

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-3-101-111

УДК 547.022

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ ОКСИМА  $\alpha$ -НИТРОАЦЕТОФЕНОНА С  
АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ И ТОЛУОЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

**OXIDATIVE COUPLING OF OXIME  $\alpha$ -NITROACETOPHENONE WITH ACETOACETIC ETHER AND TOLUENE UNDER THE ACTION  
OF OXIDANTS**

Малюта Надежда Григорьевна<sup>1</sup>,  
кандидат хим. наук, доцент, e-mail: cav-79@yandex.ru  
Nadezhda G. Maljuta<sup>1</sup>, C. Sc. (Chemistry),  
Чурилова Нина Николаевна<sup>1</sup>, кандидат хим. наук, доцент,  
Nina N. Churilova<sup>1</sup>, C. Sc. (Chemistry),  
Суховерская Алена Владимировна<sup>2</sup>, кандидат хим. наук, доцент,  
Alena V. Sukhoverskaja<sup>2</sup>, C. Sc. (Chemistry),  
Захарова Юлия Викторовна<sup>2</sup>, кандидат мед. наук, доцент,  
Julia V. Zakharova<sup>2</sup>, C. Sc. (Medicine)

<sup>1</sup> Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>1</sup>T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Кемеровский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, 650056, Россия, г. Кемерово, ул. Ворошилова, 22а.

<sup>2</sup>Kemerovo State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation, 22A Voro-shilova street, Kemerovo, 650056, Russian Federation.

**Аннотация:** Среди реакций окислительного кросс-сочетания в меньшей степени исследовано C-O сочетание, поэтому разработка методов окислительного кросс-сочетания – одно из перспективных направлений в современной органической химии. Процесс окислительного C-O сочетания протекает в одну стадию.

**Цель работы:** 1. Изучить окислительное C-O сочетание  $\beta$ -дикарбонильных соединений (на примере ацетоуксусного эфира) с оксимом  $\alpha$ -нитроацетофенона и оксимом  $\alpha$ -нитроацетофенона с алкиларенами (на примере толуола) под действием окислителей.

2. Изучить спектр антибактериальной активности полученных продуктов окислительного C-O сочетания.

**Методы исследования:** ИК спектроскопия, термический анализ и спектр антибактериальной активности полученных продуктов.

**Результаты:** Изучено окислительное C-O сочетание  $\beta$ -дикарбонильных соединений (на примере ацетоуксусного эфира) с оксимом  $\alpha$ -нитроацетофенона под действием окислителей:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$  в уксусной кислоте, а также малоизученное окислительное C-O сочетание оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с алкиларенами (на примере толуола) в присутствии тех же окислителей. Изучен спектр антибактериальной активности полученных продуктов окислительного C-O сочетания.

**Ключевые слова:** оксимы, окислительное кросс-сочетание, ИК спектры, термический анализ, антибактериальная активность.

**Abstract:** *The urgency of the discussed issue:* Among the reactions of the oxidative cross-coupling, C-O coupling is investigated to a lesser extent. Hence, the development of the methods of oxidative cross-coupling is one of the promising areas in modern organic chemistry. The process of oxidative C-O coupling develops in one

stage.

**The main aim of the study:** 1. To study the oxidative C-O coupling of  $\beta$ -dicarbonyl compounds (on the example of acetoacetic ether) with oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone and  $\alpha$ -nitroacetophenone oxime with alkylarenes (for example, toluene) under the influence of oxidants.

2. To study the spectrum of antibacterial activity of substances of oxidative C-O coupling.

**The methods used in the study:** IR spectroscopy, thermal analysis and the spectrum of antibacterial activity of the products obtained.

**The results:** Studied the oxidative C-O coupling of  $\beta$ -dicarbonyl compounds (for example, acetoacetic ether) with oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone under the action of oxidizing agents:  $KMnO_4$ ,  $Mn(OAc)_2/KMnO_4$ ,  $Co(OAc)_2/KMnO_4$  in acetic acid, as well as a poorly studied oxidative CO coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone with alkylarenes (for example, toluene) in the presence of the same oxidants. The spectrum of antibacterial activity of the obtained products of oxidative C-O coupling was studied.

**Key words:** oximes, oxidative cross-coupling, IR spectra, thermal analysis, antibacterial activity.

Статья посвящена поиску новых реакций окислительного C-O кросс-сочетания на примере взаимодействия оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с дикарбонильными соединениями и алкиларенами.

Окислительное C-O кросс-сочетание – разнообразные процессы с участием окислителей, включающие межмолекулярное формирование новых связей между исходными молекулами. C-H реагентом называют исходное соединение, представляющее атом углерода для новой связи C-O, а соединение, представляющее атом кислорода – O-реагентом (или  $-OH$  реагентом).

Разработка методов окислительного кросс-сочетания – одно из перспективных направлений в современной органической химии. Продукты двойного окислительного C-O сочетания могут быть использованы для комплексообразования ионов металлов [1]. Среди реакций окислительного кросс-сочетания в меньшей степени исследовано C-O сочетание. Осуществление окислительного C-O кросс-сочетания представляет сложную задачу из-за различных особенностей в химических свойствах O-реагентов, которыми, главным образом, являются спирты и карбоновые кислоты, реже производные гидроксиламина. Основная задача в раз-

витии окислительного C-O сочетания – поиск новых реакций с участием различных окислительных систем, C- или O-реагентов.

В реакциях окислительного C-O сочетания используются C-реагенты, содержащие направляющие функциональные группы (оксимную, амидную и др.) и соединения с активированными C-H связями (спирты, карбонилсодержащие соединения, простые эфиры, амины, амиды и др.).

Согласно литературным данным [2-7], принцип, на котором основана та или иная реакция окислительного C-O сочетания в наибольшей степени определяется природой C-реагента.

Продукты окислительного C-O сочетания с участием оксимов – объекты для биологических испытаний, т.к. присутствующий в них ключевой фрагмент гидроксиламина встречается в структурах соединений с разнообразной биологической активностью.

