

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований показана принципиальная возможность получения химически модифицированного лигнина бензойной кислотой в среде «толуол-тионилхлорид». Получены продукты с количеством прореагировавших гидроксильных групп в лигнине от 0,24 до 7,94

Изучена кинетика ацилирования лигнина бензойной кислотой с применением уравнения Ерофеева-Колмогорова. Рассчитаны константы скорости реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой. Определены термодинамические параметры активированного комплекса по уравнению Эйринга. Значение термодинамических параметров для реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой составило для теплового эффекта реакции $\Delta H = -8,03$ кДж/моль, энтропия акти-

вации $\Delta S = -296$ Дж/моль·К. По найденным параметрам рассчитана свободная энергия Гиббса активации реакции ацилирования лигнина бензойной кислотой, ее значение составляет 99,8 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. №3.
2. А.В. Протопопов, Я.В. Фролова, О.В. Радкина. Ацилирование сульфатного лигнина о-аминобензойной кислотой // Ползуновский вестник. –2013, № 1.- С. 222-224
3. А.В. Протопопов, В.В. Коньшин, М.М. Чемерис. Изучение кинетических закономерностей реакции ацилирования древесины // Ползуновский вестник. – 2006, № 2 Т.1.- С. 129-131.
4. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1972. 220 с.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

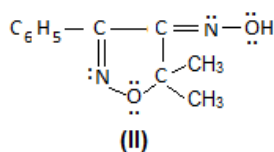
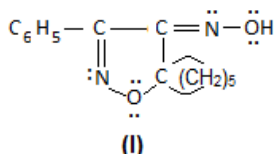
Малюта Н.Г., Ким Н.М., Чурилова Н.Н., Суховерская А.В.

Методом спектрофотометрии и ИК спектроскопии была исследована способность оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов к взаимодействию с катионами: Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sm^{3+} , Cu^{2+} . Показано, что строение оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов влияет на способность к комплексообразованию с катионами металлов различной природы.

Ключевые слова: оксимы, комплексообразование, спектрофотометрия, ИК спектроскопия

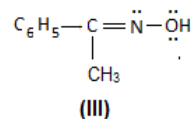
ВВЕДЕНИЕ

Оксимы 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолона (I) и 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона (II), имеющие шесть неподеленных электронных пар на гетероатомах кольца и функции склонны к комплексообразованию [1, 2]:



Нами показано, что оксим ароматического кетона (ацетофенона) этой особенностью

не обладает, что, по-видимому, предопределено его строением:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние строения органических лигандов на их способность к комплексообразованию с катионами металлов I А, II А и других групп исследовано методами спектрофотометрии и ИК спектроскопии.

Спектры ЭМИ сняты на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ с кварцевыми кюветами.

ИК спектры спиртовых растворов солей и оксимов сняты на приборе ФСМ-1202 в области частот $4000-400$ см⁻¹, ИК спектры комплексов выполнены в диске с бромидом калия.

В работе использовали оксими, полученные оксимированием 3-фенил-5,5-дизамещенных-4-изоксазолонов и оксим ацетофенона (реактив). В качестве растворителя использовали этанол. Спектры поглощения растворов снимали при концентрации оксима 0,1 мг/мл, концентрации соли 0,05 мг/мл, раствор сравнения — раствор оксима с концентрацией 0,1 мг/мл. Растворы солей, при использовании в качестве раствора сравнения раствор оксима с концентрацией 0,1 мг/мл, в изучаемой области ЭМИ не поглощают.

Данные эксперимента приведены в таблице 1, где указаны оптические плотности (E) при λ_{\max} . Количество полос поглощения в спектре колебалось от одной до четырех. Оксим ароматического кетона (III) не образует

комплексы с приведенными в табл. 1 катионами.

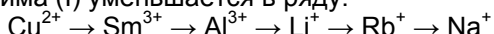
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Из результатов, представленных в таблице 1 следует, что оксим 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона (I) образует комплексы с двухзарядным ионом меди ($\lambda_{\max}=265$ нм, $E=1,916$), слабее взаимодействует с двухзарядным ионом магния ($\lambda_{\max}=290$ нм, $E=0,256$). Данный оксим (I) хорошо взаимодействует с трехзарядными ионами самария ($\lambda_{\max}=235$ нм, $E=0,705$) и алюминия ($\lambda_{\max}=240$ нм, $E=0,435$). Более слабое взаимодействие наблюдается с однозарядными ионами лития ($\lambda_{\max}=340$ нм, $E=0,423$) и рубидия ($\lambda_{\max}=325$ нм, $E=0,394$).

