

УДК 547.57+541.6+543.422

ХИМИЯ

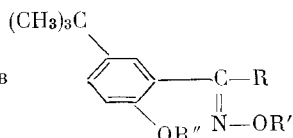
Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН,
А. М. МПРОХИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 2-ОКСИФЕНООКСИМОВ

Соединения, содержащие 2-оксифенооксимную группировку, применяются в гидрометаллургической промышленности как экстрагенты для извлечения меди из растворов кучного выщелачивания медных руд (¹, ²). Исследование механизма процесса экстракции меди осложняется отсутствием данных по физико-химическим свойствам и строению 2-оксифенооксимной группировки. Поэтому с целью изучения пространственной и электронной структуры этих производных получен ряд соединений, представленных в табл. 1. Синтез соединений осуществлялся взаимодействием *п*-трет-бутиланизола с хлорангидридами карбоновых кислот по реакции

Т а б л и ц а 1

Спектральные свойства 2-оксифенооксимов

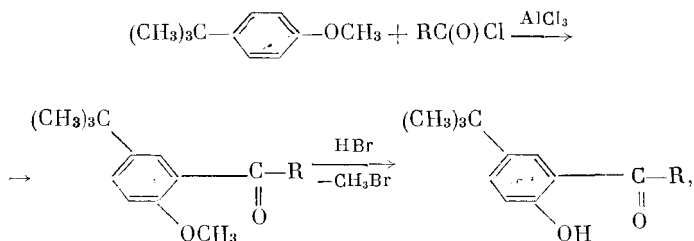


№	Соединение			И.-к. спектры, ν (см ⁻¹)				У.-ф. спектры в растворе CCl ₄ (мк)	
	R	R'	R''	твердые в KBr		0,002 М раствор в CCl ₄		$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}$ (lg ϵ)	$n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}$ (lg ϵ)
				$\nu_{\text{OH(D)ac}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{OH(D)OH}}$	$\nu_{\text{C=N}}$		
I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	1676 *	—	1689	286 (3,482)	—
II	CH ₃	CH ₃	H	—	1642 *	—	1646	260 (4,022) **	319 (3,648)
III	CH ₃	CH ₃	D	2239	1641 *	2242	1642	—	320 (3,625)
IV	CH ₃	H	CH ₃	3230	1655 1643	3615	1626	292 (3,542)	—
V	CH ₃	D	CH ₃	3180 3310 2382	1646	3609 2656	1628	279 (3,686)	—
VI	CH ₃	H	H	3255	1634	3608	1624	256 (3,903) **	316 (3,569)
VII	CH ₃	H	D	3290 3390 2450 2510	1635	3602 2655 2500	1621	—	315 (3,618)
VIII	C ₆ H ₅	H	H	3355	1637	3613	1622	260 (4,104) **	318 (3,584)
IX	(CH ₃) ₃ C- 	—	OH	3230 3310	—	3631	—	276 (3,258)	—
X		—	OH	3240	1640	3617	—	242 (4,052) **	—

* Жидкая пленка между стеклами NaCl на приборе УК-10.

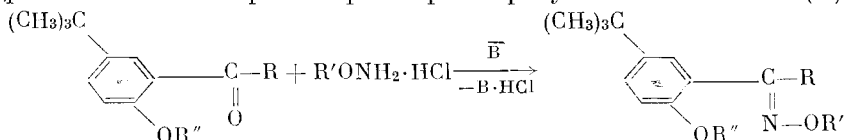
** В растворе метанола при $l = 1$ см на приборе СФ-8.

Фриделя — Крафтса с последующим деметилированием образующихся 2-метоксифенонов HBr:



где R = CH₃, C₆H₅.

Полученные кетоны переводились в оксимы обработкой хлоргидратом гидроксиламина в спиртовом растворе в присутствии оснований ($\overline{\text{B}}$):



где R' = H, CH₃, R'' = H, CH₃, $\overline{\text{B}}$ — триэтиламин, пиридин, сода.

В и.-к. спектрах VI и VIII (табл. 1) в твердом состоянии в таблетке KBr наблюдается широкая интенсивная полоса при 3255 и 3355 см⁻¹ соответственно, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильной группы, ассоциированной в водородной связи ($\nu_{\text{OH}_{\text{ас}}}$). При разведении соединений в CCl₄ и постепенном разбавлении происходит понижение интенсивности этой полосы и появляется узкая полоса при 3608 для VI и 3613 см⁻¹ для VIII, относящаяся к валентным колебаниям свободной гидроксильной группы ($\nu_{\text{OH}_{\text{св}}}$) (рис. 1). При концентрации 0,002 мол/л в и.-к. спектрах VI в растворе CCl₄ наблюдается только $\nu_{\text{OH}_{\text{св}}}$ и в этих условиях это соединение находится в неассоциированной мономерной форме. Для VIII прочность водородной связи несколько выше и поэтому полная его диссоциация будет происходить в более разбавленных растворах.