Окислительные превращения оксимов развиты в малой степени. Окислительный фрагмент чаще всего разрушается под действием окислителей с образованием карбонильных соединений.

Известны единичные примеры окислительного C-O сочетания с сохранением оксимного фрагмента [1, 8].

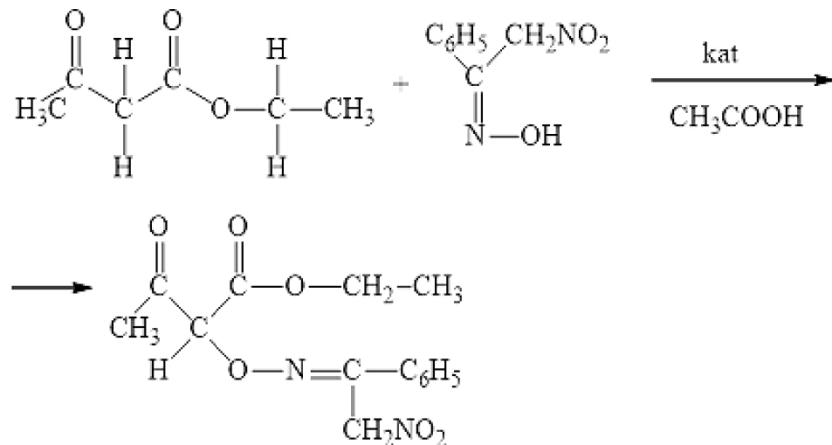


Рис. 1. Схема окислительного C-O сочетания оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром

Fig. 1. Scheme of the oxidative C-O coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone and acetoacetic ether

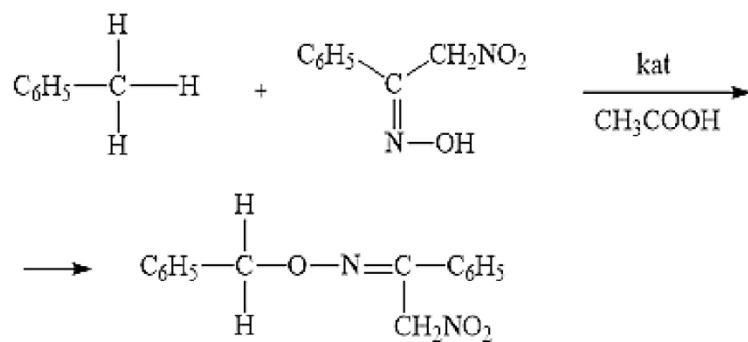


Рис. 2. Схема окислительного C-O сочетания оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с толуолом  
 Fig. 2. Scheme of the oxidative C-O combination oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone and toluene

Таблица 1. Характеристики ИК спектров стиропсевдонитрозита и оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона  
 Table 1. Characteristics of IR spectra of Styrofoam and oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone

Соединение	ИК спектры, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$			
	NO <sub>2</sub> алифатических со- единений	С-С ароматического ядра	СН ароматиче- ского ядра	ОН оксимной группы
стиролпсевдонитрозит	1560 1496	1440 1496	780	3200
оксим $\alpha$ -нитроацетофенона	1558	1450 1497	720 761	

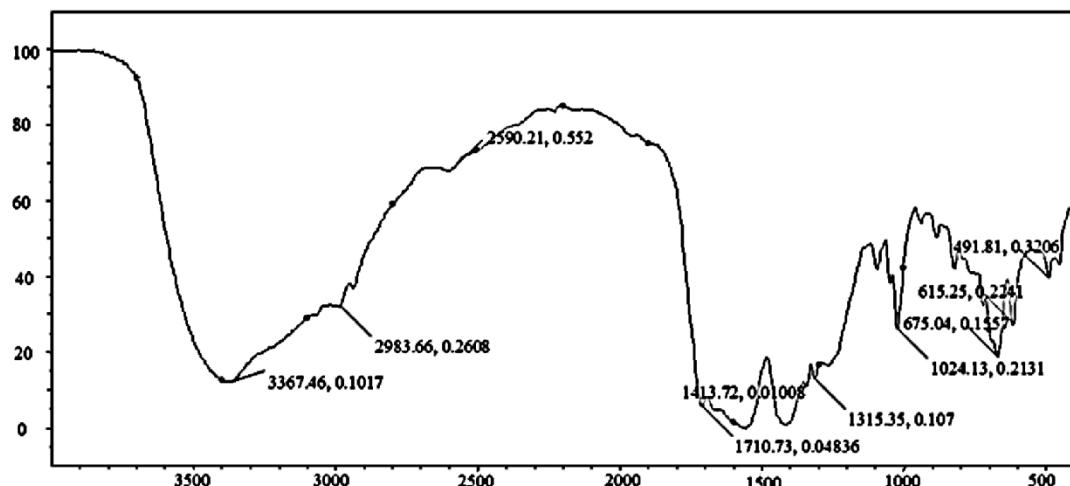


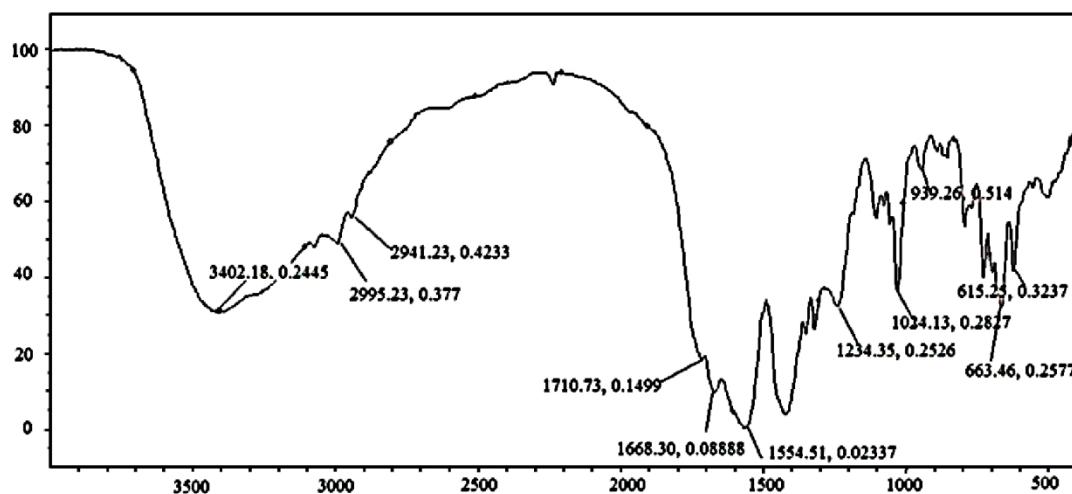
Рис. 3. ИК спектр окислительного C-O сочетания оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона  
 с ацетоуксусным эфиrom,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$   
 Fig. 3. IR spectrum of oxidative C-O coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone with acetoacetic ether,  
 $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

