

УДК 547.288.4

Н.Г.Малюта, Н.М.Ким, А.В.Суховерская

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИМОВ НА ОСНОВЕ 3,5 - ДИЗАМЕЩЕННЫХ - 4 – ИЗОКСАЗОЛОНОВ

Оксими ранее были предложены как аналитические реагенты для выделения никеля, палладия и платины. Методы выделения металлов оксимами развиваются по пути синтеза новых оксимов. Особый интерес могут представлять оксимы на основе гетероциклических соединений, обладающих разнообразной биологической активностью [1,2].

Оксимсодержащие лиганды являются удобными объектами для получения комплексных соединений металлов. В зависимости от строения исходного оксимсодержащего лиганда могут образоваться моно- и полиядерные комплексы [3].

Проводя аналогию между физико-химическими свойствами оксимов на основе кетонов жирного и ароматического рядов, полагая, что оксимная группа кетоксимов на основе 3,5-дизамещенных-4-изоксазолинов также проявляет двойственный кислотно – основной характер, мы изучили некоторые физико – химические свойства 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов:

оптические свойства (ИК спектры), растворимость в водном растворе этанола, способность к сольватации молекулами спирта и молярную электрическую проводимость.

В качестве исходных соеди-

нений для получения оксимов использовали 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон (I) и 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон (II) (рис.1).

Изучение физико – химических свойств 3-фенил-5,5-диметил-4 – гидроксиимино – 2-изоксазолина – (III) и 3-фенил-5,5-пентаметилен-4 – гидроксиимино-2 – изоксазолина – (IV) было предопределено сложной структурой полос поглощения OH группы ($3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$) в ИК спектрах (рис.2) и различной способностью оксимов образовывать комплексные соединения с металлами.

Исследование структуры оксимов ацетона, циклогексанона, циклододеканона методом ИК спектроскопии свидетельствует о их самоассоциации в димеры и тримеры. Данные, полученные на основании изучения ИК спектров оксимов, показывают, что наличие максимумов присущее водород-связанным оксимам, не зависит от прочности и строения ассоциата и никак не связано со стехиометрией самоассоциации [4].

Наблюдаемая сложная структура полосы OH группы в ИК спектрах оксимов, вероятнее всего, объясняется Ферми – резонансными возмущениями $\nu(\text{OH}...)$ при образовании водородной связи, что согласуется с данными рентгеноструктурного

анализа и хорошо известными Ферми – резонансными возмущениями в родственных системах [4].

Молярную электрическую проводимость 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов в водном растворе этанола рассчитывали по экспериментально измеренному сопротивлению на измерителе L,C,R универсальном Е7 – 11. Результаты показывают, что изучаемые вещества являются слабыми электролитами, проводимость которых обеспечивается ионами водорода, которые отщепляются от OH группы оксимов. Согласно литературным данным [5], слабокислый характер оксимов предопределяет способность их к самоассоциации и сольватации.

Изучение растворимости оксимов в водном растворе этанола, проводимое с использованием миллиосмометра термоэлектрического МТ – 2, показало, что при введении оксимов в водный раствор этанола моляльность частиц в системе уменьшается по сравнению с моляльностью водного раствора этанола. Это свидетельствует о сольватации оксимов молекулами спирта, оксим (IV) сольвируется в 1,5 раза больше, чем оксим(III). Величина сольватации, как показали исследования, не влияет на способность оксимов к комплексообразованию с солями кобальта и никеля, которая в основном определяется структурой исследуемых соединений.

Экспериментальная часть

1. ИК спектры

ИК спектры сняты на приборе Bruker Vector – 22 в таблетках с KBr. Изоксазолоны и оксимы (III и IV) синтезированы согласно методике [6].