Наличие самоассоциации 2-оксифенонооксимов подтверждается измерением молекулярных весов VI и VIII изопиестическим методом на приборе «Hitachi 415» в растворе CCl₄, где экспериментально определенные молекулярные веса (253 для VI и 291 для VIII) приближаются к расчетным (208 для VI и 270 для VIII) при концентрациях ниже 0,001 мол/л и заметно повышаются с ростом концентрации.

Исследование температурной зависимости интенсивностей $\nu_{\text{OH}_{\text{ас}}}$ и $\nu_{\text{OH}_{\text{св}}}$ проведенное на спектрофотометре «Unicam SP-700» в диапазоне температур 30–70° для 0,025 M раствора VI и VIII в CCl₄, показывает, что с повышением температуры интенсивность $\nu_{\text{OH}_{\text{св}}}$ возрастает при одновременном понижении интенсивности $\nu_{\text{OH}_{\text{ас}}}$ и при температуре 70° эти вещества присутствуют в растворе CCl₄ преимущественно в мономерной форме (рис. 2).

При замещении протонов фенольной и оксимной группировки метильными группами в соединении I межмолекулярная ассоциация становится невозможной и это позволяет идентифицировать валентные колебания изолированной связи C=N ($\nu_{\text{C=N}}$ в табл. 1). Понижение $\nu_{\text{C=N}}$ в соединениях, содержащих в молекуле гидроксильные группы (II, IV, VI, VIII, X), говорит об участии азота оксимной группировки этих производных в образовании дополнительной связи с протонами гидроксильных групп. Напротив, замещение метильной группой только фенольного протона в IV не меняет характер спектра по сравнению с VI и $\nu_{\text{OH}_{\text{ас}}}$ в этом случае наблюдается в виде широкой полосы при 3255 см⁻¹, которая смещается до 3608 см⁻¹ в растворе CCl₄. При длительном кипячении IV с металлическим

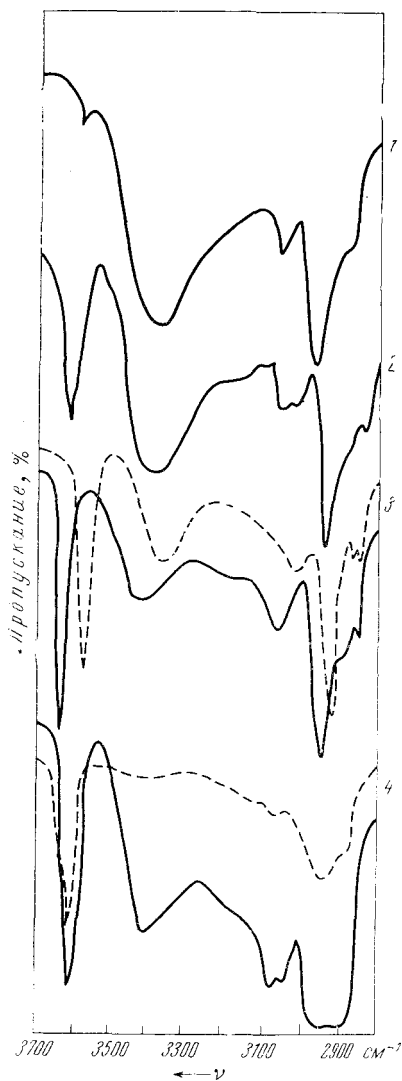
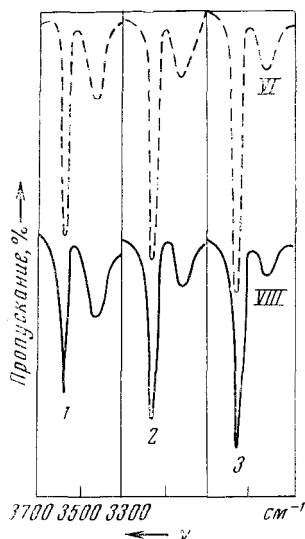


Рис. 1

Рис. 1. И.-к. спектры 5-трет. бутил-2-оксидефенонокси-
сима (VI) (штриховые ли-
нии) и 5-трет.-бутил-2-окси-
бензофенонокси-сима (VIII)
(сплошные) в растворе
CCl₄: I — концентрация
 $C = 0,5$ мол/л при толщине
слоя $l = 0,106$ мм; $2 - C =$
 $= 0,1$ мол/л, $l = 0,606$ мм;
 $3 - C = 0,01$ мол/л, $l =$
 $= 4,012$ мм; $4 - C = 0,002$
мол/л, $l = 9,50$ мм

