

УДК 547.022

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО С-О СОЧЕТАНИЯ β -ДИКАРБОНИЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ И АЛКИЛАРЕНА С ОКСИМОМ

Каранский В.В., студент гр. ХО₆-131, IV курс

Научные руководители: Малюта Н.Г., к.х.н., доцент,

Чурилова Н.Н., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

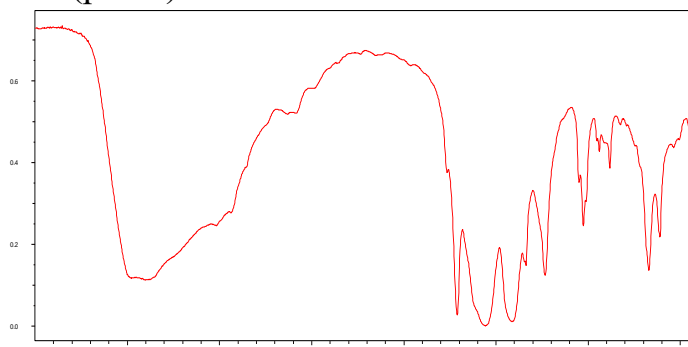
Реакции окислительного кросс-сочетания – это разнообразные процессы с участием окислителей, включающих межмолекулярное формирование новых связей между исходными молекулами.

Изучение окислительного С-О сочетания β -дикарбонильных соединений и алкиларенов с оксимами – перспективное направление в современной органической химии.

Ранее показано [1], что окислительное сочетание оксимов с дикарбонильными соединениями протекает через образование О-радикалов. Образующиеся при окислении оксимов иминоксильные О-радикалы димеризуются (наряду с другими процессами) с образованием N=N, N-O или С-О связи [2]. Особенности реакционной способности иминоксильных радикалов и оксимов создают проблему осуществления селективного окислительного С-О сочетания с применением оксимов в качестве О-реактивов и ограничивают применение оксимов в окислительных превращениях в целом.

Изучено окислительное сочетание оксима α -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром, толуолом и уксусной кислотой в присутствии различных окислителей, таких как KMnO_4 , $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$, $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$.

В пользу реакции окислительного кросс-сочетания свидетельствуют ИК-спектры продуктов реакции окислительного кросс-сочетания оксима α -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром и толуолом в присутствии различных окислителей (рис.1).



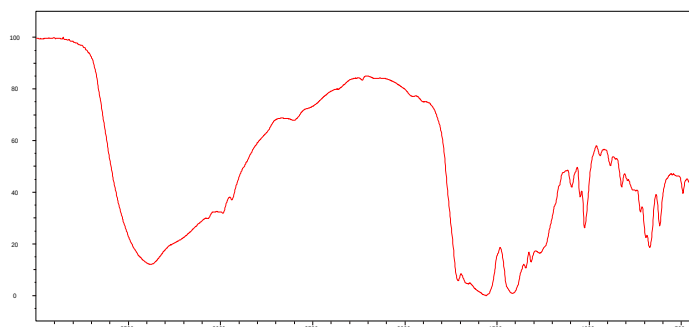


Рис. 1.

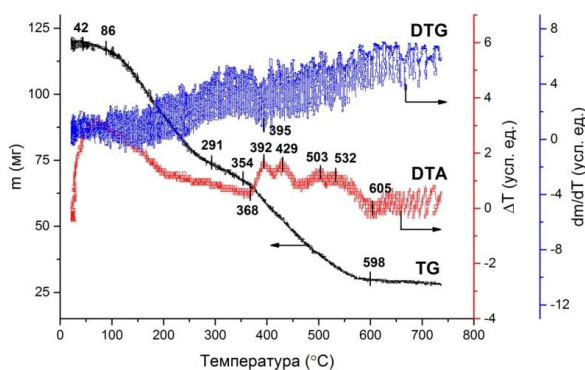
Термический анализ — физико-химический метод исследования различных превращений, протекающих в химических веществах при программируемом воздействии температуры.

Объектами термического анализа является структура органических соединений, термохимические аспекты химических реакций, физических превращений и др. Современные представления о природе и строении химических соединений во многом основаны на данных термического анализа [3].

В ряде случаев методы термического анализа — регистраторы физико-химических превращений органических соединений. Возможности термического анализа существенно расширяются при исследовании деструктивных процессов. Так как разрушение органических соединений при повышенных температурах сопровождается потерей массы, выделением летучих продуктов, изменением химической структуры твердых продуктов термодеструкции, то такие методы термического анализа, как термогравиметрия являются незаменимыми при изучении термодеструкции.

В нашей работе использование метода — это установление состава образующихся соединений.

Данные термического анализа образцов окислительного С-О сочетания оксима α -нитроацетофенона с ацетоуксусным эфиром и толуолом в присутствии окислителей: KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$, $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{KMnO}_4$ свидетельствуют об образовании соединений типа сольватов, содержащих уксусную кислоту. На кривой потери веса (ТГ) фиксируется последовательная убыль уксусной кислоты и получение чистого вещества (рис.2).



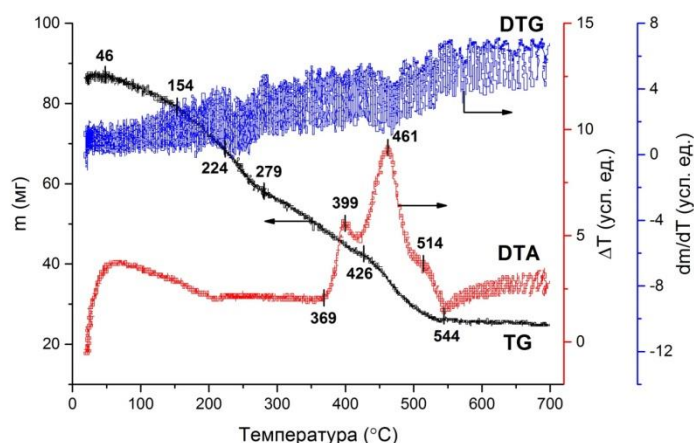


Рис.2.

Список литературы:

1. Крылов И.Б., Кисленко Е.Ю., Терентьев А.О. Реакции окислительного С-О сочетания между соединениями с активированными С-Н связями и производными гидроксиламина // Тезисы докладов. Кластер конференций по органической химии «ОргХим – 2013», Санкт-Петербург, 2013. – с. 154-155.
2. Крылов И.Б., Терентьев А.О., Битюков О.В., Никишин Г.И. Окислительное С-О сочетание 1,3-дикарбонильных соединений с производными гидроксиламина // Тезисы докладов. V Молодежная научно-техническая конференция наукоемкие химические технологии – 2013 «НХТ – 2013», Москва, 2013. – с. 58.
3. Уэндланд, У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – с. 528.