УДК 547.288.4

Н. Г. Малюта, А. В. Суховерская

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ОКСИМОВ 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-4-ИЗОКСАЗОЛОНОВ

Оксимы используются в аналитической химии как реагенты для определения микроконцентраций многих элементов. Самостоятельно оксимы могут представлять интерес как соединения с потенциальной биологической активностью. С точки зрения биологической активности интересны оксимы, полученные на основе гетероциклических соединений, к которым относятся изоксазолы, изоксазолины и их производные, биологическая активность которых известна [1, 2].

В продолжение исследований свойств 3,5-дизамещенных-4-нитроизоксазолинов, а также с целью получения оксимов для целенаправленного синтеза биологически активных координационных соединений нами изучены реакции окисления дизамещенных 4-нитроизоксазолинов и синтез оксимов на основе полученных 3,5-дизамещенных изоксазолонов.

Оксимы 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов синтезировали по методике [3].

Исходные изоксазолины получали конденсацией оксима α-нитроацетофенона с карбонилсодержащими соединениями в присутствии диэтилентриамина, как катализатора.

3-Фенил-5,5-диметил-4-нитроизоксазолин (**1**) и 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-нитроизоксазолин (**2**) при нагревании до 100 °С с пероксидом водорода в концентрированной уксусной кислоте в течение 30 ч превращаются в 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон (**3**) и 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон (**4**) с выходом 46 и 30 % соответственно [4].

Нами установлено, что увеличение времени реакции до ~ 40 ч приводит к увеличению выхода кетонов **3** и **4** до 64 % и 54 % (табл. 1) соответственно и значительному упрощению методики выделения продуктов – после отгонки растворителя остаток легко кристаллизуется при стоянии на воздухе. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не приводит к увеличению выхода кетонов. Изменение условий реакции приводит к заметному повышению выхода и упрощает методику синтеза 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов.

Синтез ранее неописанных оксимов (оксим 3-фенил-5,5-диметил-4- изоксазолона (**5**) и оксим 3-фенил-5,5-пентаметилен-4- изоксазолона (**6**)) осуществляли из 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов (**3, 4**) при нагревании с солянокислым гидроксиламином в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида калия (схема 1, табл. 2).

Реакция оксимирования кетонов на основе 3,5-дизамещенных-4-нитроизоксазолинов – это реакции присоединения-отщепления, протекающая по общей схеме 2 [5]:

В случае такого сильного нуклеофила как NH_2OH не требуется присутствия кислоты для его

Таблица 1. Условия проведения реакции окисления 3,5-дизамещенных-4-нитроизоксазолинов и выход продуктов

Исходное соединение, моль	Уксусная кислота, мл	H_2O_2, мл	Продолжительность реакции, ч.	Выход, %
1 (0.01)	20	3	30	46
2 (0.01)	20	3	30	30
1 (0.03)	55	9	35	64
2 (0.03)	55	9	40	54
1 (0.03)	55	9	45	57
2 (0.03)	55	9	50	49

Таблица 2. Условия проведения реакции оксимирования 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов и выход продуктов (продолжительность реакции 6 ч.)

Исходное соединение, моль	$NH_2OH \cdot HCl$, моль	KOH, моль	Выход, %,масс .(после перекристаллизации из этанола)
3, 0.01	0.02	0.04	49
4, 0.01	0.02	0.04	53.3
3, 0.01	0.02	0.02	42
4, 0.01	0.02	0.02	50
3, 0.01	0.01	0.01	30
4, 0.01	0.01	0.01	30

