

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ 4-МЕТОКСИ-ФТАЛІМІД-*N*-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА У РЕАКЦІЯХ ВІДРИВУ АТОМА ГІДРОГЕНУ ВІД С-Н ЗВ'ЯЗКІВ 2,5-ДИЗАМІЩЕНИХ ФУРАНІВ

*Кулібаба І. І.*¹, Гордєєва І. О.^{1,2}, Компанець М. О.², Куц О. В.^{1,2}, Шендрик О. М.¹

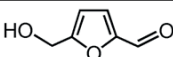
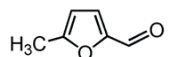
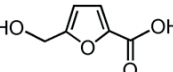
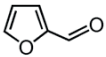
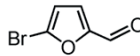
¹Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

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

kulibaba.i@donnu.edu.ua

N-окисільні радикали є ефективними медіаторами в процесах аеробного окиснення органічних сполук за участю *N*-гідроксимідів з утворенням різноманітних окисненісних сполук. *N*-гідроксиміди показали себе як ефективні органічні каталізатори, які допомагають вирішити проблему селективності при оксофункціоналізації синтетичних і природних поліфункціональних сполук. У роботі досліджено ряд заміщених фуранів, які отримують з біовідновлювальної сировини і використовують для синтезу мономерів та інших цінних продуктів шляхом каталітичного радикально-ланцюгового окиснення молекулярним киснем. При використанні органічних каталізаторів *N*-гідроксимідів ключовою стадією окиснення 2,5-дизаміщених фуранів є відрив атома Гідрогену (НАТ) від аліфатичних С-Н зв'язків субстрату *N*-окисільними радикалами. Доцільним було дослідити кінетику НАТ реакцій високореакційного 4-метоксифталімід-*N*-окисільного радикала з фуранами з метою встановлення впливу структури субстратів на їх реакційну здатність в реакціях з амінокисільним радикалом.

Таблиця. Величини k_n для реакції 4-CH₃O-PINO з 2,5-дизаміщеними фуранами у ацетонітрилі 30 °С

Субстрат	k_n , л/(моль·с)
	15,1
	7,9
	7,0
	5,3
	1,5

5-метилфурфурол. Розраховано константи швидкості реакції відриву атома Гідрогену (k_n) 4-CH₃O-PINO від С-Н зв'язків 2,5-дизаміщених фуранів. Реакційна здатність досліджуваних субстратів у реакції з радикалом 4-CH₃O-PINO зростає у наступному порядку: 5-бромфурфурол < фурфурол < 5-гідроксиметилфуран-2-карбонова кислота < 5-метилфурфурол < 5-гідроксиметилфурфурол.

За допомогою спектрофотометричного методу досліджено вплив структури 2,5-дизаміщених фуранів на їх реакційну здатність у реакції з 4-метоксифталімід-*N*-окисільним радикалом (4-CH₃O-PINO), які були генеровані шляхом окиснення 4-метокси-*N*-гідроксифталіміду (4-CH₃O-NHPI) фенілюддіацетатом (PhI(OAc)₂) в ацетонітрилі. При додаванні окисника до розчину 4-CH₃O-NHPI в УФ-спектрі спостерігається поява нової смуги поглинання у діапазоні 400 – 550 нм з максимумом 491 нм. Абсорбція смуги поглинання радикала поступово зростає і через деякий час починає зменшуватись, що свідчить про його розпад. Константа розпаду першого порядку (k_a) визначена за температури 30 °С і дорівнює 2,4·10⁻⁴ с⁻¹. У роботі як субстрати використовувались 5-бромфурфурол, фурфурол, 5-гідроксиметилфуран-2-карбонова кислота, 5-гідроксиметилфурфурол і