

На правах рукописи



003069676

СЕМИН ИГОРЬ ВАЛЕРЬЕВИЧ

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'И.В. Семин', enclosed in a simple oval outline.

СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ НИТРОЗОФЕНОЛОВ,
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ДИМЕРИЗАЦИИ

02 00 03 – органическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2007

Работа выполнена на кафедре органической химии и технологии органических веществ Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» (г Красноярск)

Научный руководитель

доктор химических наук,
доцент

Товбис Михаил Семенович

Официальные оппоненты

доктор химических наук,
профессор

Твердохлебов Владимир Павлович

кандидат химических наук,
доцент

Барнаков Чингиз Николаевич

Ведущая организация


Институт химии и химической технологии СО РАН (г Красноярск)

Защита состоится 25 мая 2007 г в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212 253 02 при Сибирском государственном технологическом университете по адресу. 660049, г Красноярск, пр Мира, 82

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке СибГТУ

Автореферат разослан 20 апреля 2007 г

Ученый секретарь
диссертационного совета

 - Фабинский П В

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нитрозофенолы – это соединения, нашедшие широкое применение в различных отраслях производства, при получении красителей для цветной фотографии и жидких лазерных систем, современных лекарственных препаратов, в резиновой промышленности как ускорители вулканизации ряда каучуков. Важное значение нитрозофенолы имеют в качестве полупродуктов в органическом синтезе, так как используются для перехода к соединениям других классов к бензохинонам, хинондиоксима, гидрохинонам, аминифенолам, нитрофенолам и другим органическим соединениям.

В последние годы разработан метод циклизации изонитрозо- β -дикетонс с кетонами, который позволяет получать нитрозофенолы с самыми различными заместителями в кольце и имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами синтеза нитрозофенолов. Однако далеко не все препаративные возможности этой реакции к настоящему времени изучены, кроме того, почти не исследованы химические и физико-химические свойства полностью замещенных нитрозофенолов. Поэтому продолжение исследований в данной области представляется актуальным.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с госбюджетным планом научно-исследовательских работ Сибирского государственного технологического университета по теме «Синтез и свойства нитро-, нитрозо- и аминоксикароматических и гетероциклических соединений», № гос рег 01200506507.

Цель работы. Расширение препаративных возможностей реакции циклоароматизации изонитрозо- β -дикетонс с кетонами и изучение физико-химических свойств и строения получаемых нитрозофенолов.

Задачи исследования

- Получение новых нитрозофенолов по реакции циклоароматизации на основе диметилового эфира ацетондикарбоновой кислоты
- Изучение реакции окисления нитрозофенолов и синтез недоступных ранее нитрофенолов
- Исследование распада димерных пространственно-затрудненных нитрозофенолов в щелочной среде
- Изучение равновесия между димерной и мономерной формами пространственно-затрудненных нитрозофенолов в среде органического растворителя

Научная новизна. Впервые получены полностью замещенные нитрозофенолы с метоксикарбонильными заместителями в кольце. При окислении синтезированных нитрозофенолов пероксидом водорода в щелочной среде образуются недоступные ранее нитрофенолы с этоксикарбонильными и метоксикарбонильными заместителями в ядре. С помощью ЯМР ^1H метода впервые обнаружено, что в среде органического растворителя существует равновесие между мономерной и димерной формами пространственно-затрудненных нитрозофенолов. Установлено, что увеличение

стерических препятствий в молекулах нитрозофенолов увеличивает прочность димерной формы относительно мономерной

Практическая значимость. Синтезирован ряд новых нитрозо- и нитрофенолов, которые могут стать ценными полупродуктами в органическом синтезе. Запатентован удобный одностадийный метод синтеза алкилированных *орто*-нитрофенолов

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении экспериментов по синтезу, в обработке полученных экспериментальных данных, в интерпретации данных ЯМР, УФ и ИК спектров

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на следующих конференциях: 1-м Международном форуме (6-й Международной конференции) “Актуальные проблемы современной науки” (Самара 2005 г.), Всероссийской научно-практической конференции “Лесной–химический комплексы – проблемы и решения” (Красноярск, 2005), Международной конференции по органической химии “Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности” (Санкт-Петербург 2006), IV Международной научной конференции “Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий” (Томск, 2006) Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и студентов “Лесной–химический комплексы – проблемы и решения” (Красноярск, 2006)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в центральной печати и 7 статей в сборниках конференций различного уровня, получено положительное решение о выдаче патента

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора по теме исследования, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 108 страницах, содержит 21 схему, 17 рисунков, 8 таблиц. Библиография насчитывает 118 наименований

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь в проведении рентгеноструктурных исследованиях д.х.н., профессору Кирику С.Д., за помощь в исследованиях методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии в н.с. ИХХТ СО РАН, к.х.н. Соколенко В.А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В литературе имеется значительное число работ, посвященных различным реакциям получения нитрозофенолов. Однако о получении нитрозофенолов по реакции циклоароматизации изонитрозо- β -дикетонильных соединений с диэтиловым эфиром ацетондикетонной кислоты до настоящего времени известно очень мало, а реакция с другими эфирами ацетондикетонной кислоты не проводилась вовсе.

Поэтому в рамках настоящей работы синтезированы нитрозофенолы по реакции изонитрозо- β -дикетонных с диэтиловым эфиром ацетондикетонной кислоты и диметилловым эфиром ацетондикетонной кислоты. Все нитрозофенолы с двумя метоксикарбонильными группами в кольце и большая

часть нитрозофенолов с этоксикарбонильными заместителями получены впервые

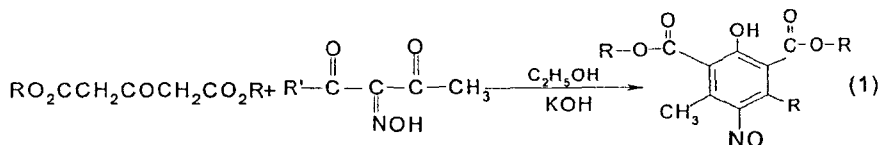
В ходе изучения химических свойств этих соединений были проведены реакции окисления алкил-*орто*-нитрозофенолов, медных комплексов *орто*-нитрозофенолов, метиларилзамещенных *пара*-нитрозофенолов, а также метокси- и этоксикарбонилзамещенных *пара*-нитрозофенолов. При окислении последних получены недоступные ранее нитрофенолы.