2. Методика определения молярной концентрации

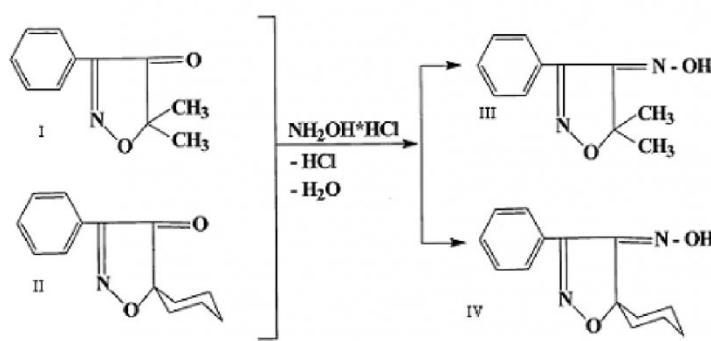


Рис. 1

Определение молярной концентрации растворов оксимов проводили на миллиосмометре термоэлектрическом МТ-2. В основу работы прибора заложен криоскопический метод [7], который позволяет измерять понижение температуры кристаллизации (замерзания) раствора по отношению к чистому растворителю. Концентрация раствора при нормальном давлении связана с понижением температуры замерзания соотношением:

$$\Delta T_3 = K \cdot m,$$

где ΔT_3 - понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя,

m - молярная концентрация раствора, моль/1000;

$m = g_2 \cdot 1000 / M_2 \cdot g_1$,
где M_2 - молекулярная масса растворенного вещества;

g_1, g_2 - масса растворителя и растворенного вещества;

K - криоскопическая постоянная, равная понижению температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000г растворителя.

$$\Delta T_3 = K \cdot g_2 \cdot 1000 / M_2 \cdot g_1.$$

В миллиосмометре осуществляется автоматический расчет температуры замерзания раствора на молярность раствора, результаты измерения молярности выводятся на цифровое табло.

2.1 Расчет молярной концентрации оксимов в 10% спиртовом растворе

Индекс(1) - оксим(III), индекс(2) - оксим(IV)

Для растворения оксимов использовали 10об. % раствор этанола в воде.

Количество молей оксимов

$$n_{(1)} = g_{2(1)} / M_{2(1)},$$

где $g_{2(1)}$ - масса оксима (1), г;

$M_{2(1)}$ - молекулярная масса оксима (1), г;

$n_{(1)} = 0,0047 / 204 = 0,000023$ моль;

$$n_{(2)} = g_{2(2)} / M_{2(2)},$$

где $g_{2(2)}$ - масса оксима 2, г;

$M_{2(2)}$ - молекулярная масса оксима 2, г;

$$n_{(2)} = 0,0063 / 244 =$$

= 0,000026 моль;

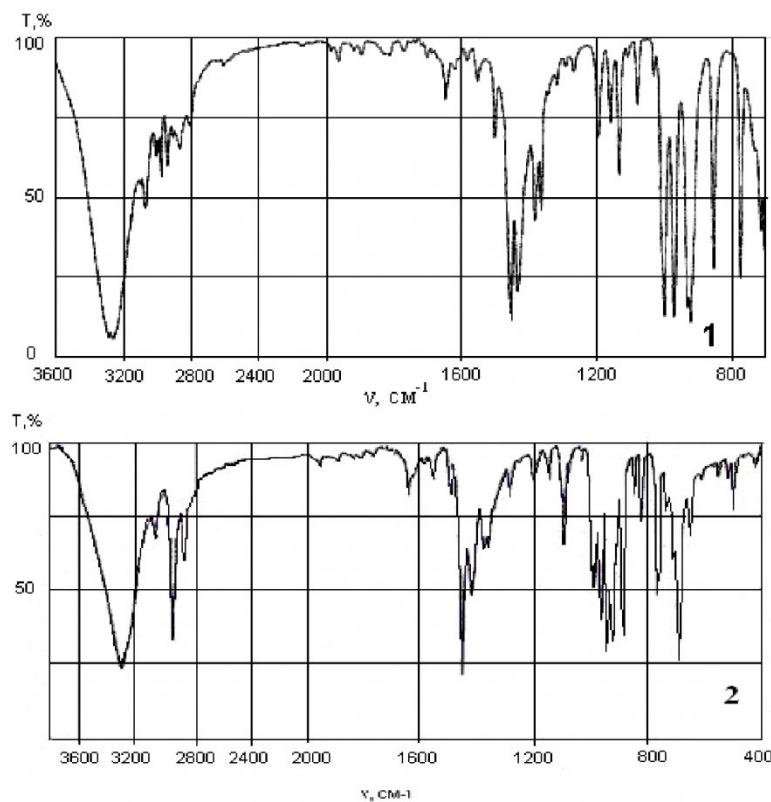


Рис. 2. ИК спектры: 1 – оксима 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона, 2 – оксима 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона.