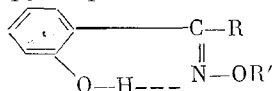
Рис. 2. И.-к. спектры 0,025 *M* растворов VI и VIII при разных температурах: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70° C



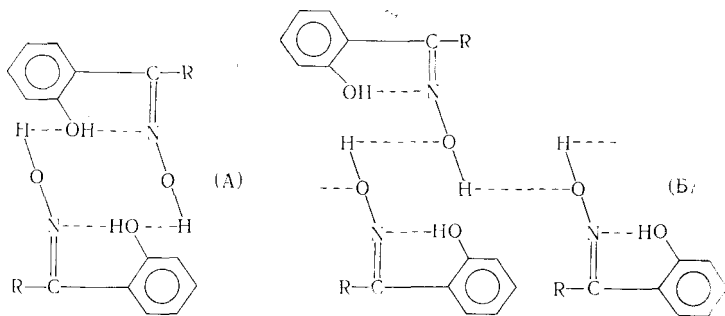
Proc. 2

натрием в толуоле и последующей обработке продуктов реакции D_2SO_4 образуется V (табл. 1), причем полное замещение водорода дейтерием не происходит из-за низкой реакционнoсnоcности оксимной группы в IV. Валентные колебания связи OD (ν_{ODac}) проявляются в V в области 2382 см^{-1} в твердом состоянии и сдвигаются до 2656 см^{-1} в $0,01\text{ M}$ растворе CCl_4 , что подтверждает наличие в V межмолекулярной водородной связи. Сравнение спектральных констант IV и VI выявляет большие аналогии в свойствах этих соединений, и тем более разительны отличия в поведении II, в котором протон оксимной группировки замещен на метильную группу. При взаимодействии II с металлическим натрием в толуоле при комнатной температуре образуется фенолят, который затем превращается в III действием D_2SO_4 . В п.-к. спектре III (табл. 1) ν_{OD} проявляется при 2239 см^{-1} и практически не сдвигается при растворении в CCl_4 , что характерно для внутримолекулярной водородной связи. Учитывая сдвиг ν_{OH} при изотопном замещении водорода дейтерием при переходе от II к III, можно рассчитать ν_{OH} для II при 3024 см^{-1} . Полученное значение находится в области валентных колебаний C—H-связей фенильного кольца и

поэтому дополнительно исследован и.к. спектр 0,01 *M* раствора II в CCl_4 при толщине слоя $l = 4,012$ мм, где в канал сравнения помещался 0,01 *M* раствор III в CCl_4 при $l = 4,012$ мм. Отсутствие поглощения в области $3700\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что ν_{OH} фенольного гидроксила не проявляется в и.к. спектрах 2-оксифенооксимов. Это явление, названное Расмуссеном «хелатным сопряжением» (³), наблюдалось ранее для 2-оксифенонов (^{4, 5}) и объясняется сильным уширением полосы ν_{OH} при образовании внутримолекулярной водородной связи с участием фенольного протона и азота оксимной группировки:



Образование внутримолекулярного хелатного цикла вызывает появление $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в у.-ф. спектрах II и III, который отсутствует в жирноароматических оксимах (X в табл. 1) и алкилфенолах, а также в соединениях, где образование хелатного цикла по тем или иным причинам исключается (I, IV, V). Наличие интенсивного $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в 2-оксифенооксимах VI, VII и VIII свидетельствует об образовании внутримолекулярного хелатного цикла при участии фенольного протона и азота оксимной группировки. Одновременно с этим гидроксил оксимной группы VI, VII и VIII участвует в межмолекулярной водородной связи и строение образующихся ассоциатов в конденсированном состоянии и в концентрированных растворах в CCl_4 можно представить в виде циклических димеров А или линейных *n*-меров Б:



Применяя к исследуемым системам критерий Пиментала и Мак-Келлана (⁶) $I_{\text{ac}} / I_{\text{св}}^2 = \text{const}$, где I_{ac} и $I_{\text{св}}$ — интенсивность в максимуме поглощения ν_{OHac} и $\nu_{\text{OHсв}}$, можно прийти к выводу, что в растворе CCl_4 наиболее вероятным представляется образование циклических димеров А.

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. R. Swanson, U. S. Pat., 3 428 449, 1969. ² Б. Н. Ласкорин и др., Цвет. мет., № 6, 19 (1971). ³ R. S. Rasmussen, D. D. Tuncliff, J. Am. Chem. Soc., 71, 1068 (1949). ⁴ A. E. Martin, Nature, 166, 474 (1950). ⁵ L. Joris, P. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 90, 4589 (1968). ⁶ Дж. Пиментал, О. Мак-Келлан, Водородная связь, М., 1964.