

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

**КУЩ ОЛЬГА ВАСИЛІВНА**

УДК 544.431.7 + 544.433.3

**МЕХАНІЗМИ ДІЇ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ В РАДИКАЛЬНО-  
ЛАНЦЮГОВИХ ПРОЦЕСАХ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА ОКИСНЕННЯ**

02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора хімічних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України та відділі хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

**Науковий консультант:**

доктор хімічних наук, професор  
**Опейда Йосип Олексійович,**  
Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України,  
головний науковий співробітник відділу хімії  
окиснювальних процесів

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор  
**Ищенко Олена Вікторівна,**  
Київський національний університет ім.  
Тараса Шевченка, професор кафедри фізичної  
хімії

доктор хімічних наук, професор  
**Лявинець Олександр Семенович,**  
Чернівецький національний університет імені  
Юрія Федьковича, завідувач кафедри  
органічної і фізичної хімії та екології хімічних  
виробництв

доктор хімічних наук,  
**Макота Оксана Іванівна,**  
Національний університет "Львівська  
політехніка", доцент кафедри загальної хімії

Захист дисертації відбудеться «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 р. о \_\_ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. 2

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5

Автореферат розісланий «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук, професор



Яремко З. М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** За радикально-ланцюговим механізмом перебігає багато хімічних та біологічних процесів, таких як полімеризація, деструкція полімерів, горіння, окиснення органічних сполук, у тому числі пероксидне окиснення ліпідів та інші. Дослідження цих реакцій дозволяє отримати важливу інформацію для оптимізації і вдосконалення технологічних процесів, а також розуміння механізмів біохімічних перетворень у живій клітині, в основі яких лежить радикальний механізм.

Усі радикально-ланцюгові процеси перебігають через стадії ініціювання, продовження та обриву ланцюгів. Стадія ініціювання є однією з визначальних, тому пошук та розробка ефективних і дешевих ініціаторів та каталізаторів для радикально-ланцюгових процесів залишається актуальним. Термін «ефективність» у сучасних технологіях, крім високих швидкостей процесів та високої селективності за цільовим продуктом, обов'язково включає м'які та екологічно безпечні умови, що витікають з вимог «зеленої» хімії. Цим критеріям відповідає *N*-гідроксифталімід (2-гідрокси-1*H*-ізоіндол-1,3-діон, NHPI), який *in situ* в радикальних процесах генерує фталімід-*N*-оксильний радикал (PINO) – основний радикальний інтермедіат у процесах за участю NHPI.

На відміну від багатьох нітросильних радикалів, які є інгібіторами радикальних процесів, PINO здатний приєднуватись за подвійним зв'язком, а також відривати водень від C-H зв'язку насичених сполук. Вивчення цього інтермедіату має вирішальне значення для розуміння і оптимізації радикально-ланцюгових процесів за участю NHPI, який в англійській літературі називають «Carbon Radical Producing Catalyst» (CRPC) – каталізатор, що продукує алкільні радикали. Базове питання, яке потребує відповіді для подальшого вирішення проблем, пов'язаних з використанням NHPI, – яку функцію, каталізатора чи ініціатора, виконує ця сполука в радикально-ланцюгових процесах.

Про наукове, практичне значення та перспективність досліджень *N*-гідроксифталіміду та процесів за його участю свідчить стрімке зростання числа публікацій. Дослідницькі групи у наукових центрах та університетах Японії, Китаю, США, Італії, Польщі, Франції, Росії працюють у цій області. Одночасно з розвитком фундаментальних досліджень з'явилась велика кількість робіт по прикладному використанню *N*-гідроксифталіміду в селективних методах отримання важливих кисневмісних продуктів. Ці методи стали прикладом успішного застосування органічного каталізу, що забезпечує високу атомну селективність і низький Е-фактор. Використання каталітичних систем на основі гідроксидів дозволяє уникати багатостадійних синтезів з утворенням шкідливих відходів, замінити на молекулярний кисень азотну кислоту, перманганати та інші токсичні окисники.