Нитрозофенолы с алкоксикарбонильными заместителями интересны в качестве объекта исследования тем, что для них, в отличие от всех известных нитрозофенолов, существовало предположение о димеризации. Это необычное явление исследовано в настоящей работе.

В ходе исследования для доказательства строения продуктов реакций и изучения димеризации широко использовали данные ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , УФ спектроскопии, рентгенографии.

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОЗОФЕНОЛОВ СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ В КОЛЬЦЕ.

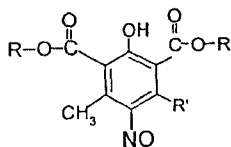
Реакцию конденсации сложных эфиров ацетондихлоруксусной кислоты с изонитрозо- β -дикетонами осуществляли при комнатной температуре в среде спиртовой калиевой щелочи (Схема 1)



В результате реакции был получен ряд нитрозофенолов, данные по синтезу которых приведены в табл 1

Таблица 1

Алкоксикарбонилзамещенные *n*-нитрозофенолы



Соединение	R	R'	T _{пл} , °C	Выход %	$\nu_{\text{C=O}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{C=O-N}}$, см ⁻¹	λ, ϵ (0,1н NaOH)
I	CH ₃	CH ₃	120	45	1737	1669	630 нм, 68
II	CH ₃	C ₆ H ₅	106	40	1738	1686	640 нм, 40

III	CH ₃	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	146	40	1738	1676	645 нм, 76
IV	CH ₃	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	145	40	1739	1673	645 нм, 80
V	C ₂ H ₅	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	130	46	1739	1692	645 нм, 70
VI*	C ₂ H ₅	CH ₃	106	51	1728	1673	630 нм, 56
VII*	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	82	25	1731	1665	640 нм, 25
VIII*	C ₂ H ₅	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	130	55	1735	1685	645 нм, 90

* - Отмечены известные соединения, все остальные получены впервые

Приведенные в таблице 1 данные ИК спектров относятся к валентным колебаниям карбонильной группы, характерных для данных соединений. На рис. 1 приведен типичный ИК спектр для нитрозофенола VI

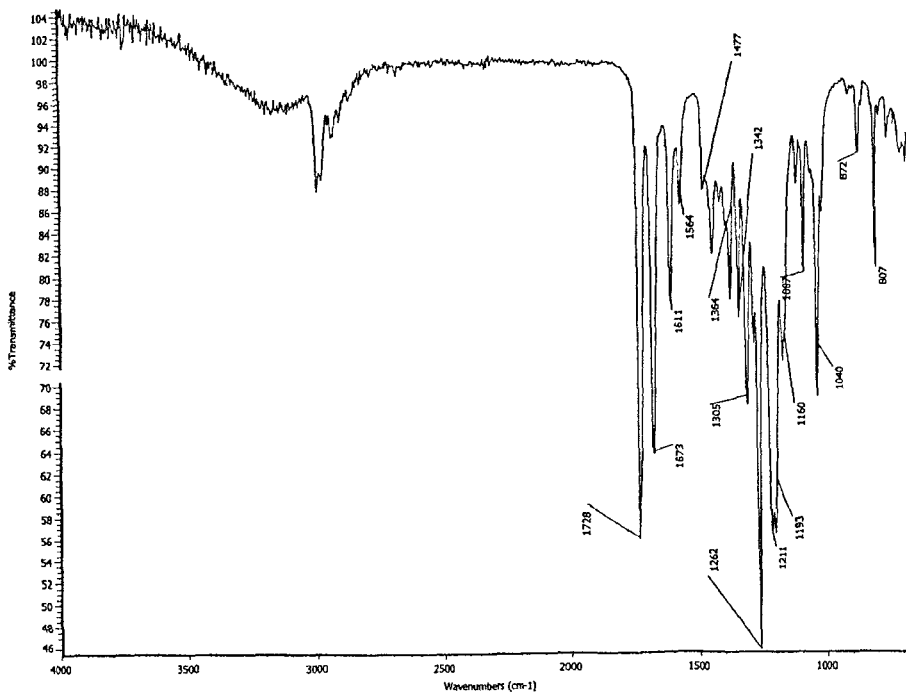
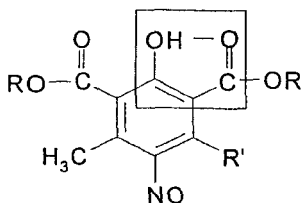


Рисунок 1 - ИК спектр 2,6-дизоксикарбонил-3,5-диметил-4-нитрозофенола

Мы полагаем, что диалкоксикарбонилзамещенные нитрозофенолы существуют в нитрозоформе в отличие от подавляющего большинства известных нитрозофенолов, которые находятся в форме хинонмонооксимного таутомера. На наш взгляд, такая особенность нитрозофенолов со сложноэфирными группами обусловлена тем, что гидроксильная группа образует прочную внутримолекулярную водородную связь с одной из двух алкоксикарбонильных групп.



