

ПАРАМЕТРИ РЕАКТИВНОСТІ У РЕАКЦІЯХ ПЕРЕНОСУ АТОМА ГІДРОГЕНУ ВІД С-Н ЗВ'ЯЗКІВ 2,5-ЗАМІЩЕНИХ ФУРАНІВ ДО *N*-ОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Гордєєва Т. О.¹, Гордєєва І. О.^{1,2}, 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

t.hordieieva@donnu.edu.ua

Селективність процесів окиснення органічних субстратів при використанні NOH-каталізаторів обумовлена реакцією переносу атома Гідрогену від С-Н зв'язків сполук до нітросильних радикалів. Для встановлення факторів, які впливають на реакційну здатність радикалів і субстратів, визначено константи швидкості реакцій між аміноксильними радикалами різної структури та 2,5-дизаміщеними фуранами (k_H , $M^{-1} \cdot s^{-1}$). Арилзаміщені фталімід-*N*-оксильні радикали (PINOs), бензотріазол-*N*-оксильний радикал (BTNO) і радикал віолурової кислоти (RVA) генерували шляхом окиснення відповідних *N*-гідроксисполук фенілгидрацетатом (PhI(OAc)₂) в ацетонітрилі за температури 30 °С. Як субстрати обрано фурфурол, 5-гідроксиметилфуран-2-карбонову кислоту, 2,5-диметилфуран, 5-метилфурфурол, 5-гідроксиметилфурфурол, 2,5-диформілфуран. Методом, заснованим на теорії функціоналу густини (DFT) у «GAMMES-US» з використанням функціоналу B3LYP з базисним набором 6-31G(d,p) розраховано і проаналізовано розподіл спінової заселеності за Маллікеном на атомах Оксигену та Нітрогену в >N-O• фрагменті і електрофільність аміноксильних радикалів, величини енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі Еномо і енергії дисоціації С-Н зв'язків для 2,5-дизаміщених фуранів.

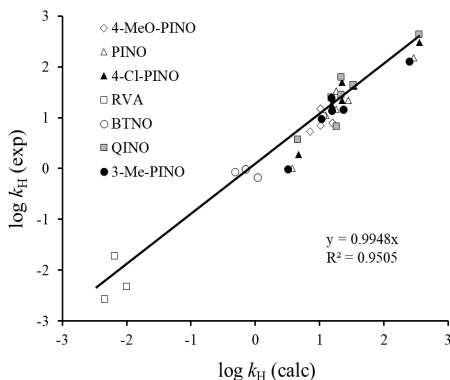


Рис. Порівняння експериментальних констант швидкості реакцій переносу атома Гідрогену з розрахованими за чотирьохпараметричним регресійним рівнянням

Для кількісної оцінки факторів, що визначають реакційну здатність *N*-оксильних радикалів та 2,5-дизаміщених фуранів у реакціях переносу атома Гідрогену, проведено багатфакторний регресійний аналіз, який спирається на двовимірний масив з 35 реакцій, величини констант швидкості яких охоплюють чотири порядки. Запропоноване регресійне рівняння містить чотири незалежні параметри: величини енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі Еномо для 2,5-дизаміщених фуранів, значення електрофільності радикалів ω° та спінові заселеності на атомах Оксигену (SP_O) і Нітрогену (SP_N) у >N-O•

фрагменті нітросильних радикалів: $\log k_H = -(1.88 \pm 1.03) - (11.77 \pm 0.64) \times SP_N - (19.53 \pm 1.42) \times SP_O + (0.006 \pm 0.012) \times \omega^\circ + (28.07 \pm 2.53) \times E_{\text{HOMO}}$, Н.