Молярная концентрации оксимов в спиртовом растворе

$$m_{(1)} = n_{(1)} \cdot 1000 / g_{1(1)},$$

где $g_{1(1)}$ – масса спиртового раствора, взятого для 1-го оксима, г;

$$m_{(1)} = 0,000023 \cdot 1000 / 11,3 = \\ = 0,0020 \text{ моль/кг};$$

$$m_{(2)} = n_{(2)} \cdot 1000 / g_{1(2)},$$

где $g_{1(2)}$ – масса спиртового раствора, взятого для 2-го оксима, г

$$m_{(2)} = 0,000026 \cdot 1000 / 11,3 = \\ = 0,0023 \text{ моль/кг}$$

2.2 Расчет молярной концентрации этанола в спиртовом растворе

$$m_{c(1)} = m_{3c(1)} - m_{(1)},$$

где $m_{3c(1)}$ - измеренная экспериментально молярная концентрация спиртового раствора с 1-м оксимом, моль/кг;

$$m_{c(1)} = 1,815 - 0,002 = \\ = 1,813 \text{ моль/кг};$$

$$m_{c(2)} = m_{3c(2)} - m_{(2)},$$

где $m_{3c(2)}$ – измеренная экспериментально молярная концентрация спиртового раствора со 2-м оксимом, моль/кг;

$$m_{c(2)} = 1,784 - 0,0023 = \\ = 1,782 \text{ моль/кг}$$

2.3 Расчет уменьшения молярной концентрации этанола в спиртовом растворе после добавления оксимов

Измеренная молярная концентрация частиц в спиртовом растворе без добавления оксимов оказалась больше молярной концентрации в этом же растворе после их добавления.

$$\Delta m_{(1)} = m_{3c(1)} - m_{c(1)},$$

где $m_{3c(1)}$ – измеренная экспериментально молярная концентрация 1-го спиртового раствора, моль/кг

$$\Delta m_{(1)} = 1,982 - 1,813 = 0,169 \text{ моль/кг}$$

$$\Delta m_{(2)} = m_{3c(2)} - m_{c(2)},$$

где $m_{3c(2)}$ – измеренная экспериментально концентрация 2-го спиртового раствора, моль/кг

$$\Delta m_{(2)} = 2,082 - 1,782 = \\ = 0,3 \text{ моль/кг}$$

Число молекул спирта, связанных с (1) оксимом, $= \Delta m_{(1)} / m_{(1)} = 0,169 / 0,002 = 84,5$ молекул.

Число молекул спирта, связанных с (2) оксимом, $= \Delta m_{(2)} / m_{(2)} = 0,3 / 0,0023 = 130,4$ молекул.

Таким образом, одна моле-

кула оксима (III), индекс(1) сольватируется примерно 85 молекулами этилового спирта, а одна молекула оксима (IV), индекс(2) сольватируется примерно 130 молекулами этилового спирта.

3. Методика определения электрической проводимости

Электрическое сопротивление R (Ом) растворов исследуемых оксимов в этиловом спирте экспериментально определяли на измерителе L,C,R универсальном Е 7-11 в стеклянной ячейке с платиновыми электродами. Выбор растворителя обусловлен хорошей растворимостью в нем исследуемых соединений

Удельная электрическая проводимость спиртовых растворов оксимов [7]:

$$\alpha = k / R,$$

где k – постоянная сосуда, см⁻¹.

Постоянную сосуда определяли экспериментально, для чего измеряли сопротивление стандартного водного раствора хлорида калия 0,02 н и определяли по таблице удельную электрическую проводимость этого раствора при температуре опыта:

$$k = \alpha_{KCl} R_{KCl},$$

Молярная электрическая проводимость

$$\lambda = \alpha / C,$$

где C – молярная концентрация исследуемого вещества в рас-

творе, моль/м³.

