

АКТИВНІСТЬ АМІНОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ В РЕАКЦІЯХ ВІДРИВУ АТОМА ВОДНЮ ВІД α -С-Н ЗВ'ЯЗКІВ У СПИРТАХ

Гордєєва І. О.¹, Куш О. В.², Компанець М. О.³, Шендрик О. М.¹, Опейда Й. О.²

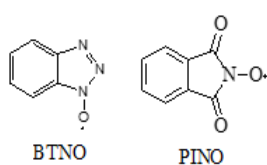
¹Донецький національний університет імені Василя Стуса

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

³Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України
i.hordieeva@donnu.edu.ua

Селективне окиснення спиртів молекулярним киснем з використанням *N*-гідроксиімідних органічних каталізаторів лежить в основі багатьох ефективних методів «зеленої» хімії з отримання карбонільних сполук. Механізми цих радикальних процесів є багатостадійними і відбуваються за участю аміноксильних радикалів, які є ключовими активними інтермедіатами. Для опису механізму, моделювання і проектування таких перетворень необхідне дослідження їх елементарних реакцій, а також встановлення зв'язку «структура реактантів - реакційна здатність».

У даній роботі вивчено кінетику реакцій відриву Н-атома аміноксильними радикалами від α -С-Н зв'язків бензилових спиртів з електронодонорними і електроноакцепторними замісниками в ароматичному кільці. Радикали бензотріазол-*N*-оксил (BTNO) та фталімід-*N*-оксил (PINO) генерували за реакцією окиснення відповідних *N*-гідроксиімідів 1-гідроксибензотріазолу (НВТ) і *N*-гідроксифталіміду (NHPI) йодбензол діацетатом (PhI(OAc)₂) в ацетонітрилі та слідували за їх концентрацією за характерними смугами поглинання в УФ-видимій області спектру. При взаємодії аміноксильних радикалів з бензиловими спиртами відбувається утворення алкільних радикалів з регенерацією *N*-гідроксиімідів.



Константи швидкості реакції відриву Н-атома аміноксильними радикалами від α -С-Н зв'язків бензилових спиртів з електроноакцепторними (4-NO₂, 4-Cl) та електронодонорними (4-CH₃, 4-CH₃O, 3,4-(MeO)₂) замісниками (k_{obs} , s⁻¹) було виміряно за умов псевдо першого порядку методом УФ-спектроскопії при λ_{max} = 474 нм для BTNO та λ_{max} = 382 нм для PINO. Абсолютні константи швидкості реакції другого порядку відриву Н-атома (k_n , M⁻¹×s⁻¹) були розраховані із залежностей k_{obs} від концентрацій субстратів з використанням 7-8 значень k_{obs} (див. рис.).

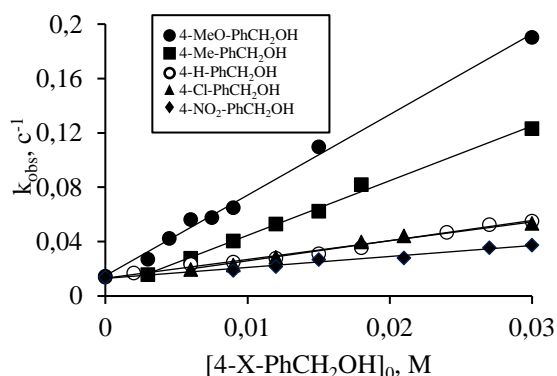


Рис. Залежність спостережуваної константи швидкості реакції BTNO з замісненими бензиловими спиртами від концентрації останніх. ([НВТ]₀ = 3 × 10⁻³ М, [PhI(OAc)₂]₀ = 3 × 10⁻⁴ М, [4-Х-PhCH₂OH]₀ = 0.003 ÷ 0.03 М).

Реактивність бензилових спиртів в реакціях відриву атома водню аміноксильними радикалами зростає в ряді: 4-NO₂PhCH₂OH < 4-ClPhCH₂OH < PhCH₂OH < 4-MePhCH₂OH < 4-MeOPhCH₂OH < 3,4-(MeO)₂PhCH₂OH. Отримані результати демонструють хорошу кореляцію Гаммета (lg k_n від σ^+) з від'ємними значеннями ρ , що свідчить про значний вплив полярних структур в перехідному стані реакцій.

Показано, що PINO є значно активнішим в реакціях відриву Н-атома бензилових спиртів порівняно з BTNO, що пояснюється більшою енергією дисоціації О-Н зв'язку в NHPI (88 для NHPI та 85 ккал/моль для НВТ).