где R = CH₃, C₂H₅,

R' = CH₃, C₆H₅, *n*-ClC₆H₄, *n*-BrC₆H₄

Это и подтверждают ИК спектры (табл. 1), в которых валентные колебания карбонильных групп дают две полосы поглощения: одну в области 1670-1690 см⁻¹ и вторую в области 1725-1740 см⁻¹. Из литературных данных известно, что полоса поглощения карбонильной группы метилового эфира 5-нитрозосалициловой кислоты, в которой имеется прочная внутримолекулярная водородная связь (ВВС), имеет в ИК спектре частоту 1670 см⁻¹. В то же время для метилового эфира 3-гидрокси-6-нитрозобензойной кислоты, в которой ВВС заведомо отсутствует, карбонильная группа дает в ИК спектре полосу с частотой 1730 см⁻¹. Таким образом, данные ИК спектров подтверждают, что во всех синтезированных нитрозофенолах с двумя алкоксикарбонильными группами одна из них является свободной, а вторая связана прочной ВВС с гидроксильной группой. Это косвенно доказывает, что нитрозофенолы I – VIII находятся в нитрозоформе.

Для дополнительного подтверждения строения полученных нитрозофенолов были записаны ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C спектры в среде дейтерохлороформа. Во всех спектрах ЯМР ¹H имеется сигнал метильной группы кольца в виде синглета с химсдвигом в области 2,5-3 м.д., при наличии арильного заместителя мультиплет фенольных протонов в области 7-7,5 м.д. Сигнал метильной группы метоксикарбонила – синглет, химсдвиг в области 4 м.д. Этоксикарбонильная группа дает квартет протонов метильной группы в области 4-4,5 м.д. и триплет протонов метиленовой группы в области 0,9-1,5 м.д. В спектре ЯМР ¹³C имеются сигналы атомов углерода кольца и заместителей, близкие к расчетным значениям.

Существование всех синтезированных нитрозофенолов в нитрозоформе подтверждается с помощью электронных спектров в видимой области. В табл. 1 приведены данные по поглощению в интервале длин волн 600-700 нм, характерному для $n - \pi^*$ перехода нитрозогруппы. Большие значения коэффициента молярной экстинкции ($\epsilon = 25-90$) говорят о нахождении нитрозофенолов в нитрозоформе, так как обычные нитрозофенолы в основном

существуют в форме хиноноксимного таутомера и значение ϵ для них составляет величину от 2 до 15

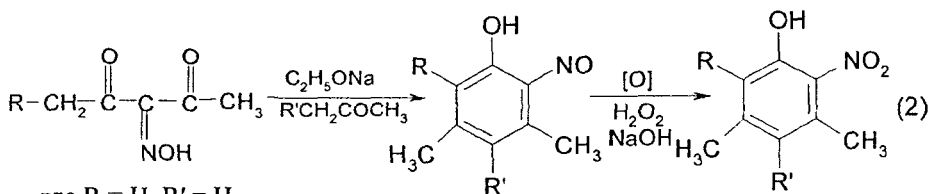
Помимо получения нитрозофенолов по реакции конденсации в среде спиртовой калиевой щелочи, мы провели синтез нитрозофенолов в более мягких условиях. Для этого в качестве основания нами был использован основной цеолит Cs- β , на поверхности которого проводили конденсацию в среде абсолютного диэтилового эфира. Несомненным достоинством применения цеолита Cs- β оказалась простота выделения полученного продукта. Однако ценность этого метода несколько снижается из-за гораздо большей длительности 3-5 суток вместо 2-3 часов в аналогичной реакции с применением спиртовой щелочи.

ОКИСЛЕНИЕ НИТРОЗОФЕНОЛОВ.

Одной из важнейших реакций нитрозофенолов является их способность окисляться в нитрофенолы. На первый взгляд, эта реакция не имеет важного препаративного значения, поскольку большинство фенолов легко вступают в реакцию нитрования, образуя нитрофенолы. Однако иногда фенолы с определенным набором заместителей получить сложно, а зачастую невозможно.

Реакция циклизации изонитрозо- β -дикарбонильных соединений с кетонами дает возможность получать нитрозофенолы с алкильными, арильными, гетерильными и сложноэфирными заместителями в кольце. Фенолы с таким набором заместителей чаще всего недоступны. Поэтому, синтезировав пространственно-затрудненные нитрозофенолы (табл. 1), мы получили возможность перехода к соответствующим недоступным ранее нитрофенолам. Получая по реакции циклизации, например, алкилированные *орто*-нитрозофенолы, можно перейти от них к соответствующим *орто*-нитрофенолам, при этом нет необходимости получать исходные алкилфенолы с алкильными группами в определенных положениях.

На схеме показан путь синтеза алкил-*орто*-нитрофенолов без получения соответствующих алкилфенолов:



где R = H, R' = H,

R = H, R' = CH₃,

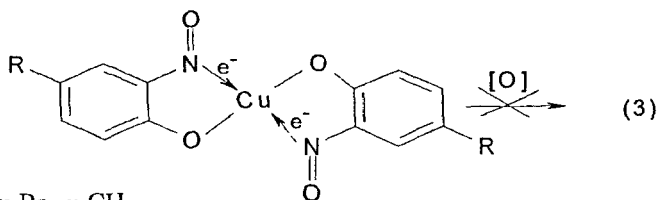
R = CH₃, R' = H

Оne-pot синтез алкил-орто-нитрофенолов

R	R'	Время циклизации, час	Продукт циклизации	Время окисления, час	Продукт окисления 15% пероксидом водорода, 40°C	Выход %	Т пл °С (Тпл лит)
H	H	3	3,5-Диметил-2-нитрозофенол	2	3,5-Диметил-2-нитрофенол	80	66(66)
H	CH ₃	3	3,4,5-Триметил-2-нитрозофенол	2	3,4,5-Триметил-2-нитрофенол	39	87(87)
CH ₃	H	3	3,5,6-Триметил-2-нитрозофенол	2	3,5,6-Триметил-2-нитрофенол	62	96(98)