На сьогодні основними напрямками в дослідженні процесів за участю *N*-гідроксифталіміду та PINO є окиснення органічних субстратів нафтохімічної, вуглехімічної, рослинної сировини молекулярним киснем, що реалізуються в промислових масштабах, вивчення біохімічних процесів за участю активних форм кисню, в основі яких лежать ланцюгові перетворення, створення

лікарських засобів нового покоління. Для успішного розвитку цих напрямів та розробки інноваційних технологічних процесів необхідне комплексне систематичне дослідження кінетики і механізмів окремих стадій ланцюгових процесів за участю *N*-гідроксифталіміду, вивчення реакційної здатності та активації реагентів, впливу структури каталізаторів та субстратів на ефективність ініціювання/каталізу.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана у відділі досліджень радикальних реакцій Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України та відділі хімії окислювальних процесів Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України в межах держбюджетних науково-дослідних тем: «Каталіз йонними супрамолекулярними галідами реакцій виродженого розгалуження при окисненні алкілбензолів молекулярним киснем», номер державної реєстрації 0105U001018, «Дослідження каталітичної дії гідроксиімідів та амінів в процесах радикально-ланцюгового окиснення та полімеризації алкіларенів та вінільних сполук», номер державної реєстрації 0107U010880 та «Каталітичні системи на основі гідроксиімідів і металів змінної валентності для отримання кисневмісних мономерів шляхом окиснення субстратів молекулярним киснем», номер державної реєстрації 0112U007579.

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є встановлення механізмів дії *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових реакціях полімеризації та окиснення органічних сполук різної будови. Для реалізації поставленої мети були визначені наступні задачі:

- вивчення кінетики полімеризації вінільних мономерів у присутності *N*-гідроксифталіміду, а також окремих стадій процесу – ініціювання, приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до подвійного зв'язку мономеру, визначення їх кінетичних параметрів, встановлення механізму процесу;
- дослідження структури вінільних полімерів, отриманих ініційованою *N*-гідроксифталімідом полімеризацією, з'ясування особливостей стадії продовження ланцюгів;
- дослідження кінетики і продуктів окиснення вінільних мономерів у присутності ННРІ, встановлення механізму дії *N*-гідроксифталіміду в реакціях окиснення субстратів з ненасиченими  $>C=C<$  зв'язками;
- вивчення кінетики і продуктів окиснення аценафтену у присутності *N*-гідроксифталіміду, отримання кінетичних параметрів окремих елементарних реакцій процесу;
- дослідження реакції відриву атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від С-Н зв'язків органічних сполук різної будови, виявлення чинників, що впливають на реакційну здатність субстратів;
- дослідження процесів окиснення алкіларенів, каталізованих системами ННРІ – солі металів змінної валентності, встановлення механізму окиснення.

*Об'єкт дослідження* – радикально-ланцюгові процеси (полімеризації та окиснення) органічних сполук різної структури в присутності *N*-гідроксифталіміду.

*Предмет дослідження* – механізми дії *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах.

**Методи дослідження.** Газоволюмометричний метод (кінетика процесів окиснення), дилатометричний метод (кінетика полімеризації), ЕПР-спектроскопія (ідентифікація і дослідження електронної будови фталімід-*N*-оксильного радикала), УФ-видимова спектроскопія (кінетика реакцій за участю фталімід-*N*-оксильного радикала), ІЧ-спектроскопія, тонкошарова хроматографія (дослідження продуктів реакцій), йодометричне титрування (визначення гідропероксидів), термогравіметричний аналіз (термічна стабільність поліпероксидів і гомополімерів),  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопія (ідентифікація синтезованих заміщених *N*-гідроксифталімідів, вивчення комплексоутворення між реагентами), газорідинна хроматографія (визначення конверсії субстратів), квантово-хімічні розрахунки за методом функціонала густини (розрахунок енергій дисоціації O-H зв'язків *N*-гідроксифталімідів, стандартних ентальпій реакцій радикального приєднання, визначення електрофільності радикалів).

**Наукова новизна отриманих результатів.** Вперше на широкому колі об'єктів проведено комплексне систематичне дослідження ініціюючої та каталітичної активності *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах – полімеризації та окиснення молекулярним киснем.

Досліджено електронну будову фталімід-*N*-оксильного радикала – основного реакційного інтермедіата в радикальних процесах за участю NHPI. Вперше встановлено розподіл спінової густини в радикалі за допомогою ЕПР-спектроскопічних досліджень. Вивчено кінетику реакції розкладу радикала, яка є основною реакцією деактивації каталізатора.

З'ясовано механізм ініціювання *N*-гідроксифталімідом радикальної полімеризації вінільних мономерів. Методом ЯМР-спектроскопії досліджено комплексоутворення між *N*-гідроксифталімідом і мономером за рахунок водневих зв'язків. Показано, що комплекси розпадаються, генеруючи вільні радикали, які впливають на стадії ініціювання та обриву ланцюгів.