Согласно проведенным исследованиям показана возможность окислительного C-O сочетания  $\beta$ -дикарбонильных соединений (на примере ацетоуксусного эфира) с оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона, полученного из стиролпсевдонитрозита, под действием окислителей:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$  в уксусной кислоте (рис. 1).

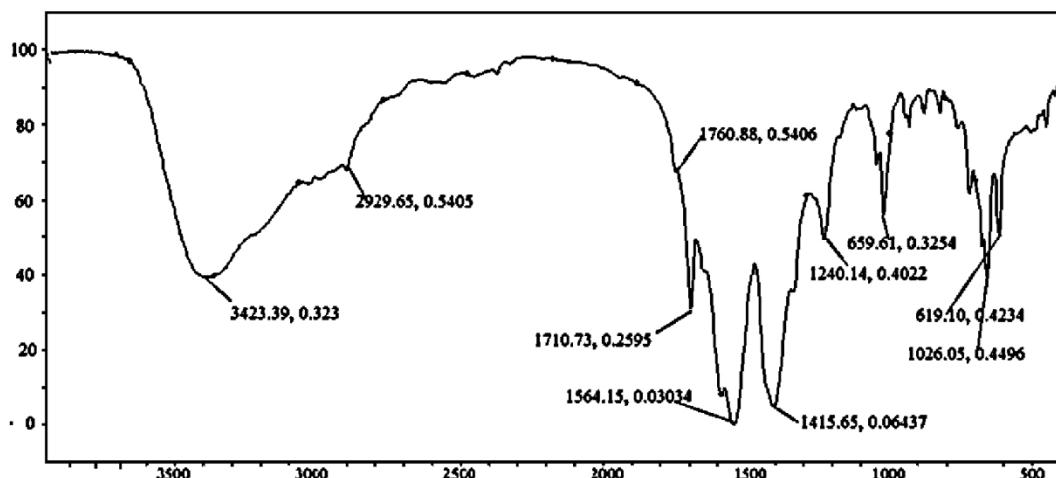
Повышенная реакционная способность оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона, скорее всего, объясняется достаточно высокой стабильностью генерируемого из него оксильного радикала.

Исследовано также малоизученное окислительное C-O сочетание оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона с алкиларенами на примере толуола в присутствии тех же окислителей (рис. 2).

ИК спектры индивидуально выделенных веществ (стиролпсевдонитрозита, оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона) и продуктов окислительного C-O сочетания были сняты на ИК спектрометре с Фурье преобразованием ФСМ-1202 в области частот 400-



*Рис. 4. ИК спектр окислительного C-O сочетания оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром,  $KMnO_4$*   
*Fig. 4. IR spectrum of oxidative C-O coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone with acetoacetic ether,  $KMnO_4$*



*Рис. 5. ИК спектр окислительного C-O сочетания оксимиа  $\alpha$ -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром,  $Mn(OAc)_2/KMnO_4$*   
*Fig. 5. IR spectrum of oxidative C-O coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone with acetoacetic ether,  $Mn(OAc)_2/KMnO_4$*

400  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ . ИК спектры интерпретированы с помощью работ [9-13]. Характеристики ИК спектров стиролпсевдонитрозита и оксимиа  $\alpha$ -нитроацетофенона приведены в табл.1, а также продуктов C-O сочетания (рис. 3 - 8).

Повышение частот поглощения группы OH с 3200  $\text{cm}^{-1}$  до 3469  $\text{cm}^{-1}$ , а также различие в частотах OH группы оксимиа  $\alpha$ -нитроацетофенона и O-N образовавшегося соединения в реакции окислительного кросс-сочетания может свидетельствовать об образовании новых соединений.

Современные представления о природе и строении химических соединений во многом основаны

на данных термического анализа.

Объектами термического анализа является структура органических соединений, термохимические аспекты химических реакций и др. В ряде случаев методы термического анализа – регистраторы физико-химических превращений органических соединений. Возможности термического анализа существенно расширяются при исследовании деструктивных процессов [14-16].

Соединения, полученные в результате C-O сочетания оксимиа  $\alpha$ -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром и толуолом в своем составе содержат разнообразные связи между атомами C, H, N, O

(см.схема 1,2). Данные термического анализа смесей продукта реакции кросс-сочетания и окислителей представлены на рис. 9-13.

