

СТАБІЛЬНІ ІМІНОКСИЛЬНІ РАДИКАЛИ В РЕАКЦІЯХ ПЕРЕНОСУ Н-АТОМА

Зосенко О. О.<sup>1</sup>, Куц О. В.<sup>2</sup>, Компанець М. О.<sup>3</sup>, Шендрик О. М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса

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

<sup>3</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
o.zosenko@donnu.edu.ua

Актуальність розробки каталітичних систем на основі оксимів, зокрема віолурової кислоти, має особливе значення в контексті окиснювальної деградації лігніну. Цей природний полімер є потенціальним відновлювальним джерелом для промислового отримання цінних хімікатів. Системи на основі оксимів і *N*-гідроксиімідів каталізують перетворення лігніну в низькомолекулярні ароматичні сполуки.

У даній роботі окисненням оксимів - 3-(гідроксиіміно)пентан-2,4-діону (ГППД) та віолурової кислоти (ВК) органічним окисником йодбензол ди(трифторацетатом) в розчині ацетонітрилу отримано відповідні іміноксильні радикали (I) та (II). В УФ-видимій області спектру радикали мають характерні смуги поглинання ( $\lambda_{max} = 410$  нм для I та  $\lambda_{max} = 425$  нм II), які відтворюються без суттєвих змін на протязі декількох годин.

Це вказує на значну стабільність отриманих радикалів, яка пояснюється наявністю мезомерних структур – спінова густина в радикалах розподілена на C=N-O фрагменті. Як донори Н-атому і моделі лігнінових структур використано бензильові спирти з електродонорними та електроакцепторними замісниками в бензольному кільці (X = 3,4-(MeO)<sub>2</sub>, 4-MeO, 4-Me, 4-H, 4-Cl, 4-NO<sub>2</sub>).

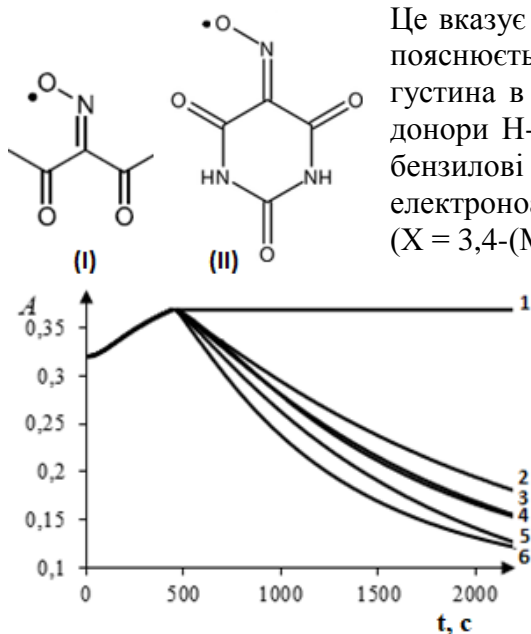
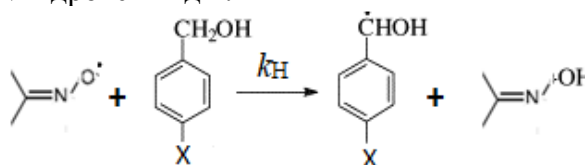


Рис. Кінетичні криві витрачання іміноксильного радикала ВК при 30 °С у відсутності (1) та при додаванні бензильових спиртів 4-X-PhCH<sub>2</sub>OH (0,018 M): NO<sub>2</sub> (2); Me (3); H (4); Cl (5); CH<sub>3</sub>O (6); кінетику досліджено за зміною величини абсорбції (A) при  $\lambda_{max} = 425$  нм

величиною  $\rho$  для реакцій за участю радикала II. Бензильові спирти з донорними замісниками значно швидше реагують з іміноксильними радикалами, ніж спирти з акцепторними замісниками. Цей факт вказує на електрофільний характер досліджуваних радикалів і розділення зарядів у перехідному стані реакції відриву Н-атома.

Методом УФ-спектроскопії визначено константи швидкості ( $k_H$ , л/(моль×с)) реакцій відриву атома водню іміноксильними радикалами від С-Н зв'язків бензильових спиртів з утворенням С-центрованих радикалів та регенерацією вихідних оксимів. Така реакція є ключовою в каталітичних процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем за участю оксимів та *N*-гідроксиімідів.



Показано, що полярні ефекти мають важливе значення в досліджуваних реакціях. Про це свідчать задовільна кореляція Гаммета ( $\log k_X/k_H = \rho\sigma^+$ ) з від'ємною