

СПОНТАННИЙ РОЗПАД ФТАЛІМІД-*N*-ОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ

Степаненко Г. М.¹, Андреев О. В.¹, Літвінов Ю. Є.², Компанець М. О.²,
Кущ О. В.³, Опейда Й. О.³

¹Донецький національний університет імені Василя Стуса

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

³Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України
stanmh93@mail.ru

N-гідроксифталімід (NHPI) проявляє високу каталітичну активність та селективність дії в реакціях окиснення субстратів молекулярним киснем. Основним його недоліком, що звужує сферу застосування, є спонтанний розпад фталімід-*N*-оксильних радикалів (PINO), які утворюються *in situ* і є ключовими інтермедіатами у таких процесах. Дослідження реакцій перетворення радикалів PINO є важливим для дизайну структур нових більш ефективних каталізаторів класу *N*-гідроксиімідів та оптимізації окиснювальних процесів за його участю.

Нами синтезовано і досліджено заміщені NHPI з електродонорними і електроакцепторними замісниками в бензольному кільці. Проведено порівняння різних методів генерування PINO шляхом окиснення *N*-гідроксифталіміду такими окисниками як: перманганат калію (у воді), церій (IV) аммоній нітрат, йодбензол діацетат (в ацетонітрилі). Накопичення і витрату радикала фіксували методом УФ-спектроскопії. Для проведення кінетичних досліджень радикали PINO генерували шляхом окиснення відповідних NHPI діацетат йодбензолом PhJ(OAc)₂:

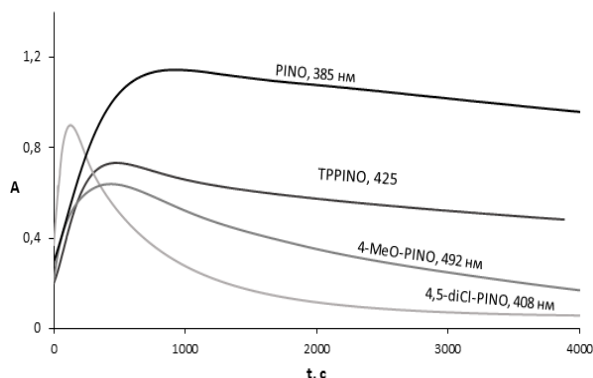
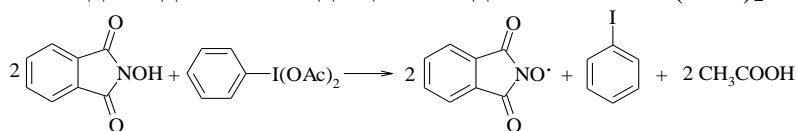


Рис. Кінетичні криві накопичення і витрати радикалів PINO

При додаванні окисника до розчину заміщених NHPI, у видимій області з'являються смуги поглинання нітрокисильних радикалів, що свідчить про накопичення PINO. З часом поглинання зменшується через витрату радикалів в реакції розпаду (див. рис.), кінетика реакції описується рівнянням першого порядку. Для різних за структурою радикалів визначено λ_{max} , розраховано константи швидкості розпаду. Як видно з представленого рисунка, структура

радикала суттєво впливає на швидкості реакцій утворення і розпаду радикалів. Наприклад, 4,5-дихлор-PINO дуже швидко накопичується, але і швидко витрачається в результаті розкладання. Найменші константи швидкості розпаду спостерігаються для незаміщеного PINO і 3,4,5,6-тетрафеніл-PINO. Визначено константи швидкості реакцій розпаду незаміщеного фталімід-*N*-оксильного радикала за різних температур і розраховано активаційні параметри реакції – енергію активації і передекспоненційний множник. Досліджено вплив розчинників на кінетичні параметри реакції розпаду незаміщеного PINO. У розчинниках з високим донорним числом – ацетонітрилі, етилацетаті, оцтовій кислоті, константи реакцій розпаду мають невисокі значення і змінюються у межах похибки. У нітрометані, який має низьке донорне число, швидкість розпаду різко зростає, що буде призводити до суттєвого скорочення часу його дії в процесах рідинно-фазного радикального окиснення молекулярним киснем.