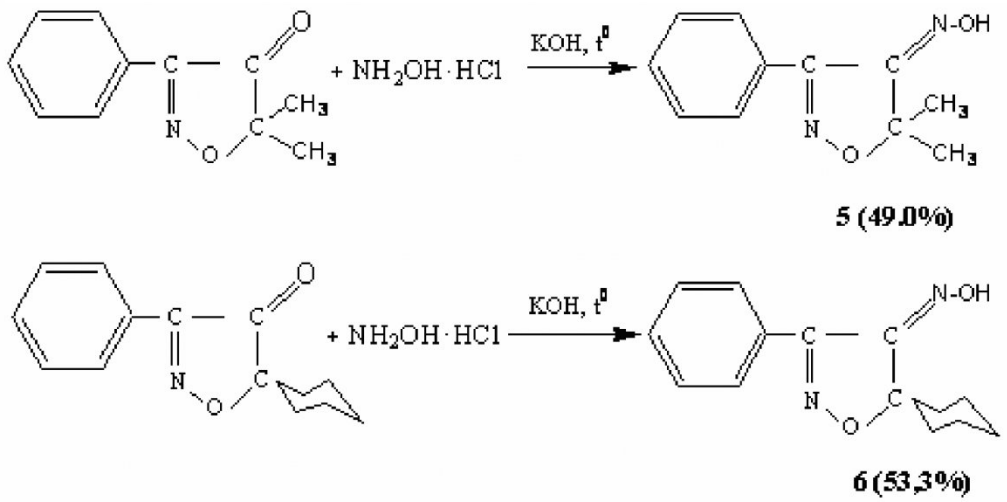

Схема 1. Синтез оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов

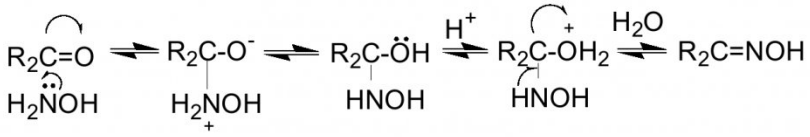

Схема 2

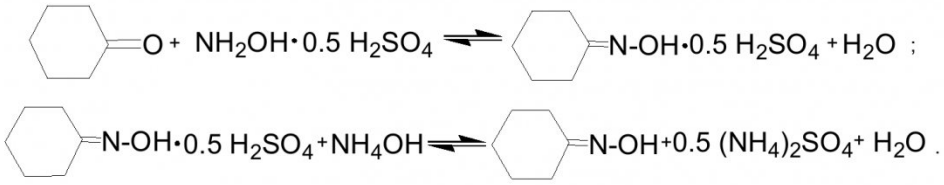

Схема 3

первоначального присоединения к C=O.

В зависимости от pH раствора стадией, лимитирующей скорость реакции, может настать либо первоначальная стадия присоединении, либо стадия дегидратации. В нейтральной и щелочной средах такой стадией обычно является дегидратация. В каждом отдельном случае реакцию следует проводить при оптимальном pH, которое зависит от природы карбонильного соединения [5].

Так циклогексаноноксим получают по реакции, открытой Майером в 1882 году, между циклическим кетоном и гидроксиламином. Оксимирование циклогексанона – двухступенчатый обратимый процесс, осуществляемый в кислой среде через образование сернокислого циклогексаноноксима с последующим смещением равновесия за счет изменения pH реакции в сторону образования оксима циклогексанона[6] (схема 3):

Добиться достаточно полного превращения циклогексанона в оксим в технологии удается при проведении процесса оксимирования по противоточной схеме в две технологические ступени. Поэтому, исходя из результатов исследований приведенных в табл. 2, можно заключить, что для получения оксимов **5** и **6** оптимальными условиями, приводящими к наибольшему выходу конечного продукта, является соотношение исходного кетона, солянокислого гидроксиламина, гидроксида калия 1: 2: 4 соответственно. Снижение избытков солянокислого гидроксиламина и гидроксида калия приводит к уменьшению выхода оксимов.

По-видимому, при относительно низких pH равновесие на стадии присоединения гидроксиламина по карбонильной группе недостаточно смещено вправо. Это может быть связано со значительными пространственными препятствиями при нахождении карбонильной группы в изоксазолиновом цикле.

Таким образом, разработан способ синтеза 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов и метод синтеза оксимов на их основе. Показана специфика оксимирования изоксазолонов, обусловленная структурой субстратов. Найдены оптимальные условия синтеза, приводящие к наибольшему выходу оксимов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абем, Э.* Фурановые и тиофеновые оксимы: синтез, реакции и биологическая активность / Э. Абем, Э. Лукевиц // Химия гетероцикл. соед., 2001. – № 2. – С. 156-186.

2. *Пешкова, В. М. Оксимы /* В. М. Пешкова, В. М. Савостина, Е. К. Иванова. – М. : Наука, 1977. 240 с.

