

СИНТЕЗ 1,3-ДИГІДРОКСИ-2Н-БЕНЗІМІДАЗОЛ-2-ОНУ ТА ГЕНЕРУВАННЯ НІТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

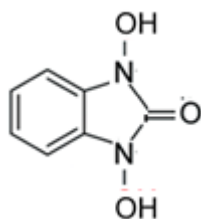
Компанець М. О.¹, Гордєєва І. О.², Зосенко О. О.², Шендрик О. М.²,
Кущ О. В.³, Опейда Й. О.³

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

²Донецький національний університет імені Василя Стуса

³Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАНУ
i.hordieeva@donnu.edu.ua

N-гідроксиіміди добре відомі як селективні органічні каталізатори окиснювальних процесів, в яких відбувається функціоналізація субстратів прямим введенням кисню в С-Н зв'язок. На сьогодні активно проводяться експериментальні та теоретичні дослідження з впливу структури *N*-гідроксиіміду на його каталітичні властивості у двох напрямках: введення електронодонорних і електронаакцепторних замісників у бензольне кільце сполуки, а також зміна структури гетероцикла.



Нами вперше синтезовано новий *N*-гідроксиілід – 1,3-дигідрокси-2Н-бензімідазол-2-он (DNHBI), який має дві N-OH групи. Синтез здійснено за реакцією оксиду бензофуразана з формальдегідом. Структура була доведена ЯМР спектроскопією: ¹H 400 MHz (DMSO-d₆): 13,06 (2H, -OH, широка полоса), 7,56-7,68 (4H, ar H, мультіплет), ¹³C 100 MHz (DMSO-d₆): 169,1 (C=O), 133,3, 131,2, 128,8 (ar C).

Проведено його окислення з метою отримання відповідних аміноксильних радикалів. Радикали генерували шляхом окислення 1,3-дигідрокси-2Н-бензімідазол-2-ону йодбензол діацетатом PhI(OAc)₂ в різних розчинниках (ацетонітрил, суміш вода: ацетонітрил (1:5), етанол) при 30 °С. Накопичення радикала фіксували методом УФ-спектроскопії. 1,3-Дигідрокси-2Н-бензімідазол-2-он має дві смуги поглинання в УФ-області спектру, λ_{max} яких залежать від розчинника (197 і 224 нм в ацетонітрилі і 203 і 230 нм в етанолі). При додаванні йодбензол діацетату до розчину *N*-гідроксиіміду з'являється нова смуга 350-470 нм з λ_{max} = 397 нм в етанолі і 387 нм в ацетонітрилі. З часом інтенсивність поглинання радикала зменшується через його спонтанний

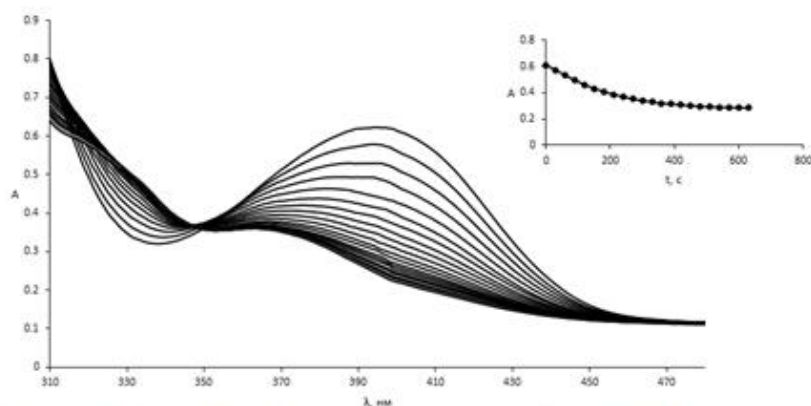


Рис. УФ-спектр розчину DNHBI ($5 \times 10^{-3} M$) і PhI(OAc)₂ ($5 \times 10^{-4} M$) в етанолі при 30 °С

неефективний розпад, що є характерним для такого типу радикалів. Показано, що в етанолі константа швидкості розпаду радикала значно вище константи в ацетонітрилі, що може свідчити про взаємодію радикала із молекулою етанолу за механізмом відриву атома водню від метильної групи спирту з утворенням алкільного радикала та регенерацією вихідного *N*-гідроксиіміду. Така реакція є ключовою в каталітичних процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем за участю *N*-гідроксиілідів.