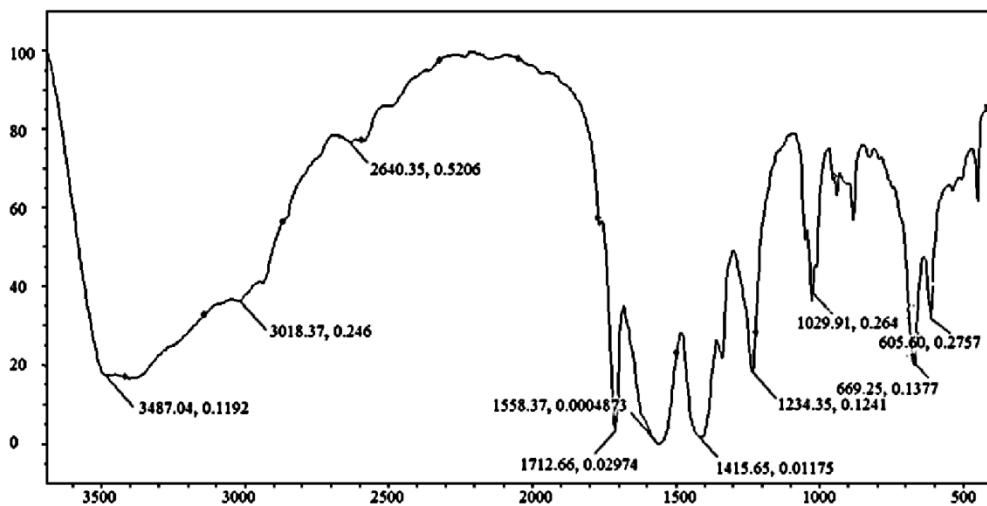


Рис. 6. ИК спектр окислительного C-O сочетания оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с толуолом,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

Fig. 6. IR spectrum of oxidative C-O coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone with toluene,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

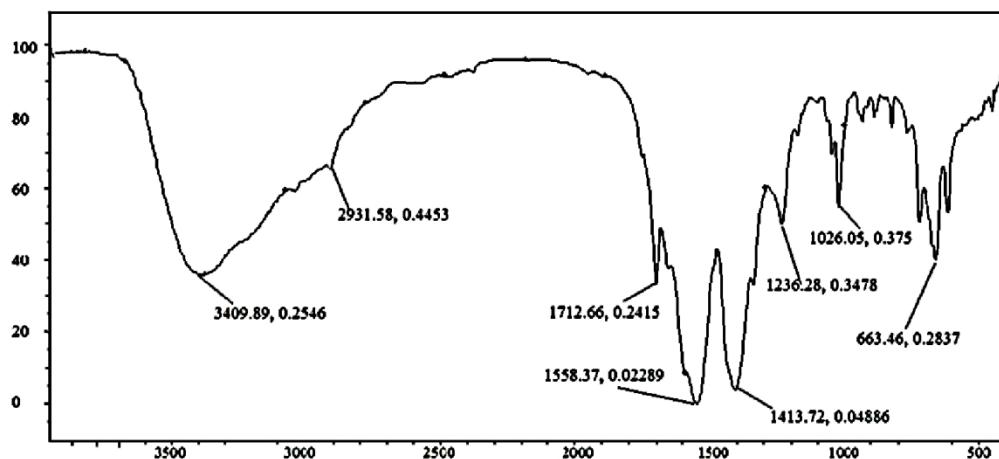


Рис. 7. ИК спектр окислительного C-O сочетания оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона с толуолом,  $\text{KMnO}_4$

Fig. 7. IR spectrum of oxidative C-O coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone with toluene,  $\text{KMnO}_4$

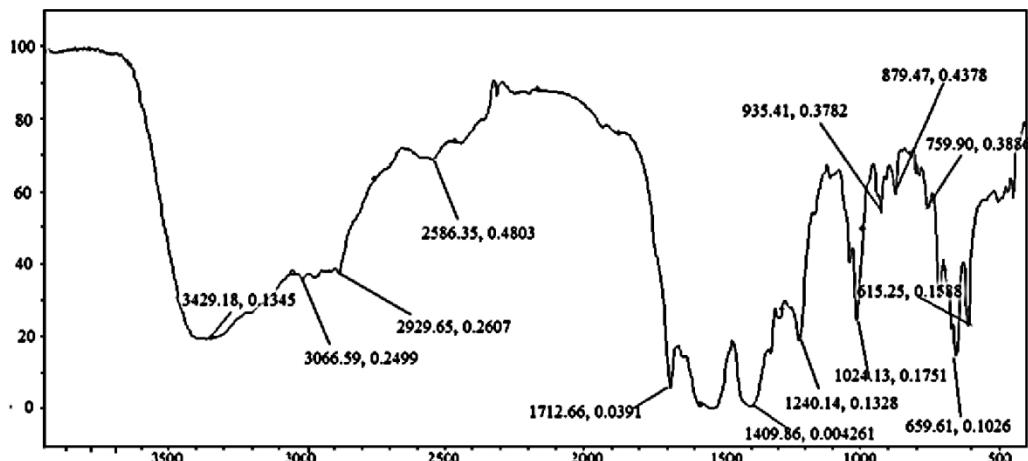


Рис. 8. ИК спектр окислительного C-O сочетания оксими  $\alpha$ -нитроацетофенона с толуолом,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

Fig. 8. IR spectrum of oxidative C-O coupling of oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone with toluene,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

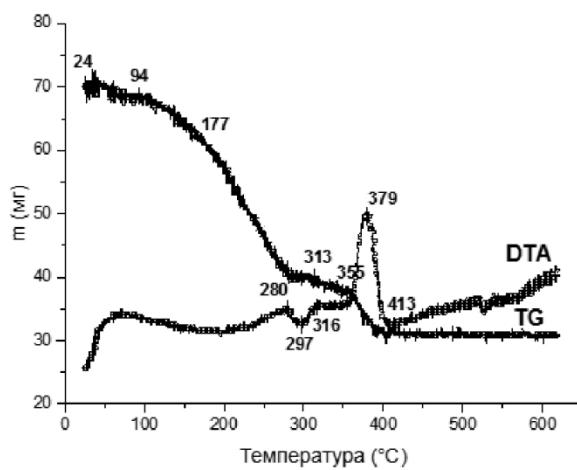


Рис. 9. Термический анализ смеси: оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, ацетоуксусный эфир,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

Fig. 9. Thermal analysis of the mixture: oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone, acetoacetic ether,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