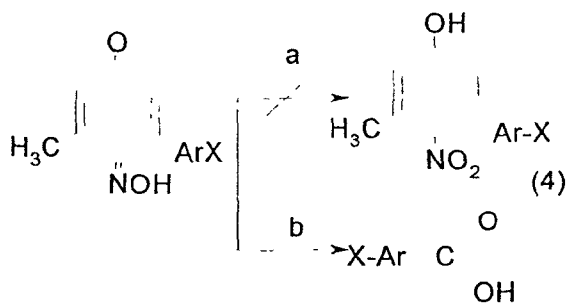
Как видно из данных таблицы 2, циклизация с последующим окислением промежуточно образующихся нитрозофенолов прошла успешно. Преимущества данной схемы синтеза очевидны. Во-первых, нет необходимости получать 3,5-диметилфенол и триметилфенолы, что само по себе затруднительно. Во-вторых, нет необходимости выделять промежуточные нитрозофенолы, т.к. и циклизация, и последующее окисление проводится в щелочной среде, т.е. реализуется вариант one-pot синтеза. Конечные продукты – орто-нитрофенолы легко отгоняются из реакционной массы с водяным паром. По данному одностадийному методу синтеза алкил-орто-нитрофенолов подана заявка на изобретение и получено положительное решение о выдаче патента.

Известно, что по реакции Кронхейма легко можно получать некоторые устойчивые медные комплексы орто-нитрозофенолов. Попытка окислить такие комплексы (схема 3) не удалась ни в аналогичных, ни в более жестких условиях. Вероятно, ион меди при комплексообразовании настолько понижает электронную плотность на атоме азота нитрозогруппы, что окисление не идет.



R = *n*-Cl, *n*-Br, *n*-CH₃

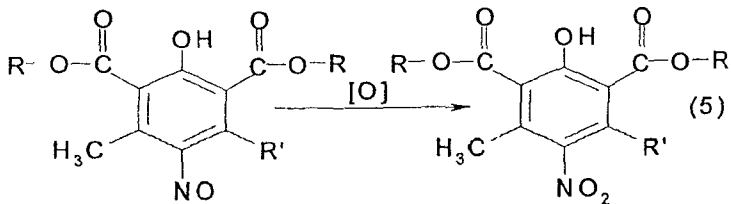
Следующим шагом в изучении окисления нитрозофенолов стала попытка окислить 3-метил-5-арил-4-нитрозофенолы 30% пероксидом водорода (схема 4) Ожидалось получить при 40°C в щелочной среде соответствующие нитрофенолы

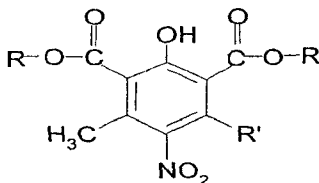


X = *n*-Br, *n*-Cl, *n*-CH₃O, H

Однако в спектре ЯМР ¹H выделенных продуктов окисления отсутствовал ожидаемый сигнал метильной группы кольца в области 2,5 мд. В то же время было обнаружено наличие двух сигналов протонов ароматического кольца в виде дублетов в области 7,0-8,0 мд. Это дало основания предполагать, что в процессе окисления произошло разрушение хиноидного кольца хиноноксима, таутомерного нитрозофенолу, и образовались соответствующие замещенные бензойные кислоты. И действительно, ЯМР спектр заведомо синтезированных бензойных кислот с такими же заместителями полностью совпал со спектром продуктов окисления. Таким образом, окисление идет не по пути а, по пути б (схема 4).

Исследование реакции окисления мы продолжили на нитрозофенолах, полученных из кетонов со сложнoэфирными заместителями. Эти нитрозофенолы подвергли окислению перекисью водорода в щелочной среде (схема 5) и, как и предполагалось, получили замещенные нитрофенолы на их основе.



Алкоксикарбонилзамещенные *para*-нитрофенолы

№ соединения	R	R'	T пл, °C	Выход %	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=O} \text{ н.}, \text{см}^{-1}$
IX	CH ₃	CH ₃	127	33	1734	1670
X	C ₂ H ₅	CH ₃	72	20	1736	1634
XI	CH ₃	C ₆ H ₅	87	18	1740	1688
XII	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	108	18	1731	1661
XIII	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl	106	45	1739	1682
XIV	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ Cl	118	48	1737	1660
XV	CH ₃	C ₆ H ₄ Br	156	43	1737	1679
XVI	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ Br	142	45	1737	1678

Все нитрофенолы получены впервые. В ИК спектрах, как и для соответствующих нитрозофенолов, четко видно две полосы поглощения, относящиеся к свободной алкоксикарбонильной группе ($1730-1740 \text{ см}^{-1}$) и к связанной прочной ВВС (в основном $1660-1680 \text{ см}^{-1}$). В ЯМР ¹H спектре обнаруживаются сигналы протонов арильного заместителя, метильной группы кольца, метильной и этильной групп алкоксикарбонила и гидроксильной группы. В УФ спектрах в водно-щелочном растворе имеется максимум поглощения нитрофенолят-аниона в области 395 нм с коэффициентом молярной экстинкции от 12000 до 18000 и отсутствует пик в видимой области в районе $630-650 \text{ нм}$, наблюдавшийся для анионов соответствующих нитрозофенолов.

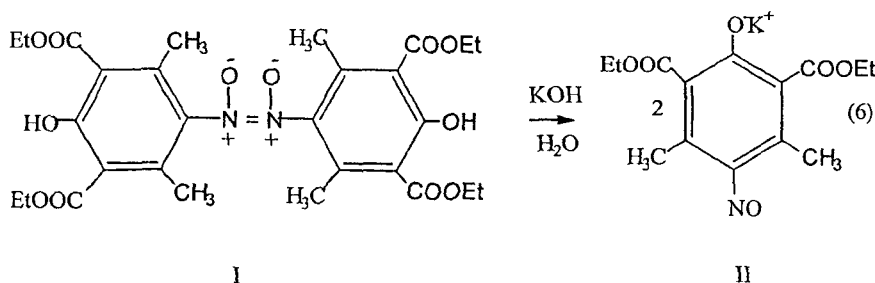
ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОЗОФЕНОЛОВ.

В более ранних исследованиях было замечено, что нитрозофенолы со сложнэфирными заместителями существуют только в нитрозоформе, это

наблюдение подтверждено и нашими данными (см выше) Это редкий случай, так как подавляющее большинство нитрозофенолов существуют в хиноноксимной форме Но самое необычное заключается в другом Для немногих известных нитрозофенолов, существующих в нитрозоформе, например, для нитрозосалициловой кислоты и ее эфиров, характерна темно-зеленая или синяя окраска кристаллов, обусловленная поглощением нитрозогруппы в длинноволновой области

Однако для синтезированных нами по реакции циклоароматизации нитрозофенолов с алкоксикарбонильными группами зеленая окраска кристаллов отсутствует все они представляют собой белые либо бледно-желтоватые кристаллы И только при растворении в водной щелочи наблюдается постепенное изменение окраски от оранжевой до ярко-зеленой

На основании изменений, происходящих в УФ спектрах для нитрозофенола VI, в предыдущих работах было предположено, что имеет место медленный распад калиевой соли димера (I) на две молекулы соли мономера (II) (схема 6)



Для подтверждения этой версии мы исследовали нитрозофенолы методом ЯМР¹H спектроскопии в среде D₂O+KOH На рис 2 приведен спектр соединения VI После растворения предполагаемого димера в 0,1н KOH в D₂O получился раствор оранжевого цвета, который постоянно изменял окраску и за один час становился изумрудно-зеленым В ходе всего эксперимента неоднократно записывались ЯМР¹H спектры Три из них показаны на рис 2

На приведенных спектрах четко видно, что через 5 минут после растворения сигнал метильной группы бензольного кольца предполагаемого димера 2,11 мд значительно превышает аналогичный сигнал метильной группы предполагаемого мономера 2,37 мд Но уже через 8 минут от начала эксперимента ситуация меняется на противоположную, а через один час сигнал димера вообще практически исчез, и в спектре наблюдается одиночный сигнал метильной группы мономера

Таким образом, нам впервые удалось зафиксировать сигналы метильной группы димера и мономера, а также измерить соотношение интенсивности сигналов метильной группы в мономере и димере, и построить кинетическую кривую увеличения концентрации мономера от времени (рис 3 а)

В тех случаях, когда мы выделяем после синтеза нитрозофенолы не в свободном виде, а в виде калиевых солей, высаживая их из щелочной реакционной среды абсолютным эфиром, все калиевые соли соединений I-VIII получаются в виде ярко-зеленых кристаллов ЯМР¹H спектры солей точно соответствуют спектрам мономерных нитрозофенолов, записанным в щелочной среде

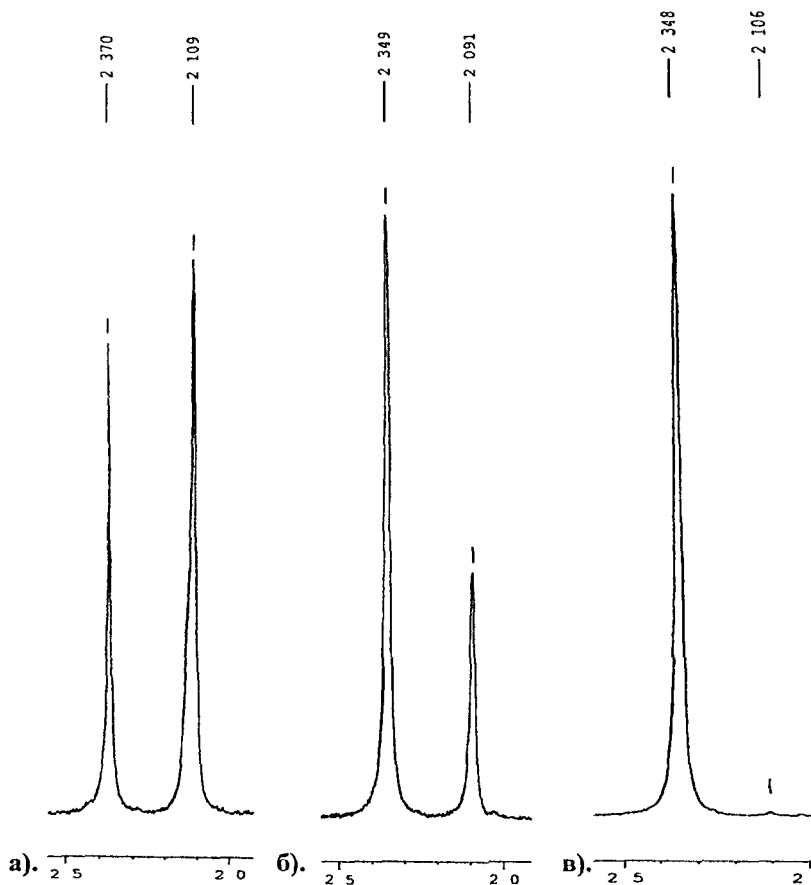


Рисунок 2 – ЯМР ¹H спектры калиевой соли димера VI а) - через 5 минут, б) - через 8 минут, в) – через 1 час

Это наблюдение позволяет нам, записав УФ спектр соли нитрозофенола, считать его заведомо спектром мономерного нитрозофенолят-аниона Растворяя бесцветные кристаллы димерного нитрозофенола VI в водной

щелочи и измеряя оптическую плотность на длине волны максимума поглощения 395 нм, мы получили вторую кинетическую кривую (рис 3 б)

Дополнительное подтверждение димеризации нитрозофенолов в твердом состоянии мы получили, сравнивая ИК спектры соединений I-VIII с литературными данными по димерным нитрозобензолам, в твердом виде представляющим собой азодиоксиды

Оказалось, что у всех известных *транс*-димеров нитрозобензолов в ИК спектрах присутствует полоса поглощения в области от 1253 см^{-1} до 1299 см^{-1} . Из данных таблицы 4 видно, что для всех синтезированных нами диалкоксикарбонилзамещенных нитрозофенолов в ИК спектре присутствует эта полоса, имеющая высокую интенсивность

Таблица 4

Валентные колебания *транс*-димеров нитрозофенолов

Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Частота поглощения димера	1267	1270	1269	1270	1272	1262	1265	1269

Возникает вопрос почему синтезированные по реакции циклоароматизации нитрозофенолы I-VIII в отличие от сотен известных нитрозофенолов димеризованы?