Вперше досліджено реакційну здатність вінільних мономерів ( $\alpha$ -метилстиролу, стиролу, метилметакрилату, метилакрилату, акрилонітрилу, акриламід, акрилової кислоти) в реакціях приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала, який проявляє у цих взаємодіях електрофільний характер.

Вперше показано, що в присутності *N*-гідроксифталіміду полімеризація вінільних мономерів перебігає за координаційно-радикальним механізмом і супроводжується утворенням проміжних H-комплексів *N*-гідроксифталіміду з макрорадикалом, які сприяють попередній просторовій орієнтації реагентів і підвищують вміст синдіотактичних послідовностей.

Вперше встановлено, що *N*-гідроксифталімід ініціює радикально-ланцюгове окиснення вінілових мономерів з утворенням відповідних поліпероксидів.

Встановлено механізм каталітичної дії *N*-гідроксифталіміду в процесі радикально-ланцюгового окиснення аценафтену, вивчено окремі стадії процесу, продукти окиснення, виміряно кінетичний ізотопний ефект у реакції переносу

Н-атома від С-Н зв'язку до радикала PINO. Показано, що висока селективність утворення гідропероксиду обумовлена різким підвищенням довжини ланцюгів у присутності *N*-гідроксифталіміду.

Отримано масив даних з констант швидкостей реакцій відриву атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від молекул широкого кола органічних сполук (всього 21 сполука – циклоалкан, алкілбензоли різної структури, кетони, бензиловий спирт, фенол). Виявлено чинники, що визначають реакційну здатність сполук у цих реакціях.

Встановлено механізм окиснення алкіларенів (кумол, етилбензол, толуол, *n*-ксилол) у присутності каталітичних систем на основі *N*-гідроксиімідів та солей Co(II), Mn(II), Cu(I). Вперше показано, що утворення фталімід-*N*-оксильних радикалів у присутності солей Co(II) відбувається через попереднє утворення активних комплексів між компонентами каталітичної системи. З'ясовано вплив структури *N*-гідроксиімідів на ефективність каталітичних систем NHPI/Me<sup>n+</sup>, що є важливим для спрямованого синтезу нових каталізаторів на основі *N*-гідроксиімідів.

**Практичне значення отриманих результатів.** Представлені результати є науковою основою для створення ефективних, екологічно безпечних технологій отримання цінних кисневмісних продуктів, а також полімерних матеріалів з комплексом важливих фізико-хімічних властивостей. Об'єктами дослідження обрано органічні сполуки, які мають практичну значимість у сучасних технологіях – вінільні мономери, алкіларени. Процеси за участю *N*-гідроксифталіміду задовольняють вимоги «зеленої хімії», протікають з високою атомною селективністю, мають низький E-фактор.

Отримані в роботі дані розширюють і доповнюють уявлення про механізми радикалоутворення в умовах каталітичного окиснення та ініційованої полімеризації. Показано, що *N*-гідроксифталімід є ефективним ініціатором і медіатором полімеризації та окиснення вінільних сполук. Отримані гомополімери та поліпероксиди є високозатребуваними продуктами.

Використання *N*-гідроксифталіміду дозволяє проводити окиснення кумолу, етилбензолу, толуолу, аценафтену молекулярним киснем з високою швидкістю при збереженні високої (більше 90 %) селективності утворення гідропероксиду. При сумісному використанні *N*-гідроксифталіміду з солями перехідних металів (Co, Mn, Cu) відбувається глибоке окиснення алкіларенів до альдегідів, кетонів, карбонових кислот.

Отриманий при виконанні роботи масив кінетичних даних можна використовувати як довідниковий матеріал та як кількісні параметри для прогностичної оцінки ефективності *N*-гідроксифталіміду, оптимізації процесів каталітичного окиснення та радикальної полімеризації.

З'ясування дії *N*-гідроксифталіміду та чинників, що впливають на ефективність каталізу, дозволяє вирішити проблему управління швидкістю та селективністю процесів окиснення вуглеводнів.

Результати роботи застосовуються на кафедрі біохімії Донецького національного університету імені Василя Стуса при виконанні лабораторних,

курсів, дипломних і магістерських робіт, а також при викладанні курсів «Радикальні реакції в клітині», «Антиоксидантний захист».