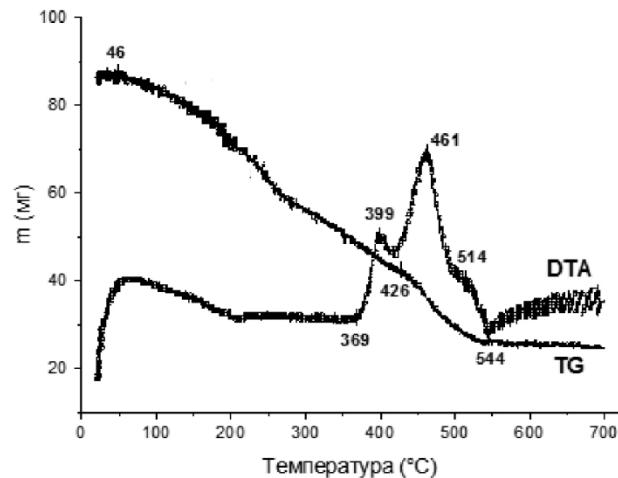


Рис. 10. Термический анализ смеси: оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, ацетоуксусный эфир,  $\text{KMnO}_4$

Fig. 10. Thermal analysis of the mixture: oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone, acetoacetic ether,  $\text{KMnO}_4$

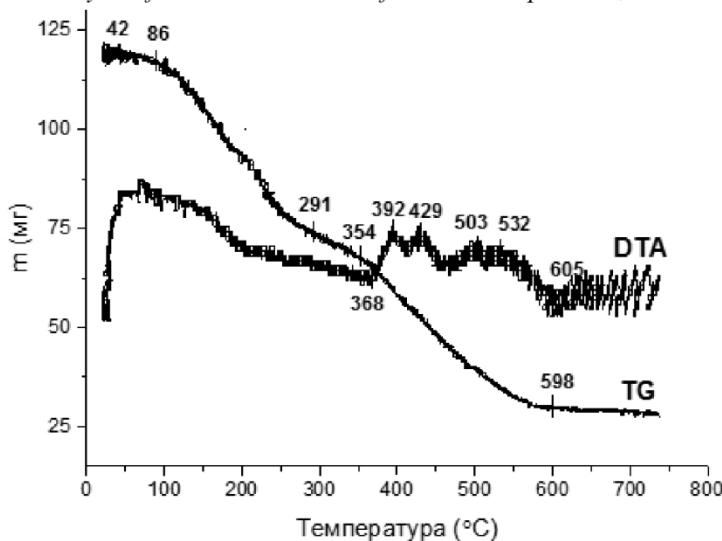


Рис.11. Термический анализ смеси: оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, ацетоуксусный эфир,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

Fig. 11. Thermal analysis of the mixture: oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone, acetoacetic ether,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

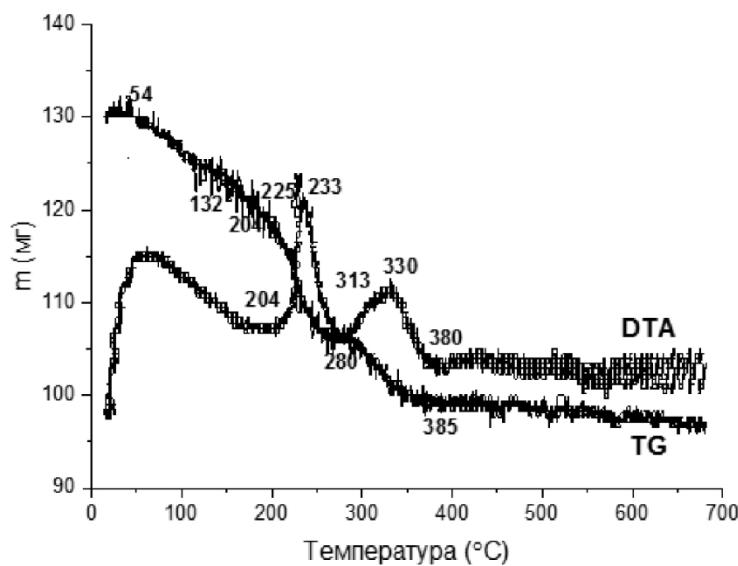


Рис. 12. Термический анализ смеси: оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, толуол,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$   
 Fig. 12. Thermal analysis of the mixture: oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone, toluene,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

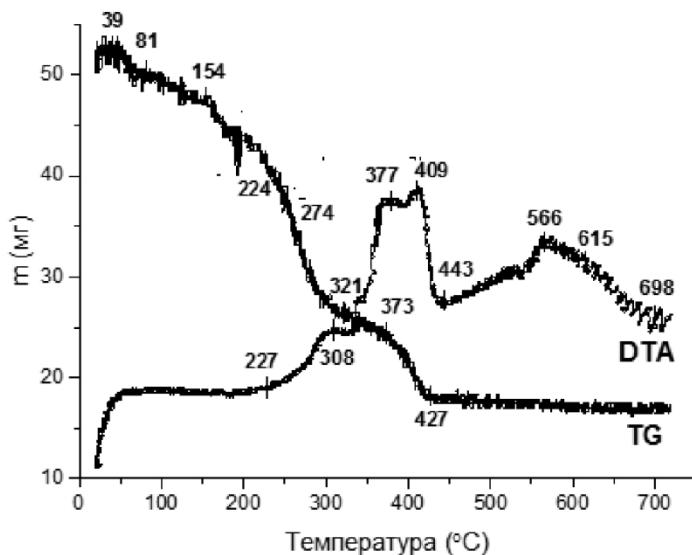


Рис. 13. Термический анализ смеси: оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, толуол,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$   
 Fig. 13. Thermal analysis of the mixture: oxime of  $\alpha$ -nitroacetophenone, toluene,  
 $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$

Низкотемпературная область на кривых термограмм, предположительно свидетельствует об удалении адсорбционной воды. Экзоэффекты относятся к разложению неорганических окислителей с выделением кислорода и сгорания органических веществ.

Выборочно полученные соединения были исследованы на биологическую активность.

В работе также изучен спектр антибактериальной активности полученных продуктов C-O соединения.

Подготовка соединений к исследованию:

К точной навеске каждого соединения – 150 мг

добавлено 1 мл воды (очищенной).