3. *Суховерская, А. В.* Синтез и кристаллическая структура 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов / А. В. Суховерская, Т. Г. Черкасова, Н. Г. Малюта, Н. Н. Чурилова // Журнал естественных и технических наук, 2005. – № 12. – С. 48-53.

4. *Хисамутдинов, Г. Х.* О взаимодействии 4-нитроизоксазолинов с перекисью водороада в уксусной кислоте / Г. Х. Хисамутдинов, Л. А. Демина, Г. Е. Черкасова, В. Г. Клименко // Журн. орг. химии, 1979. – Т. 15. – № 11. – С. 2436-2437.

5. *Сайкс, П.* Механизмы реакций в органической химии / под ред. В. Ф. Травеля. – М. : Химия, 1991. – 448 с.

6. Производство капролактама / Под ред. В. И. Овчинникова, В. Р. Ручинского. – М. : Химия, 1977. – 264 с.

Авторы статьи:

Малюта Надежда Григорьевна - канд. хим. наук., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ тел. (384-2) 580-576 e-mail: datex@mail.kuzbass.net

Суховерская Алена Владимировна - аспирант каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ тел. 8(3842) 58-05-76

УДК 54-386:[546.732.733]:547.435

Ю. А. Михайленко, Т. Г. Черкасова

ВНУТРИКОМПЛЕКСНОЕ СОЕДИНЕНИЕ КОБАЛЬТА(III) С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Моноэтаноламин (МЭА, HEtm) – бидентатный лиганд, образующий с кобальтом(III) внутрикомплексное соединение состава $CoEtm_3 \cdot 3H_2O$, которое существует в виде fac- и mer-изомеров. Большинство работ посвященных исследованию внутрикомплексных соединений кобальтом(III) проводилось в неводных средах [1, 2].

Цель нашего исследования состояла в получении внутрикомплексного соединения кобальтом (III) с МЭА из водного раствора.

Полученное соединение исследовано методами химического, РФА и ИК-спектроскопического анализов.

Экспериментальная часть

Для получения соединения использовали хлорид кобальта(III) $COCL_2 \cdot 6H_2O$ марки "Х. Ч." и моноэтаноламин марки "Х.Ч.".

Навеску 1,1896 г (0,005 моль) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в 10 мл дистиллированной воды. К раствору добавляли КОН в количестве обеспечивающем мольное соотношение хлорида кобальта(II) и щелочи 1:2. К полученном раствору добавляли 4,8896 г МЭА (0,08 моль). Полученный раствор оставляли на кристаллизацию. Выпавший через несколько дней осадок растворяли в спирте. При этом в осадке оставался хлорид калия, который отфильтровывали от маточного раствора. Через несколько дней из маточного раствора наблюдали выпадение лиловых игольчатых кристаллов. Кристаллы отделяли от раствора и высушивали в эксикаторе над хлоридом кальция.

Синтезированный продукт анализировали на содержание кобальта(III). Кобальт(III) определяли гравиметрическим методом в виде Co_3O_4 [3]. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α-излучении. Инфракрасные спектры образца регистрировались на ИК спектрометре с Фурье преобразованием FTIR ''Tensor 27'' фирмы Bruker в интервале частот 4000-400 $см^{-1}$ с прессованием образца в таблетку с KBr.

Обсуждение результатов

По результатам химического анализа состав комплекса соответствует формуле:

$C_6H_{24}CoN_3O_6$:

	Co^{3+}
Найдено, мас. %:	20,08
Для $C_6H_{24}CoN_3O_6$ вычислено, мас. %:	19,65

Основные частоты полос поглощения ИК-спектров комплекса кобальта(III) с МЭА приведены.в таблице.

Полосы, наблюдаемые в области 3350-3620 $см^{-1}$, отнесены к валентным колебаниям гидроксильных групп молекул воды и МЭА. Область поглощения ν(CO) при 1040 $см^{-1}$ свидетельствует о координаций лиганда через атом кислорода. В ИК спектре полученного соединения наблюдается смещение данной полосы в длинноволновую область на 10 $см^{-1}$, по отношению к спектру МЭА (рис.). Полосы, наблюдаемые в области 3280-3170 $см^{-1}$, отнесены к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям связей ν(NH). Сложность спектров в этой области не позволила установить участие NH-группы в координации с центральным ионом. В ИК спектре в области ан-