

# ВСТАНОВЛЕННЯ АКТИВАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ ВІДРИВУ АТОМА ГІДРОГЕНУ ВІД C-H ЗВ'ЯЗКУ ФУРФУРОЛУ ФТАЛІМІД-*N*-ОКСИЛЬНИМ РАДИКАЛОМ

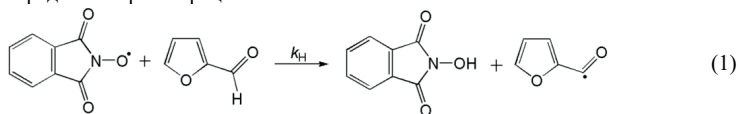
*Кнызньук І. А.*<sup>1</sup>, Гордєєва І. О.<sup>1,2</sup>, Компанець М. О.<sup>2</sup>, Куш О. В.<sup>1,2</sup>, Шендрик О. М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

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

knyzhnyk.i@donnu.edu.ua

Перехід від традиційної нафтохімічної сировини до біовідновлюваних джерел для виробництва базових хімікатів привертає все більше уваги. Фуранові похідні, які можна отримувати із відходів агропромисловості, є джерелом різноманітних продуктів тонкого хімічного синтезу. Використання каталізатору *N*-гідроксифталіміду (NHPI) і окисника молекулярного кисню в процесах оксофункціоналізації фуранів є «зеленою» альтернативою окиснювальним процесам з використанням токсичних стехіометричних окисників. Ключовою реакцією у таких процесах є активація субстратів шляхом відливу Н-атома від C-H зв'язків фталімід-*N*-оксильними радикалами (PINO), що утворюються *in situ* з NHPI. У роботі досліджено кінетику і визначено активаційні і термодинамічні параметри реакції PINO з фурфуролом (реакція (1)), яка перебігає з утворенням ацильного радикала і регенерацією NHPI.



Константи швидкості реакції відливу атому Гідрогену ( $k_H$ ) радикалом PINO від C-H зв'язків фурфуролу визначали у інтервалі температур 16–40 °C в ацетонітрилі з використанням методу УФ-видимої спектроскопії. Радикали PINO були генеровані шляхом окиснення NHPI фенілйоддіацетатом (PhI(OAc)<sub>2</sub>). При додаванні окисника до розчину *N*-гідрокси-імиду в УФ-спектрі спостерігається поява нової смуги поглинання у

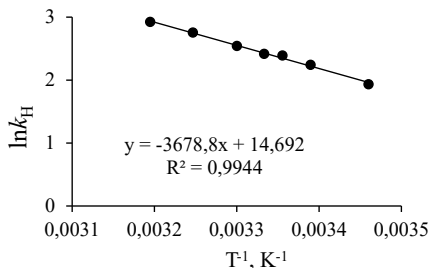


Рис. Залежність логарифма константи швидкості реакції відливу атома Гідрогену від температури у координатах рівняння Арреніуса для реакції PINO з фурфуролом у ацетонітрилі

діапазоні 350–500 нм з максимумом 382 нм. На максимумі накопичення радикала у систему додавали надлишок фурфуролу і спостерігали за швидким зменшенням абсорбції розчину. Розраховані  $k_H$  за різних температур добре вкладаються на пряму у координатах рівняння Арреніуса, що наведено на Рис. Енергія активації реакції дорівнює 30,6 кДж/моль, предекспаненційний множник  $2,4 \cdot 10^6$  л/(моль·с), за температури 25 °C ентальпія активації становить 28,1 кДж/моль, ентропія активації -131,1 Дж/(моль·К) і енергія Гіббса активації 67,2 кДж/моль. Отримані активаційні і термодинамічні

параметри є типовими для реакцій аміноксильних радикалів з альдегідами. Низьке значення енергії активації свідчить про високу реактивність радикалів у таких процесах і вірогідність тунелювання, а негативне значення ентропії активації пояснюється впорядкованим перехідним станом реакції.