Образец состава:

1 – оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, толуол,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3/\text{KMnO}_4$ ;

2 – оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, ацетоуксусный эфир,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3/\text{KMnO}_4$ ;

3 – оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, ацетоуксусный эфир,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3/\text{KMnO}_4$ ;

4 – оксим  $\alpha$ -нитроацетофенон, толуол  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3/\text{KMnO}_4$ .

Подготовка культур к исследованию и постановка основного опыта:

В работе использованы 12 клинических штаммов микроорганизмов. Из них 6 штаммов грамположительных (*Enterococcus faecalis*, *E.faecium*, *Staphylococcus aureus*, *S.xylosus*, *S.lentus*, *S.intermedius*) и 4 штамма грамотрицательных (*Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli lac+*, *E.coli lac-*, *Pseudomonas aeruginosa*) бактерий, а также 2 штамма грибов (*Candida albicans*, *C.zeylanoides*).

Накануне основного опыта бактерии выращивали на скошенном агаре Мюллера-Хинтона (НИЦФ, Санкт-Петербург) в течение 24 часов при температуре 37 °С. Для культивирования грибов использовали среду №2 ГРМ (Сабуро) (ФБУН ГНЦ ПМБ, Оболенск).

Для определения антибактериальной активности продуктов окислительного С-О сочетания из чистых культур микроорганизмов готовили суспензии на стерильной дистиллированной воде и стандартизовали по стандарту мутности 0,5 ед. по МакФарланду.

Проводили посев приготовленных взвесей микроорганизмов на агар Мюллера-Хинтона (НИЦФ, Санкт-Петербург) методом «газона». Затем капельным методом наносили продукты окислительного С-О сочетания. Чашки культивировали в течение 24 часов при температуре 37 °С.

Результат оценивали по величине зоны задержки роста (ЗЗР) микроорганизмов, которая формировалась вокруг нанесенных на агар продуктов С-О сочетания (табл. 2).

Таблица 2. Зоны задержки роста и спектр антибактериальной активности продуктов окислительного С-О сочетания

Table 2. Zone of growth inhibition and spectrum of antibacterial activity of products of oxidative C-O coupling

Наименование микроорганизма	1	2	3	4
<i>Enterococcus faecium</i>	7 мм	6 мм	-	Рост отсутствует только в месте нанесения соединения
<i>Enterococcus faecalis</i>	7 мм	7 мм	-	Рост отсутствует только в месте нанесения соединения
<i>Staphylococcus aureus</i>	15 мм	10 мм	Рост отсутствует только в месте нанесения соединения	5 мм
<i>Staphylococcus xylosus</i>	10 мм	5 мм	-	-
<i>Staphylococcus lentus</i>	11 мм	8 мм	Рост отсутствует только в месте нанесения соединения	3 мм
<i>Staphylococcus intermedius</i>	8 мм	8 мм	-	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	15 мм	7 мм	-	-
<i>Escherichia coli lac+</i>	9 мм	6 мм	-	-
<i>Escherichia coli lac-</i>	11 мм	8 мм	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	15 мм	8 мм	5 мм	6 мм
<i>Candida albicans</i>	15 мм	11 мм	Рост отсутствует только в месте нанесения соединения	Рост отсутствует только в месте нанесения соединения
<i>Candida zeylanoides</i>	20 мм	13 мм	Рост отсутствует только в месте нанесения соединения	5 мм

Показано, что образцы 1 и 2 обладают широким антибактериальным спектром и фунгицидным действием, образцы 3 и 4 характеризуются низкой антибактериальной и противогрибковой активностью.

### Экспериментальная часть

Для синтеза использовали исходные вещества квалификации «х.ч.»: стирол, стабилизированный гидрохиноном, четыреххлористый углерод, изопропиловый и этиловый спирты, гексан, уксусную кислоту, неорганические кислоты: HCl(к), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разб.), гидроксид натрия, соли органических и неорганических кислот.

Синтез стиропсевдонитрозита и оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона осуществляли согласно методик [17, 18].

**A.** Окислительное кросс-сочетание  $\beta$ -дикарбонильных соединений с оксимами.

**A.1** Окислительное С-О сочетание оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром.

Общие условия реакции: смесь ацетоуксусного эфира, оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона (в мольном соотношении) и растворителя нагревали при перемешивании до 40 °С и прибавляли в течение 5-10 с окислитель, после чего смесь интенсивно перемешивали при той же температуре еще 5-10 мин, затем охлаждали. Растворитель испаряли очень медленно при комнатной температуре. В качестве окислителей использовали: KMnO<sub>4</sub>, Mn(OAc)<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>, Co(OAc)<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>.

Продукты реакции анализировали методами ИК спектроскопии и термического анализа.

**A.2** Смесь ацетоуксусного эфира (2 ммоль), оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона (2 ммоль) и 7 мл уксусной кислоты нагревали при перемешивании до 40 °C и прибавляли в течение ~10 сек. кристаллический KMnO<sub>4</sub> (0,8 ммоль). Смесь перемешивали при той же температуре еще 10 мин., охлаждали. Растворитель испаряли очень медленно при комнатной температуре. Продукт реакции кросс-сочетания с окислителем анализировали методами ИК-спектроскопии и термического анализа.

**A.3.** К перемешиваемой при 40 °C смеси ацетоуксусного эфира (2 ммоль), оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона (2 ммоль), Mn(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (3,2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение ~10 сек. KMnO<sub>4</sub> (0,8 ммоль) и перемешивали при той же температуре еще 5 мин., охлаждали, выдерживали при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и анализировали методами ИК-спектроскопии и термического анализа.

#### **A.4.** Окислитель Co(OAc)<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>.

Смесь ацетоуксусного эфира (2 ммоль), оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона (2 ммоль), Co(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (3,2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) нагревали при перемешивании до 40 °C и прибавляли в течение 5-10 сек. кристаллический KMnO<sub>4</sub> (0,8 ммоль) и перемешивали смесь при той же температуре еще 5 мин., охлаждали. Растворитель испаряли очень медленно при комнатной температуре. Продукт реакции анализировали методами ИК спектроскопии и термического анализа.

