

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АРИЛЗАМІЩЕНИХ ФТАЛІМІД-*N*-ОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ У РЕАКЦІЯХ ВІДРИВУ Н-АТОМА ВІД α -С-Н ЗВ'ЯЗКІВ БЕНЗИЛОВИХ СПИРТІВ

*Мельнікова А. М.*¹, Гордєєва І. О.¹, Компанець М. О.², Куш О. В.^{1,2}, Шендрик О. М.¹

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна

a.melnikova@donnu.edu.ua

Увага до *N*-гідрокси сполук обумовлена їх ефективністю в якості каталізаторів аеробного окиснення органічних субстратів. Найбільш відомим представником *N*-гідрокси імідів є *N*-гідроксифталімід (NHPI), який у процесах аеробного окиснення легко генерує *in situ* фталімід-*N*-окисильні радикали (PINO). Утворені радикали в каталітичному циклі здатні відривати атоми Гідрогену від аліфатичних зв'язків вуглеводнів, бензилових спиртів. Метою представленої дослідження є вивчення реакційної здатності PINO радикалів в реакціях відриву Н-атома від С-Н зв'язків у залежності від замісників у бензольному кільці NHPI.

У роботі спектрофотометричним методом досліджувались арил заміщені радикали PINO, які були генеровані шляхом окиснення фенільоддіацетатом (PhI(OAc)₂) відповідних арил заміщених NHPI (3-CH₃-NHPI і 3-Cl-NHPI) в ацетонітрилі. При додаванні окисника до розчину *N*-гідрокси сполук в УФ-спектрі спостерігається поява

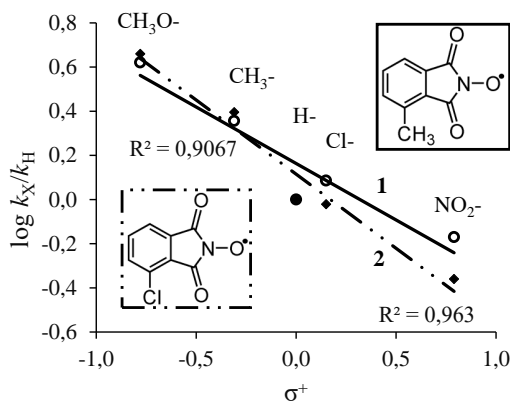


Рис. Залежність Гаммета для реакцій 3-CH₃-PINO (1) і 3-Cl-PINO (2) з *para*-заміщеними бензиловими спиртами

para-заміщених бензилових спиртів з електроно-донорними та електроно-акцепторними замісниками. Отримані дані вкладаються на пряму у координатах рівняння Гаммета з використанням σ^+ констант замісників Брауна-Окамото, що наведено на рисунку. Збільшення кута нахилу залежності для радикала 3-Cl-PINO вказує на зростання впливу полярного фактора на перебіг реакції при введенні електроно-акцепторного замісника порівняно з електроно-донорним 3-CH₃. Отримані із залежностей $\log k_x/k_H$ vs. σ^+ значення параметрів ρ складають -0.51 для 3-CH₃-PINO і -0.67 для 3-Cl-PINO, що вказує на електрофільний характер досліджуваних радикалів і вплив полярних структур у перехідному стані реакції.

нових смуг поглинання у діапазоні 350–500 нм з максимумом 386 нм для 3-CH₃-PINO і 378 нм для 3-Cl-PINO. Абсорбція смуг поглинання радикалів поступово зростає і через деякий час починає зменшуватись, що свідчить про їх розпад. Константи розпаду першого порядку (k_d) визначені за температури 30 °C для 3-CH₃-PINO і 3-Cl-PINO дорівнюють $2.4 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ і $1.0 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ відповідно.

Розраховано константи швидкості реакції відриву атому Гідрогену (k_H) досліджуваними радикалами від α -С-Н зв'язків