Практичне значення одержаних результатів підтверджено актом впровадження та патентами UA 78739 № у 201212260, 25.03.13 та UA 10714 № а 201304397, 25.12.14.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задач, планування і організація експериментів, вибір об'єктів дослідження, обробка, інтерпретація і узагальнення результатів та підготовка публікацій належать автору. У формуванні наукового напрямку брав участь науковий консультант д-р хім. наук, проф. Й. О. Опейда. Експериментальні дані були отримані спільно із співробітниками групи, очоленої автором – канд. хім. наук Компанцем М. О., канд. хім. наук Плеховим О. Л., канд. хім. наук Літвіновим Ю. Є., Новіковою К. В., Новохатько А. О. Скічко Ю. О. Частина кінетичних досліджень з полімеризації і окиснення проведено спільно з д-р хім. наук, проф. Шендриком О. М. (ДонНУ імені Василя Стуса), д-р хім. наук Матвієнко А. Г. (ІнФОВ НАНУ), канд. хім. наук Кобзєвим С. П. (ІнФОВ НАНУ), канд. хім. наук Сімоновим М. А. (ІнФОВ НАНУ), д-р хім. наук Васильєвим А. В. (Санкт-Петербурзький державний лісотехнічний університет, Російська Федерація); визначення мікротактичності поліметилметакрилату методом ЯМР-спектроскопії – Папаяніною А. С. (ІнФОВ НАНУ); квантово-хімічні розрахунки – Хлєстовим М. М. (ДонНУ імені Василя Стуса); ІЧ-дослідження *N*-гідроксидів – Редько А. М. (ІнФОВ НАНУ); ЕПР-спектроскопія фталімід-*N*-оксильних радикалів – д-р хім. наук Терентьєвим А. О., канд. хім. наук Криловим І. Н., д-р хім. наук Шелімовим Б. Н. (Інститут органічної хімії ім. Зелінського, РАН, м. Москва).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на таких конференціях: X – XIII наукові конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів: 2005, 2007, 2009, 2011 рр.); IV-th Ukrainian-Polish Scientific Conference «The Polymers of Special Application» (Ukraine, Dnepropetrovsk, 2006); I Українська конференція «Реакції окиснення. Наука і технології» (м. Рубіжне: 2010 р.); V - VI міжнародні конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (м. Донецьк: 2011, 2013 рр.); VI науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2012 р.), Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2013), Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения» (Макеєвка, 2013), International Congress on Heterocyclic Chemistry «KOST – 2015», (Moscow, Russian Federation, 2015), I і II Міжнародні наукові конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (АРСТОС) (м. Львів, 2012 і 2015 рр.).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 23 наукові статті, з них 10 у наукових фахових виданнях України і 13 у зарубіжних періодичних виданнях, 2 патенти.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, восьми розділів, висновків і списку використаної літератури (477 посилань).

Основний зміст роботи викладений на 270 сторінках машинописного тексту та містить 126 рисунків, 47 таблиць і 36 схем.

Автор дисертації висловлює щирю вдячність за допомогу і підтримку роботи науковому консультанту д-ру хім. наук, проф. Йосипу Олексійовичу Опейді. Дякую усім співавторам та колективу відділу досліджень радикальних реакцій ІнФОВ НАНУ (Компанець Михайло, Плехов Олексій, Літвінов Юрій, Новікова Катерина, Новохатько Анастасія) за створення сприятливої творчої атмосфери і підтримку дослідження на всіх етапах при спільній роботі в м. Донецьк.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### Розділ 1 Дія *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах (огляд літератури)

Представлено огляд літературних джерел по дослідженню *N*-гідроксифталіміду та його участі в радикально-ланцюгових процесах, визначено перспективні пріоритетні напрями. Аналіз літератури показав швидке зростання досліджень, але для широкого використання та масштабування процесів за участю ННРІ необхідне комплексне систематичне дослідження його реакційної здатності. Актуальним залишається питання щодо чинників, що впливають на високу селективність процесу, не з'ясовані механізми ініціювання, практично немає робіт з вивчення процесів полімеризації та окиснення ненасичених сполук у присутності ННРІ.

### Розділ 2 Експериментальна частина

У розділі описано методики очистки розчинників та синтезу речовин. Представлено також методи дослідження процесів за участю ННРІ.

