

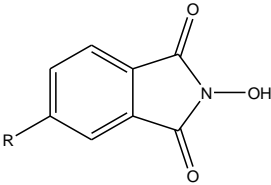
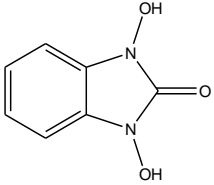
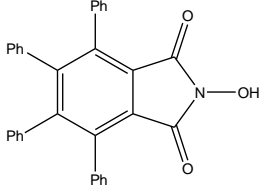
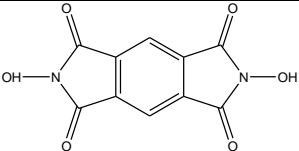
КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТРУКТУРИ НА ЕНЕРГІЮ О-Н ЗВ'ЯЗКУ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДА

Плешингер Т. С., Шендрик О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса
pleshynher.t@donnu.edu.ua

N-гідроксифталімід (NHPI) та його похідні використовуються у якості каталізаторів в реакціях рідиннофазного окиснення органічних сполук молекулярним киснем. Ключовим інтермедіатом в каталітичному циклі є нестабільний фталімід-N-оксильний радикал (PINO). Спонтанний розпад PINO обмежує застосування NHPI. Замісники у бензольному кільці впливають на стабільність радикала, що в свою чергу відбивається на каталітичній активності NHPI. Вивчення цього впливу є важливим для отримання більш ефективних каталізаторів.

Квантово-хімічні розрахунки проводились у програмі Gamess (US). На першому етапі була оптимізована геометрія NHPI, його заміщених та відповідних радикалів з використанням методу функціоналу густини (DFT), базисного набору 6-31G(p,d) у декартових координатах. На основі отриманих даних була розрахована енергія диссоціації зв'язку O-H (BDE).

Об'єкт	Структура	BDE, ккал/моль
NHPI (PINOH)		81,90
4CH ₃ -PINOH		81,52
4CH ₃ O-PINOH		81,02
4F-PINOH		82,09
4Cl-PINOH		81,90
4NO ₂ -PINOH		114,37
PINO(OH) ₂		75,68
tetraPh-PINOH		82,83
NDHPI		114,46

Електронодонорні замісники підвищують стабільність радикалів, електроноакцепторні значно знижують її. Найбільш стабільним, порівняно з PINO, є радикал структури PINO(OH)₂.