ИК-спектроскопия и термический анализ показали, что между реагентами протекает кросс-сочетание. Образцы на анализ брали в виде смесей органических соединений (продукт) и неорганических окислителей, поскольку они трудноразделимы, но характеристики их находятся в разных областях спектров.

#### **B.** Окислительное С-О сочетание оксима $\alpha$ -

нитроацетофенона с толуолом.

Общие условия реакции: смесь толуола, оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона и растворителя нагревали при перемешивании до 60 °C, прибавляли в течение 5-10 сек. окислитель и интенсивно перемешивали при той же температуре еще 20 мин. Использовали те же окислители, что и в случае ацетоуксусного эфира.

#### **B.1.** (Метод A.1.) Окислитель KMnO<sub>4</sub>.

То же самое соотношение реагентов, что и в случае с ацетоуксусным эфиром. Смесь толуола, оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона и растворителя нагревали при перемешивании до 60 °C, прибавляли в течение 5-10 сек. окислитель и интенсивно перемешивали при той же температуре еще 20 мин. Продукт реакции анализировали методами ИК спектроскопии и термического анализа.

#### **B.2.** Окислитель Mn(OAc)<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>.

К перемешиваемой при 60 °C смеси толуола (2 ммоль), оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона (2 ммоль), Mn(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (3,2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли в течение ~10 сек кристаллический KMnO<sub>4</sub> (0,8 ммоль) и перемешивали при той же температуре еще 20 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и анализировали методами ИК-спектроскопии и термического анализа.

#### **B.3.** Окислитель Co(OAc)<sub>2</sub>/KMnO<sub>4</sub>.

К перемешиваемой при 60 °C смеси толуола (2 ммоль), оксима  $\alpha$ -нитроацетофенона (2 ммоль), Co(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (3,2 ммоль) и уксусной кислоты (7 мл) прибавляли 0,8 ммоль KMnO<sub>4</sub> в течение ~10 сек. и перемешивали смесь при той же температуре еще 20 мин. Осадок отфильтровывали, высушивали и анализировали методами ИК-спектроскопии и термического анализа.

Термическую устойчивость и индивидуальность продуктов С-О окисления оценивали методом ТГ/ДТГ/ДТА на дериватографе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, R. Rare Earth Complexes with Carboxylic Acids, Polyaminopolycarboxylic Acids, and Amino Acids / R. Wang, Z. Zheng // Rare Earth Coordination Chemistry John Wiley & Sons, Ltd, 2010. – С. 91-136.
2. Крылов, И.Б. Реакции окислительного С-О сочетания между соединениями с активированными С-Н связями и производными гидроксиламина/ И.Б. Крылов, Е.Ю. Кисленко, А.О. Терентьев // Тезисы докладов. Кластер конференций по органической химии «ОргХим – 2013». – Санкт-Петербург, 2013. – С. 154-155.
3. Генерирование и перекрестная рекомбинация бензильных и фталиmid-N-оксильных радикалов в системе церий (IV) аммоний нитрата / N-гидроксифталимидом / ArCH<sub>2</sub>R / Е.Ю. Кисленко, И.Б. Крылов, М.Ю. Шарипов, А.О. Терентьев // Успехи в химии и химической технологии, 2013. – Т. XXVII. – № 4. – С. 115-118. Международный конгресс молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2013.
4. Крылов, И. В. Окислительное С-О сочетание бензилмалононитрила с 3-(гидроксимино)-2,4-пентандионом / И.В. Крылов, А.О. Терентьев // Журнал органической химии, 2015. - Т. 51, № 1. - С. 17 – 20.
5. Окислительное С-О сочетание 1,3-дикарбонильных соединений с производными гидроксиламина / И.Б. Крылов, А.О. Терентьев, О.В. Битюков, Г.И. Никишин // Тезисы докладов. V Молодёжная научно-техническая конференция научно-исследовательских учреждений – 2013 «НХТ – 2013». – Москва, 2013. – С. 58.

6. Iminoxy Radical-Based Strategy for Intermolecular C–O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes / Krylov I. B. and [othe] // *Adv. Synth. Catal.* 2014. – Vol. 356. Issue 10. – P. 2266-2280. DOI: 10.1002/adsc.201400143
7. Lanthanide-Catalyzed Oxidative C–O Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Diacyl Peroxides / A. O. Terent'ev, V. A. Vil', G. I. Nikishin, W. Adam // *Synlett*, 2015. – T. 26. – № 06. – C. 802-806.
8. Крылов, И.Б. Окислительное C–O сочетание алкиларенов и родственных соединений с N-гидроксифталимидом под действием церий (IV) аммоний нитрата / И.Б. Крылов, А.О. Терентьев // Тезисы докладов. V Молодежная конференция ИОХ РАН. – Москва, 2012. – С. 14
9. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Баслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
10. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 207 с.
11. Накамото, К. ИК – спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
12. Беллами, Л. Новые данные по ИК – спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 381 с.
13. Смит, А. Прикладная ИК – спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
14. Сазонов, Ю.Н. Термический анализ органических соединений. – Л.: Наука, 1991. – 143 с.
15. Берг, А.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. – 80 с.
16. Павлова, С.А. Термический анализ органических и высокотемпературных соединений / С.А. Павлова, И.В. Журавлева, Ю.И. Толчинский – М.: Химия, 1983. – 120 с.
17. Хисамутдинов, Г.Х. Способ получения 4-нитроизоксазолинов / Г.Х. Хисамутдинов, Л.А. Демина, Н.Т. Северина, Е.В. Вандакурова // Журн. орган. химии. 1977. - Т. 13. - № 1. - С.230.
18. Демина, Л.А. Оксими а-нитрокетонов и синтез 4-нитроизоксазолинов на их основе / Л.А. Демина, Г.Х. Хисамутдинов, С.В. Ткачев, А.А. Файзильберг // Журн. орган. химии. 1979. - Т. 15. - вып.4. - С.735-743.