### Розділ 3 Фізико-хімічні властивості фталімід-*N*-оксильного радикала

Активною формою ННРІ в радикально-ланцюгових процесах є фталімід-*N*-оксильний радикал (PINO), який експериментально фіксується методами ЕПР-та УФ-видимої спектроскопії. Радикал PINO утворюється *in situ* в результаті відриву атома водню від О-Н зв'язку ННРІ за механізмом переносу атома водню (НАТ) (1) або шляхом одноелектронного окислення *N*-гідроксифталіміду (SET) (2) органічними, неорганічними окисниками, ензимами:

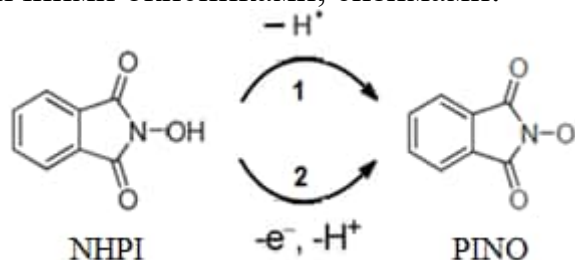


Рис. 1 – Шляхи утворення фталімід-*N*-оксильного радикала (PINO)

Проведено ЕПР-спектроскопічні дослідження PINO з використанням різних методик генерування радикала. Показано, що при окисненні ННРІ солями металів змінної валентності або в присутності кисню спостерігається триплет через взаємодію спіна неспареного електрона зі спіном ядра атома азоту з *g*-фактором 2,0073 та константою надтонкої взаємодії  $a_N = 4,64$  Гс. При

використанні безметалічного окисника йодбензол діацетату (рівняння (1)) отримано ЕПР-спектр PINO високої роздільності, який представляє собою триплет триплетів (див. рис. 2).

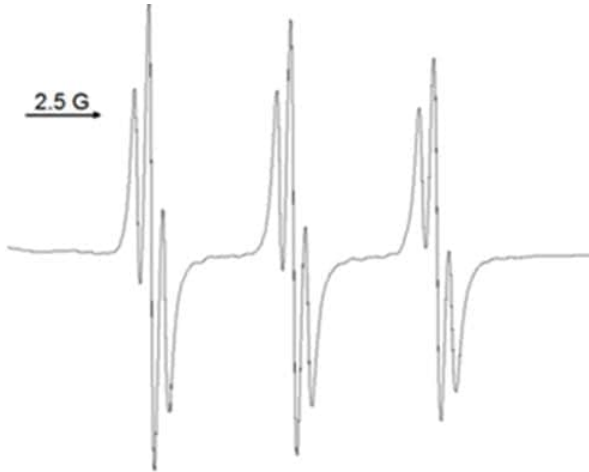
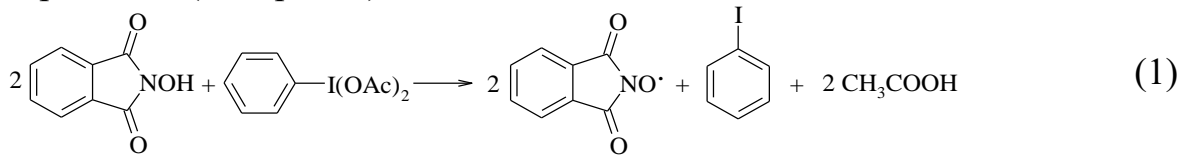


Рис. 2 – ЕПР-спектр радикала PINO, отриманого окисненням NHPI йодбензол діацетатом в бензонітрилі

$g$ -Фактор ЕПР-спектра радикала PINO дорівнює 2,0073, а константа надтонкого розщеплення на ядрі  $^{14}\text{N}$  4,63 Гс (рис. 2). Кожна азотна компонента розщеплюється на триплет з інтенсивностями 1:2:1 через взаємодію неспареного електрона з протонами бензольного кільця в 4 і 5 положеннях з  $a_{\text{H}} = 0,46$  Гс.

В УФ/видимому спектрі PINO, отриманого окисненням NHPI, спостерігається інтенсивна смуга поглинання в області 300 – 420 нм з  $\lambda_{\text{max}} = 382$  нм та  $\epsilon = 1,46 \times 10^3$  л/(моль $\times$ см). З часом інтенсивність поглинання розчином зменшується (див. рис 3), що свідчить про розпад PINO. Розрахована константа швидкості реакції 1-го порядку ( $k_d$ ) в ацетонітрилі дорівнює  $(5,0 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Вивчено кінетику реакції розпаду радикала PINO в різних розчинниках і визначено константи швидкості реакцій. Показано, що сольватація радикала PINO в розчинниках з високим донорним числом перешкоджає його розкладанню.

