

ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

Андреева Виктория Алексеевна

аспирант

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Оренбургская область

Муковоз Петр Петрович

канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник

ФГБУН «Институт клеточного и внутриклеточного симбиоза УрО РАН»

г. Оренбург, Оренбургская область

Козьминых Владислав Олегович

д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный

гуманитарно-педагогический университет»

г. Пермь, Пермский край

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАТРИЕВЫХ ЕНОЛЯТОВ ЭФИРОВ 3, 4, 6-ТРИОКСОАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ

Аннотация: конденсацией диметилноксала с метилацетатом и алкилметилкетонами в присутствии метилата натрия в среде тетрагидрофурана получены динариевые еноляты метиловых эфиров 3, 4, 6-триоксоалкановых кислот. Авторами обсуждается строение синтезированных соединений на основании ИК, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: натриевые еноляты эфиров 3, 4, 6-триоксоалкановых кислот, диметилноксалат, метилацетат, алкилметилкетоны.

Строение легко доступных биологически активных оксоенолятов щелочных металлов на основе производных 2, 4-диоксокарбоновых кислот достаточно подробно изучено [1, 2]. Синтез, строение и свойства натриевых производных 3, 4, 6-триоксоалкановых кислот до настоящего времени оставались не известными.

С целью исследования строения и химических свойств натриевых енолятов эфиров 3, 4, 6-триоксоалкановых кислот нами была проведена двухстадийная конденсация метилацетата с диметилноксалатом и различными алкилметилкетонами в присутствии метилата натрия в среде тетрагидрофурана. В результате реакции с выходами, близкими к количественным, нами впервые получены динарий-1-метокси-1, 6-диоксо-2, 4-алкадиен-3, 4-диоляты (*1 а-в*, схема 1).

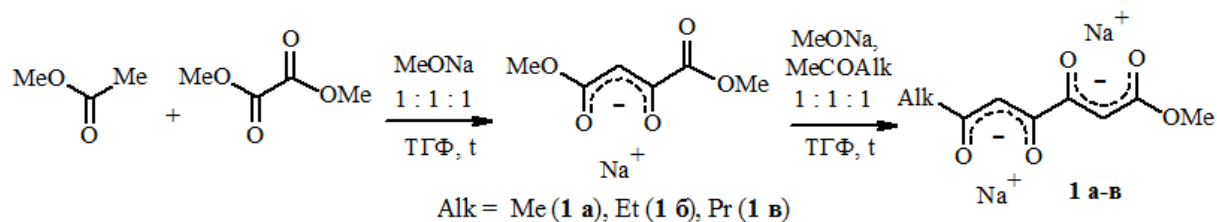


Схема 1

Соединения (*1 а-в*) представляют собой аморфные вещества желтого цвета, хорошо растворимые в воде, ограничено растворимые в ДМСО и практически не растворимые в других органических растворителях. Строение динарий-енолятов (*1*) установлено на основании данных ИК, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии.

По данным ИК спектров натриевые еноляты (*1*) в твердом состоянии существуют в форме (2Е, 4Е)-изомера *1 А*, что подтверждается данными ИК спектров (схема 2).

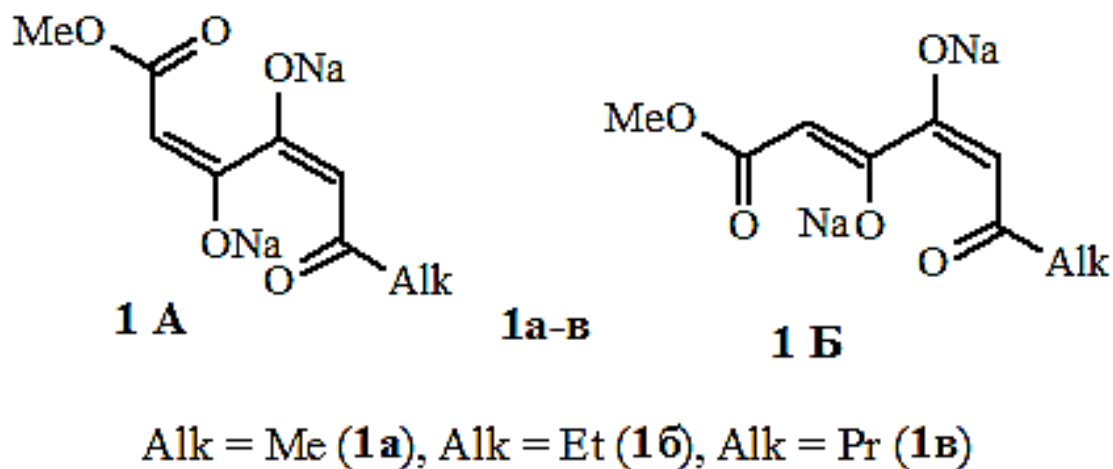


Схема 2

Так, в ИК спектрах соединений (1) присутствуют полосы поглощения карбонильных групп $C^1=O$ 1650–1652 cm^{-1} и $C^6=O$ 1595–1610 cm^{-1} , а также полосы поглощения кратных связей $C^{2(4)}=C^{3(5)}$ 1525–1631 cm^{-1} . Сравнительно низкая частота карбонильного поглощения соединений (1) свидетельствует о сопряжении $C^{1,6}=O$ групп с кратными связями и хорошо согласуется со спектральными данными структурно близких динатрий-1, 6-диалкил-1, 6-диоксо-2, 4-гексадиен-3, 4-диолятов ($C^{1,6}=O$ 1599–1607 cm^{-1} и $C^{2(4)}=C^{3(5)}$ 1501–1515 cm^{-1}) [2].

В растворе ДМСО еноляты (1) представлены двумя геометрическими изомерами: (2E, 4E)-изомером 1 А (67–95%) и (2Z, 4E)-изомером 1 Б (5–33%), что подтверждается данными спектров ЯМР 1H .

В спектрах ЯМР 1H соединений (1), записанных в растворе ДМСО- d_6 , кроме стандартных сигналов протоносодержащих групп ацильных и сложноэфирных звеньев присутствует синглет (2E)-протона δ 4.88–4.93 м. д. изомера 1 А, а также синглет (2Z)-протона δ 5.27–5.33 м. д. изомера 1 Б. Сигналы (4E)-протонов обоих изомеров 1 А, 1 Б прописаны в спектрах синглетом δ 5.39–5.66 м. д.

В масс-спектрах (ESI) соединений (1 а–в) присутствуют характеристические сигналы протонированных молекулярных ионов, которые подтверждают их строение. Соединение (1 а), найдено: m/z 231.0242 $[M+H]^+$, $C_8H_8Na_2O_5$, вычислено: m/z 231.0240. Соединение (1 б), найдено: m/z 245.0399 $[M+H]^+$, $C_9H_{10}Na_2O_5$, вычислено: m/z 245.0396. Соединение (1 в), найдено: m/z 259.0550 $[M+H]^+$, $C_{10}H_{12}Na_2O_5$, вычислено: m/z 259.0553.

Список литературы

1. Козьминых В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (обзор, часть 1) / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых, И.Н. Ноздрин // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2007. – №1. – С. 124.
2. Козьминых В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений (обзор, часть 3) / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2007. – №5. – С. 138.