Таблица 1 – Оптические плотности (E) в максимумах спектров поглощения ЭМИ (λ_{\max}) смеси спиртовых растворов солей и оксимов (I) и (II)

Соль		Оксим			
		3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолона		3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона	
		$\lambda_{\max}, \text{нм}$	E	$\lambda_{\max}, \text{нм}$	E
Li ⁺	CH ₃ COOLi	290	0,160	400	0,013
	Li ₂ CO ₃	340	0,423	245	0,250
				265	1,308
				300	0,259
		340	0,247		
Rb ⁺ , CH ₃ COORb		325	0,394	325	0,565
		365	0,228	295	1,035
Na ⁺ , CH ₃ COONa		330	0,156	310	0,951
Sm ³⁺ , (CH ₃ COO) ₃ Sm		235	0,705	250	0,229
		290	0,643	300	0,140
Mg ²⁺ , (CH ₃ COO) ₂ Mg		240	0,196	-	-
		290	0,256	-	-
Al ³⁺ , (CH ₃ COO) ₃ Al		240	0,435	325	0,043
		290	0,352	310	0,117
Cu ²⁺ , (CH ₃ COO) ₂ Cu		215	1,600	215	0,183
		230	1,142	250	0,649
		265	1,916	310	0,214

Исходя из результатов эксперимента, следует, что активность в качестве лиганда у оксима (I) уменьшается в ряду:



Оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолона (II) хорошо комплексуется с однозарядным ионом лития ($\lambda_{\max}=265$ нм,

$E=1,308$), рубидия ($\lambda_{\max}=295$ нм, $E=1,035$) и натрия ($\lambda_{\max}=310$ нм, $E=0,951$). Меньшую активность данный оксим (II) проявляет с двухзарядными ионами меди ($\lambda_{\max}=250$ нм, $E=0,649$), еще слабее взаимодействует с трехзарядными ионами самария ($\lambda_{\max}=250$ нм, $E=0,229$) и алюминия ($\lambda_{\max}=310$ нм, $E=0,117$).

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**

Таблица 2 – Спектральные характеристики исходных оксимов и спиртовых растворов оксимов с катионами металлов

Соединение	ИК спектры, ν , cm^{-1}						
	C=N (изоксазоли нового кольца)	N-O (изоксазо линового кольца)	C-C (ароматич еского ядра)	--OH (оксимной группы)	-CH (ароматиче ского ядра)	-OH (свободна я)	M-N
Оксим 3-фенил- 5,5-пентаметилен- 4-изоксазолон (I)	1637 1550	963 939	1497 1448	3288	820 734		
Оксим 3-фенил- 5,5-диметил-4- изоксазолон (II)	1644 1550	967 919	1498 1431	3285 3257	772 711		
$\text{CH}_3\text{COORb}^+$ оксим (I)	1757	1126	1452	3317	763	3685	520
$\text{CH}_3\text{COORb}^+$ оксим (II)	1755	1186	1448	3325	770	3679	630
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}^+$ оксим (I)	1757	962	1452	3323	684	3683	528
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}^+$ оксим (I)	1765	962	1452	3325	769	3679	520
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}^+$ оксим (II)	1755	1184 1080	1452	3319	742	3620	540

Активность оксима 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон уменьшается в ряду:
 $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$

Таким образом, исходя из вышеприведенного, следует, что оксим 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон (I) склонен к комплексообразованию с двухзарядными (Cu^{2+} , Mg^{2+}) и трехзарядными (Al^{3+} , Sm^{3+}) ионами металлов, тогда как оксим 3-фенил-5,5-диметил-4-изоксазолон (II) с однозарядными (Li^+ , Rb^+).

Влияние строения органических лигандов на их способность к комплексообразованию подтверждается также ИК спектрами (табл. 2).

В ИК спектрах, полученных кристаллических комплексов на основе оксима 3-фенил-5,5-пентаметилен-4-изоксазолон с катионами Rb^+ , Cu^{2+} присутствуют характеристические полосы поглощения связи M-N (связь металл-азот $553\text{--}486 \text{ cm}^{-1}$).

Оксим (III) при этих же условиях не взаимодействует с катионами I A, II A и других групп. Оксимы (I) и (II) по своей структуре различаются только заместителями у 5-го углеродного атома гетероцикла, тогда как оксим (III) радикально отличается своей структурой (наличие ароматического кольца у оксимной группы), что и предопределяет его пассивность в реакциях комплексообразования в спиртовых растворах.

Из результатов исследования также можно сделать вывод, что способность к комплексообразованию проявляют оксимы, содержащие гетероциклы с атомом азота, оксимная группа не вступает в реакцию комплексообразования, а лишь участвует в образовании межмолекулярных водородных связей $\text{O-H}\cdots\text{N}$ [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что оксимы (I) и (II) являются активными лигандами с катионами металлов различной природы, но оксим (I) образует более прочные комплексы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малюта Н.Г., Ким Н.М., Чурилова Н.Н., Суховерская А.В. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия оксимов 3,5-дизамещенных-4-изоксазолонов с катионами s- и p-металлов // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2013, №5. С. 83-85.
2. Абем Э., Лукевиц Э. Фурановые и тиофеновые оксимы: синтез, реакции и биологическая активность // Химия гетероцикл. соед. – 2001. – № 2. – С. 156-186.
3. Суховерская А.В., Черкасова Т.Г., Малюта Н.Г., Чурилова Н.Н. Синтез и кристаллическая структура 3,5-дизамещенных-4-гидроксиимино-2-изоксазолинов // Журн. естеств. и технич. наук. – 2005. – № 12. – С. 48-53.