Одним лишь нахождением в нитрозофенольной форме димеризацию объяснить нельзя, поскольку известно существование нескольких *пара*-нитрозофенолов с ацильной или с алкоксикарбонильной группой в *орто*-положении к фенольному гидроксилу, которые также существуют в виде нитрозофенольного таутомера, однако они полностью мономерны

Наряду с этим известно, что стерические затруднения в молекулах замещенных нитрозобензолов увеличивают долю димера в растворах. Поэтому мы предполагаем, что в наших полностью замещенных нитрозофенолах из-за стерических препятствий целиком нарушается сопряжение между гидроксилом и нитрозогруппой, вследствие чего и появляется такая аномалия в ряду нитрозофенолов, как димеризация молекул

Для экспериментального подтверждения такого вывода представлялось интересным провести подобное исследование и с нитрозофенолами, полученными по реакции циклизации с диметилловым эфиром ацетондихлорановой кислоты

Кинетические кривые увеличения концентрации мономера нитрозофенола VI

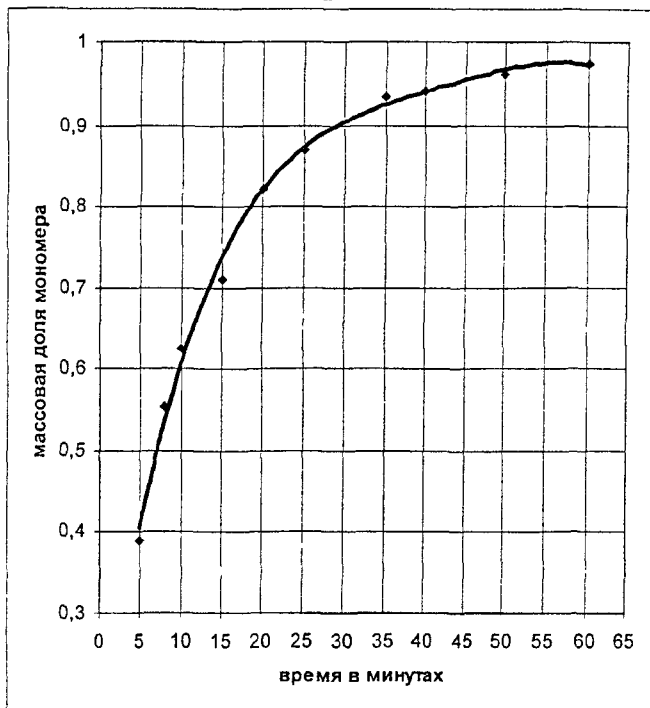
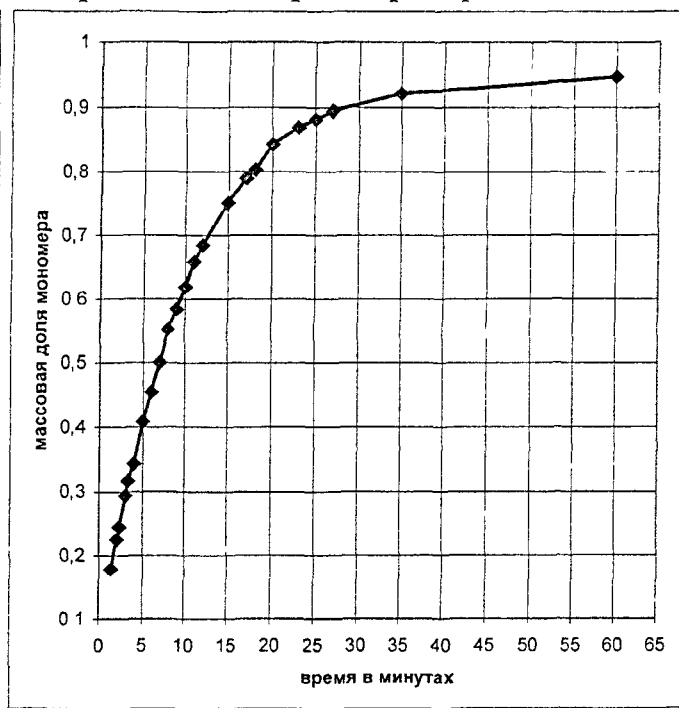


Рисунок 3 – а Кривая, построенная по данным ЯМР ^1H спектра



б Кривая, построенная по данным УФ спектра на длине волны 395 нм в 0,1 н растворе КОН

Как мы и предполагали, уменьшение стерических препятствий метоксикарбонильной группы по сравнению с этоксикарбонильной значительно ускорило переход димерных нитрозофенолов в мономерные на примере нитрозофенола I в щелочном растворе, который изменял цвет с оранжевого на зеленый всего за 7 минут вместо 1 часа для нитрозофенола VI. Однако в связи с тем, что первое измерение из-за технических трудностей удается выполнить только через 5 минут после растворения, зафиксировать распад димера в мономер методом ЯМР ^1H спектроскопии в среде $\text{D}_2\text{O}+\text{KOH}$ нам не удалось. В то же время с помощью метода УФ спектроскопии это превращение легко наблюдается.