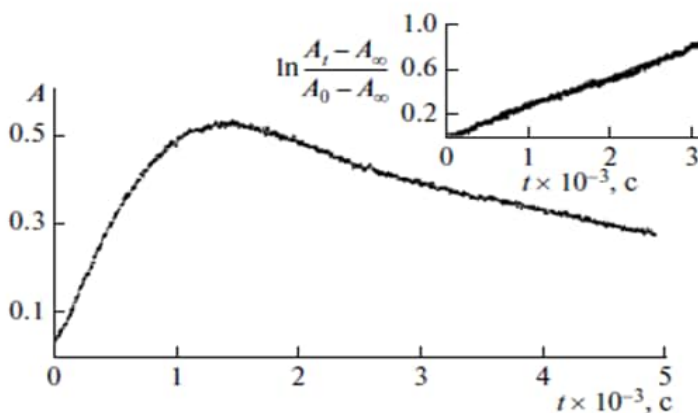


Рис. 3 – Кінетичні криві накопичення і витрачання радикала PINO в ацетонітрилі при 25 °С;  $\lambda = 382$  нм ( $[\text{NHPI}]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{PhI(OAc)}_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4}$  моль/л) і напівлогарифмічна анаморфоза кінетичної кривої реакції розпаду радикала

#### Розділ 4 Дія *N*-гідроксифталіміду в процесах радикальної полімеризації

З'ясування ролі NHPI та PINO в радикальній полімеризації включає дослідження кінетики, структури отриманих полімерів, а також вивчення

окремих стадій процесу. Детально кінетику полімеризації вінільних мономерів у присутності ННРІ досліджено на прикладі метилметакрилату.

Показано, що при додаванні ННРІ до реакційної суміші з ініціаторами 2,2'-азодіізобутиронітрилом (АІБН) або пероксидом бензоїлу (ПБ) спостерігається адитивність сумарної швидкості полімеризації, що характерно при ініційованій, а не каталітичній дії. Це свідчить про те, що ННРІ в реакціях полімеризації проявляє типові властивості ініціатора, а не каталізатора.

Енергія активації полімеризації ( $E_{a\Sigma}$ ) метилметакрилату при ініціюванні *N*-гідроксифталімідом суттєво знижується (52 кДж/моль) порівняно з АІБН (84 кДж/моль). Отже, ці два ініціатори мають різні робочі температурні інтервали, а ННРІ може використовуватися як ефективний низькотемпературний ініціатор, що є важливим для радикальної полімеризації. Залежності швидкості полімеризації від концентрацій мономеру та ініціатора відповідають загальному рівнянню швидкості ініційованої полімеризації:

$$W_{\text{пол}\Sigma} = k_p \cdot k_i^{0,5} (2k_t)^{-0,5} \cdot [M]^{1,5} \cdot [In]^{0,5} \quad (3)$$

На першій стадії між молекулами ННРІ і мономеру може утворюватись комплекс, який розпадається в подальшому до радикалів. Це підтверджують наступні факти: 1) низьке значення енергії активації стадії ініціювання процесу полімеризації ММА за участю ННРІ, що свідчить про бімолекулярний механізм ініціювання; 2) вихід на «плато» в експериментальній залежності швидкості полімеризації від концентрації ММА, що характерно при утворенні комплексу за участю мономеру; 3) значне зниження швидкості полімеризації стиролу через більш слабкі  $\pi$ -комплекси з ННРІ за рахунок ароматичного кільця.

Безпосередньо про утворення Н-комплексів між ННРІ та мономером свідчать дані ЯМР-спектроскопії (табл. 1). Як ініціатор використовували 3,4,5,6-тетрафеніл-*N*-гідроксифталімід (ННТРРІ), більш розчинний в неполярних розчинниках. При додаванні ННТРРІ до розчину ММА відбувається зсув у слабке поле сигналів  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  мономеру, що беруть участь в утворенні водневих зв'язків між реагентами. Найбільша зміна хімічних зсувів спостерігається для ядер  $^{13}\text{C}$  карбонільної групи в молекулі ММА ( $\Delta\delta = +0,243$  ppm).

