в области 1680 и 1600 см^{-1} свидетельствует о вступлении в реакцию сопряженной еноновой системы. Спектр ПМР эпоксикетона V содержит характерную ABC-спиновую систему протонов оксиранового цикла. Сигнал α -H-атома проявляется в виде квадруплета в области 3,40 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия $J_{(\text{транс})}$ 2,9 Гц и $J_{(\text{цис})}$ 4,5 Гц. Геминальные протоны оксиранового кольца проявляются в виде триплета и квадруплета с константами спин-спинового взаимодействия $J_{(\text{гем})}$ 6,0 Гц и $J_{(\text{транс})}$ 2,9 Гц и $J_{(\text{цис})}$ 4,5 Гц. Сигналы протонов метильных групп наблюдаются в области 0,95 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 6,0 Гц, а мультиплетный сигнал α -метиленовых и ν -метинного протонов расположен в области 2,1-2,4 м.д.

Полученные данные согласуются с геометрическими параметрами метилизобутилкетона, продуктов конденсации его с формальдегидом по α -метиленовой и метильной группам, α,β -ненасыщенных кетонов, полученных при дегидратации последних, а также результатами эпоксидирования синтезированных енонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I-V.

Конденсация параформальдегида с метилизобутилкетонем. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 625 мл (5 моль) метилизобутилкетона, охлаждают водой до 10-15 $^{\circ}\text{C}$, приливают 15%-ый спиртовый раствор едкого калия до pH=10-11 и 50 мл спирта. Затем вносят постепенно порциями 30 г (1 моль) параформа (следующую порцию добавляют после растворения предыдущей), перемешивают после растворения параформа 30 минут, раствор нейтрализуют уксусной кислотой, отгоняют при пониженном давлении избыточный метилизобутилкетон и спирт. Затем при более низком давлении перегоняют кетоспирты. Суммарный выход β -кетолов 1-гидрокси-5-метилгексан-3-она I и 4-гидрокси-3-изопропилбутан-2-она II составляет 40%. Т.кип. 100-110 $^{\circ}\text{C}$ при 10 мм, n_D^{20} = 1,4380.

Дегидратация кетоспиртов I и II. Смесь 100 г кетоспиртов I и II, 0,5 г гидрохинона, 5 мл 85%-ой фосфорной кислоты перегоняют из колбы с дефлегматором в вытяжном шкафу, отделяют верхний слой, сушат сульфатом натрия. При температуре 89-92 $^{\circ}\text{C}$ перегоняется 5-метил-1-гексен-3-он III с примесью 3-изопропил-3-бутен-2-она IV (n_D^{20} = 1,4250). При температуре 121-126 $^{\circ}\text{C}$ перегоняется IV (n_D^{20} = 1,4250). Выход первой фракции 40%, второй 25%.

Эпоксидирование непредельных кетонов III и IV. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и капельной во-

ронкой, помещают раствор 5 г едкого натра в 100 мл воды. Охлаждают до 10 °С (лед). Затем добавляют раствор 2,5 г сернокислого магния в 20 мл воды. Вносят 130 г непредельного кетона и добавляют по каплям при 15-17 °С в течение 30 мин 150 г 28-30% перекиси водорода. Через 2-3 ч (по исчезновении резкого запаха непредельного кетона) раствор насыщают поваренной солью, экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки сушат поташом (если сушат сульфатом натрия, то эфирный экстракт предварительно обрабатывают двуокисью марганца, иначе возможен взрыв!), отфильтровывают осушитель, отгоняют эфир и остаток перегоняют при пониженном давлении с елочным дефлегматором. Т.кип. 88-94 °С при 10 мм, $n_D^{20} = 1,4276$. Выход 5-метил-1,2-эпоксигексан-3-она V 42%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звонок А.М. Синтез N-,O-гетероциклоалканонов внутримолекулярной циклизацией функционально замещенных эпоксикетонов/ Дис. на соиск. уч. степ. д.х.н. - 1990.
2. Органикум. Т.1 - М. : Мир, 1979.

УДК 573.6.086.83;663.1

В.Н. Леонтьев, доцент;
Т.И. Сокольчик, аспирант;
Н.Л. Наскевич, студентка

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

The reduction of methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone by two baker's yeast strains under aerobic and anaerobic conditions was investigated. The different mediums in the presence and in the absence of co-substrate in them were used. The continuous process of methyl ethyl ketone reduction by immobilized on synthetic fibre yeast cells under anaerobic conditions was carried out.

Оптически активные соединения, в частности спирты, зачастую обладают биологической активностью. Исходными соединениями для их синтеза служат соединения с прохиральным атомом углерода - кетоны. Известно, что химические методы восстановления карбонильной группы, в особенности, если это полифункциональный кетон, либо затруднительны, либо не обеспечивают достаточной стереоселективности процесса [1]. Биологические методы более стереоселективны. Из литературы известно, что карбонильную группу способны восстанавливать ферментные системы дрожжей, бактерий и грибов [2,3,4]. Причем восстановление кетонов с высокой стереоселективностью осуществляют дрожжи *Saccharomyces*