## REFERENCES

1. Wang R., Zheng Z. Rare Earth Complexes with Carboxylic Acids, Polyaminopolycarboxylic Acids, and Amino Acids. *Rare Earth Coordination Chemistry* John Wiley & Sons, Ltd, 2010. P. 91-136.
2. Krylov I.B., Kislenko E.Yu., Terent'ev A.O. Reaktsii okislitel'nogo C–O sochetaniya mezhdu soedineniyami s aktivirovannymi C–H svyazyami i proizvodnymi hidroksilamina [The reaction of CO oxidation combinations between compounds with activated C–H bonds and derivatives of hydroxylamine]. Tezisy dokladov. Klaster konferentsiy po organicheskoy khimii «OrgKhim – 2013» [Abstracts. The cluster conferences in organic chemistry "ORGKHM – 2013"]. Sankt-Peterburg, 2013. P. 154-155.
3. Kislenko E.Yu., Krylov I.B., Sharipov M.Yu., Terent'ev A.O. Generirovanie i perekrestnaya rekombinatsiya benzil'nykh i ftalimid-N-oksil'nykh radikalov v sisteme tseriy (IV) ammoniy nitrata / N-gidroksiftalimidom / ArCH2R [The cross-generation and recombination of benzyl and phthalimide-N-oxolinic radicals in the system cerium (IV) ammonium nitrate / N-hydroxypythalimide / ArCH2R]. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii [Advances in chemistry and chemical engineering]. 2013. T. XXVII. No. 4. - P. 115-118. International Congress of young scientists on chemistry and chemical technology MKHT-2013.
4. Krylov, I. V. Terent'ev A.O. Okislitel'noe S–O sochetanie benzilmalononitriila s 3-(gidroksiimino)-2,4-pentandionom [Oxidative C–O combination of benzoylacetonitrile with 3-(hydroxyimino)-2,4-pentanediono]. Zhurnal organicheskoy khimii [Russian Journal of organic chemistry]. 2015. Vol. 51. No. 1. P. 17 – 20.
5. Krylov I.B., Terent'ev A.O., Bityukov O.V., Nikishin G.I. Okislitel'noe C–O sochetanie 1,3-dikarbonil'nykh soedineniy s proizvodnymi hidroksilamina [Oxidative C–O combination of 1,3-dicarbonyl compounds with hydroxylamine derivatives]. Tezisy dokladov. V Molodezhnaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya naukoemkie khimicheskie tekhnologii – 2013 «NKhT – 2013» [Abstracts. V Youth scientific and technical conference "science-intensive chemical technologies-2013". Moscow, 2013. P. 58.
6. Krylov I. B. and [othe]. Iminoxy Radical-Based Strategy for Intermolecular C–O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes *Adv. Synth. Catal.* 2014. Vol. 356. Issue 10. P. 2266-2280. DOI: 10.1002/adsc. Two hundred one million four hundred thousand one hundred forty three
7. Terent'ev A. O., Vil' a V. A., Nikishin G. I., Adam W. Lanthanide-Catalyzed Oxidative C–O Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Diacyl Peroxides. *Synlett*, 2015. T. 26. No. 06. P. 802-806.
8. Krylov, I.B. Terent'ev A.O. Okislitel'noe C–O sochetanie alkilarenov i rodstvennykh soedineniy s N-gidroksiftalimidom pod deystviem tseriy (IV) ammoniy nitrata [Oxidative C–O combination of alkylarenes and related compounds with N-hydroxypythalimide under the action of cerium (IV) ammonium nitrate]. Tezisy dokladov. V Molodezhnaya konferentsiya IOKh RAN [Abstracts. V Youth conference IOC RAS]. Moscow. 2012. P. 14

9. Sil'versteyn R., Basler G., Morril T. Spektrometricheskaya identifikatsiya organiceskikh soedineniy [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow. Mir, 1977. 592 P.
10. Nakanisi, K. Infrakrasnye spektry i stroenie organiceskikh soedineniy [Infrared spectra and structure of organic compounds]. Moscow. Mir, 1965. 207 P.
11. Nakamoto, K. IK – spektry neorganiceskikh i koordinatsionnykh soedineniy [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow. Mir, 1966. 411 P.
12. Bellami, L. Novye dannye po IK – spektram slozhnykh molekul [New data on IR spectra of complex molecules]. Moscow. Mir, 1971. 381 P.
13. Smit, A. Prikladnaya IK – spektroskopiya [Applied infrared spectroscopy] Moscow. Mir, 1982. 328 P.
14. Sazonov, Yu.N. Termicheskiy analiz organiceskikh soedineniy [Thermal analysis of organic compounds]. Leningrad. Science, 1991. 143 P.
15. Berg, A.G. Vvedenie v termografiju [Introduction to thermography]. Moscow. Science, 1969. 80 P.
16. Pavlova S.A., Zhuravleva I.V., Tolchinskiy Yu.I. Termicheskiy analiz organiceskikh i vysokotemperaturnykh soedineniy [Thermal analysis and high temperature organic compounds]. Moscow. Chemistry, 1983. 120 P.
17. Khisamutdinov, G.Kh., Demina L.A., Severina N.T., Vandakurova E.V. Sposob polucheniya 4-nitroizoksazolinov [Method of producing 4-nitroisoquinoline]. Zhurn. organ. khimii [Russian Journal of organic chemistry]. 1977. Vol.13. No. 1. P. 230.
1. 18. Demina L.A. , Khisamutdinov G.Kh., Tkachev C.B., Fayzil'berg A.A. Oksimy a-nitroketonov i sintez 4-nitroizoksazolinov na ikh osnove [Oxime a-nitroethanol and synthesis of 4-nitroisoquinoline based on them]/ Zhurn. organ. khimii [Russian Journal of organic chemistry]. 1979. T. 15. vol.4. P. 735-743.

Поступило в редакцию 03.07.2018

Received 03.07.2018