Для всех нитрозофенолов мы исследовали кинетику распада димера при 25°C спектрофотометрическим методом, получив константы скорости первого порядка (табл. 5). При сравнении соединений с различными заместителями видно, что при увеличении стерических препятствий константы скорости значительно уменьшаются.

Таблица 5
Константа скорости распада димерных *n*-нитрозофенолов

Соединение	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$k \cdot 10^3$ с^{-1}	16,8	6,1	14,2	9,3	3,6	1,8	1,7	5,4
r^*	0,981	0,987	0,998	0,999	0,992	0,999	0,995	0,994

* - коэффициент линейной корреляции

Таким образом, мы экспериментально показали, что даже небольшое уменьшение объема заместителей приводит к существенному ускорению распада димера на мономерные нитрозофенолят-ионы.

Следующим шагом стало исследование нитрозофенолов методом ЯМР ^1H в органическом растворителе - дейтерированном хлороформе (рис. 4). Для диэтоксикарбонилзамещенного нитрозофенола VI при концентрации 0,5 моль/л мы обнаружили в спектре ЯМР ^1H только один сигнал метильной группы димера на 2,5 мд. Но зато при разбавлении раствора в 4 раза в спектре появляется еще и второй сигнал метильной группы мономера, который при дальнейшем разбавлении увеличивался, а сигнал димера одновременно уменьшался. При начальной концентрации 0,5 моль/л в спектре также можно было наблюдать одиночный сигнал гидроксигруппы димера в виде синглета в области 12 мд, который при дальнейшем разбавлении уменьшался и появлялся второй сигнал гидроксильной группы мономера в области 12,5 мд. Интенсивность этого сигнала при разбавлении увеличивалась, а сигнал димера при большом разбавлении практически исчезал.

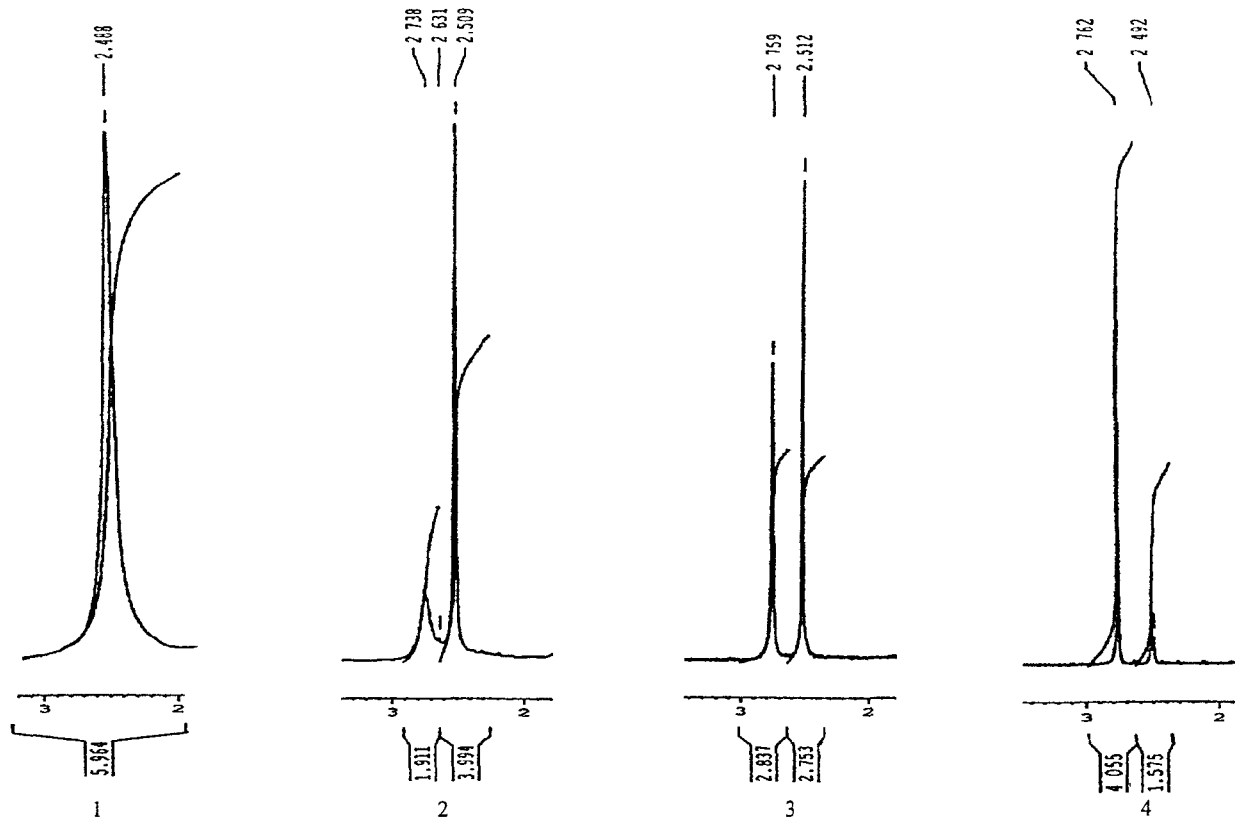


Рисунок 4 - ЯМР ^1H спектры при уменьшении концентрации 2,6- диэтоксикарбонил-3,5-диметил-4-нитрозофенола в CDCl_3

Полученные данные были сведены в таблицу 6, с их помощью нам удалось вычислить константу равновесия для соединения VI

Таблица 6

Соотношение мономерной и димерной форм нитрозофенола VI в дейтерохлороформе при различных концентрациях