3.1 Расчет удельной электрической проводимости оксимов

3.1.1 Расчет постоянной ячейки $T = 298K$,

$$\alpha_{KCl} = 0,2765 \text{ См} / \text{м},$$

$$R_{KCl} = 13,6 \text{ Ом}$$

$$k = 0,2765 \cdot 13,6 = 3,76 \text{ м}^{-1}$$

3.1.2 Расчет удельной электрической проводимости оксимов по экспериментальным данным

R_{cn} - сопротивление спиртового раствора, $R_{cn} = 125000$ Ом

$R_{cn(1)}$ – сопротивление спиртового раствора с 1-м оксимом, $R_{cn(1)} = 97000$ Ом

$R_{cn(2)}$ – сопротивление спиртового раствора со 2-м оксимом, $R_{cn(2)} = 98000$ Ом

α_{cn} – удельная электрическая проводимость спиртового раствора без оксимов, См/м

$$\alpha_{cn} = 3,76 / 125000 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$$

$\alpha_{cn(1)}$ – удельная электрическая проводимость спиртового раствора с 1-м оксимом, См/м

$$\alpha_{cn(1)} = 3,76 / 97000 = 3,876 \cdot 10^{-5} \text{ См/м};$$

α_1 – удельная электрическая проводимость 1-го оксима, См/м

$$\alpha_1 = \alpha_{cn(1)} - \alpha_{cn};$$

$$\alpha_1 = 3,876 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5} = 8,76 \cdot 10^{-6} \text{ См/м};$$

$\alpha_{cn(2)}$ – удельная электрическая проводимость спиртового раствора со 2-м оксимом, См/м

$$\alpha_{cn(2)} = 3,76 / 98000 = 3,837 \cdot 10^{-5} \text{ См/м}$$

α_2 – удельная электрическая проводимость 2-го оксима, См/м

$$\alpha_2 = \alpha_{cn(2)} - \alpha_{cn};$$

$$\alpha_2 = 3,837 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5} = 8,37 \cdot 10^{-6} \text{ См/м}$$

3.2 Расчет молярной электрической проводимости оксимов

3.2.1 Молярная концентрация спиртовых растворов оксимов

$$C = n / V,$$

где n – количество молей оксида в спиртовом растворе, моль;

$$V – объем спирта, дм³;$$

$$n = g_2 / M,$$

где g_2 – масса оксида, г; M – молекулярная масса оксида, г/моль.

Число молей 1 оксида: $n_1 = 0,1669/204 = 0,0008181$ моль.

Число молей 2 оксида:

$$n_2 = 0,2930/244 = 0,0012008 \text{ моль};$$

$$C_1 = 0,0008181 / 0,06 = 0,0137 \text{ моль/дм}^3 = 13,7 \text{ моль/м}^3$$

$$C_2 = 0,0012008 / 0,06 = 0,02 \text{ моль/дм}^3 = 20 \text{ моль/м}^3$$

3.2.2 Молярная электрическая проводимость оксида (III), индекс 1 и оксида (IV), индекс 2:

$$\lambda_1 = 8,73 \cdot 10^{-6} / 13,7 = 6,39 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda_2 = 8,37 \cdot 10^{-6} / 20 = 4,18 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

Данные о молярной электрической проводимости показывают, что оксины являются слабыми электролитами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ch. Camoutsis, S.J. Nikolopoulos, J. Heterocycl chem. 1998, 35, 731
- Баренбойм Г.М. Биологически активные вещества / Баренбойм Г.М., Маленков А.Г. –М.: Наука, 1986. 363 с.
- Пешкова В.М. Оксими / В.М. Пешкова, В.М. Савостина, У.К. Иванова. – М.: Наука, 1977. 240 с.
- Курчи Г.А., Зимина Л.М. Самоассоциация оксимов и структура полосы $v(OH\ldots)$ в ИК спектрах // ЖСХ. 1988, т. 29, №4. с.70-74
- Потехина А.А., Александрова Т.В. и др. Синтез α -гидразинооксимов // Ж. Ор.Х. 1990, т. 26, №3. с 537-544
- Суховерская А.В., Малюта Н.Г., Чурилова Н.Н., Дымова О.В. Синтез комплексных соединений никеля (II) с оксимиами 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов// Вестн. КузГТУ, 2004, №6/2, с 49-50
- Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999, 528с.

□ Авторы статьи:

Малюта

Надежда Григорьевна
– канд.хим.наук, доц. каф. технологии основного органического синтеза

Ким

Нина Михайловна
– канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки пластмасс

Суховерская

Алена Владимировна
– аспирант каф. технологии основного органического синтеза