№ опыта	Концентрация общая моль/л	Массовая доля мономера	Концентрация мономера моль/л	Концентрация димера моль/л	K_p
1	0,5	-	-	0,5	-
2	0,25	-	-	0,25	-
3	0,125	-	-	0,125	-
4	0,0625	0,33	0,0206	0,0209	0,020
5	0,0312	0,41	0,0125	0,0092	0,017
6	0,0156	0,51	0,00796	0,00382	0,017
7	0,0078	0,60	0,00468	0,00156	0,014
8	0,0039	0,66	0,00257	0,000663	-
9	0,00195	0,72	0,00140	0,000273	-

$$K_p = \frac{[\text{мономер}]^2}{[\text{димер}]}$$

Отсюда $K_p = 0,016 \pm 0,004$ при 25°C

Такое малое значение K_p говорит о том, что в растворе CDCl_3 преобладает димер и только в очень разбавленных растворах удается наблюдать сигнал мономерной формы

Для диметоксикарбонилзамещенных нитрозофенолов на примере соединения I мы получили аналогичную картину. Однако в этом случае константа равновесия составила значительно большую величину $0,051 \pm 0,01$ при 25°C , что также говорит о меньшей устойчивости димера при снижении объема заместителя

На двух приведенных примерах мы впервые наблюдали для нитрозофенолов наличие равновесия между димерной и мономерной формами в среде органического растворителя. Это явление для нитрозофенолов ранее не было известно

В спектре ЯМР ^{13}C нам не удалось обнаружить сигналы мономера. Это связано с тем, что для записи спектра ЯМР ^{13}C необходимо создавать высокую концентрацию нитрозофенола, при которой весь он оказывается в форме димера

ВЫВОДЫ

- 1 Впервые получен ряд функционально замещенных *para*-нитрозофенолов с метоксикарбонильными группами в кольце
- 2 Впервые исследовано окисление этокси- и метоксикарбонилзамещенных нитрозофенолов При окислении нитрозофенолов получены ранее не известные нитрофенолы Разработан и запатентован новый способ одностадийного получения алкил-*ortho*-нитрофенолов из алифатических предшественников Установлено, что медные комплексы *ortho*-нитрозофенолов в реакцию окисления не вступают из-за понижения электронной плотности на нитрозогруппе Показано, что окисление арилзамещенных нитрозофенолов приводит к образованию бензойных кислот, а не к арилнитрофенолам
- 3 Методами ЯМР ¹H и УФ спектроскопии исследована кинетика реакции распада димерных нитрозофенолов со сложноэфирными заместителями на мономерные в щелочной среде, получены константы скорости первого порядка, возрастающие при уменьшении стерических препятствий в молекуле
- 4 Впервые показано, что в среде органического растворителя устанавливается равновесие между димерной и мономерной формой пространственно-затрудненных нитрозофенолов
- 5 Экспериментально подтверждено, что увеличение стерических препятствий в значительной степени влияет на димеризацию молекул нитрозофенолов, смещая равновесие в сторону димера Вычислены константы равновесия димер-мономер

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 1 Семин, И В Исследование реакции деоксимирования хиноноксимонов [Текст] / И В Семин, М С Товбис // Тез докл Всерос науч-практ конф «Лесной-химической комплексы – проблемы и решения» Красноярск, 2004 – С 258-261
- 2 Семин, И В Синтез метиларилзамещенных *p*-бензохинонов [Текст] / И В Семин // Тез докл I Междунар фор, VI Междунар конф «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 12-15сент 2005 г) Самара, 2005 – С 82-84
- 3 Товбис, М С Реакция оксимирования и деоксимирования хинономонооксимонов [Текст] / М С Товбис, Г А Субоч, И В Семин, А В Голоунин // Изв вузов Химия и хим технол – 2005 – Т 48 № 8 – С 114-116

- 4 Товбис, М С Синтез нитрозофенолов конденсацией изонитрозо- β -дикетонов с кетонами [Текст] / М С Товбис, Г А Субоч, Н Ф Орловская, И В Семин, А В Голоунин // Изв вузов Химия и хим технол – 2005 – Т 48 № 8 – С 117-118
- 5 Семин, И В Окисление метиларил-замещенных нитрозофенолов пероксидом водорода [Текст] / И В Семин, В А Соколенко, М С Товбис // Тез докл Всерос науч -практ конф «Лесной–химический комплексы – проблемы и решения» Красноярск, 2005, т 1 – С 191-193
- 6 Семин, И В Синтез нитрофенолов окислением нитрозофенолов получаемых по реакции циклоароматизации [Текст] / И В Семин, М С Товбис, В А Соколенко // Тез докл Междунар конф по орг химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» СПб , 2006, – С 342
- 7 Семин, И В Таутомерия и димеризация пространственно-затрудненных *para*-нитрозофенолов [Текст] / И В Семин, М С Товбис, В А Соколенко // Тез докл Междунар конф по орг химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» СПб , 2006, – С 702
- 8 Семин, И В Циклизация изонитрозо- β -дикетонов с активированными кетонами в присутствии основного цеолита Cs- β [Текст] / И В Семин, К П Волчо, М С Товбис // Тез докл IV Междунар науч конф «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» Томск, 2006, – С 311-312
- 9 Семин, И В Синтез пара-нитрозофенолов со сложноэфирными группами с последующим окислением перекисью водорода [Текст] / И В Семин, Е А Чумаков, М С Товбис // Тез докл Всерос науч -практ конф «Лесной–химический комплексы – проблемы и решения» Красноярск, 2006 – Т 3, – С 3-5
- 10 Семин, И В Димеризация пространственно-затрудненных пара-нитрозофенолов / И В Семин, М С Товбис, В А Соколенко // Журн орган химии –2007 –Т 43, – № 4 – С 545-548
- 11 Положительное решение по заявке № 2006108092/04 МПК С 07 С 205/22 Способ получения алкил-орто-нитрофенолов / И В Семин, М С Товбис, В А Соколенко

*Сдано в производство 19 04 07
Формат 60x84 1/16 Усл печ л 1,0
Изд № 6-10 Заказ № 2050 Тираж 100 экз*

*Редакционно-издательский центр СибГТУ
660049, г Красноярск, пр Мира, 82*