Таблиця 1

Зміна хімічних зсувів ядер ( $\Delta\delta$ , ppm)  $^1\text{H}$  та  $^{13}\text{C}$  ММА при додаванні ННТРРІ.

$[MMA]_0 = 0,94$  моль/л ;  $[NHTPPI]_0 = 0,1$  моль/л;  $CDCl_3$

$^1\text{H}$ ЯМР, ppm				$^{13}\text{C}$ ЯМР, ppm			
Група	Без ініціатора	З ініціатором	$\Delta\delta$ , ppm	Група	Без ініціатора	З ініціатором	$\Delta\delta$ , ppm
Вінільна $\alpha$	6,023	6,035	+ 0,012	Вінільна $\alpha$	125,322	125,439	+0,117
Вінільна $\beta$	5,484	5,495	+ 0,011	Вінільна $\beta$	136,255	136,092	-0,163
$\alpha$ -Метил	1,867	1,875	+ 0,008	$\alpha$ -Метил	18,192	18,210	+0,018
Метокси	3,673	3,677	+ 0,004	Карбоніл	167,707	167,950	<b>+0,243</b>
				Метокси	51,666	51,738	+0,072

Вірогідним центром комплексоутворення в молекулі NHPI може бути гідроксильна група. Правомірність такого припущення була підтверджена використанням ініціатора – метилового етеру *N*-гідроксифталіміду (NMPI). В його присутності, як показали досліди, полімеризація MMA практично не йде. NHPI з незаблокованою OH-групою полімеризує MMA у тих же умовах зі швидкістю  $W_{0\Sigma} = 4,21 \times 10^{-5}$  моль/(л×с). У стиролі, який може утворювати тільки слабкі  $\pi$ -комплекси, полімеризація у присутності NHPI характеризується також малою швидкістю ( $W_{0\Sigma} = 0,75 \times 10^{-5}$  моль/(л×с)).

Таким чином, експериментальні дані свідчать на користь утворення комплексів між активними центрами NHPI (протонодонор) і мономеру (протоноакцептор), які можуть розкладатися з утворенням радикалів ініціатора і мономеру через енергетично вигідну проміжну біполярну структуру (див. схему 1.)

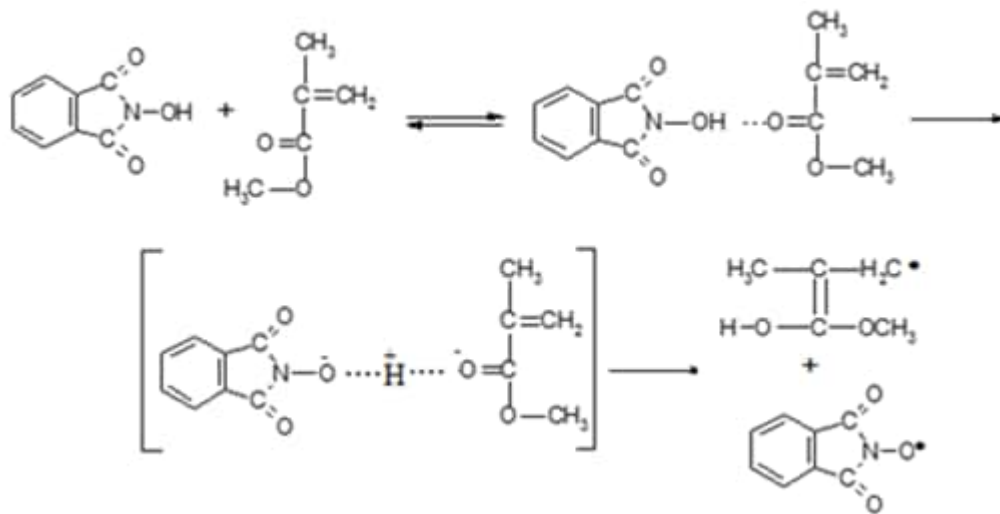
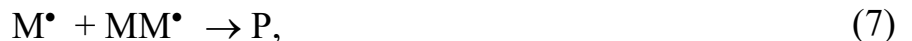
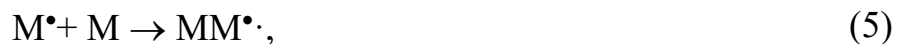


Схема 1 – Механізм утворення радикалів при взаємодії MMA та NHPI

На основі одержаних експериментальних даних, загальна схема механізму процесу полімеризації вінілових мономерів у присутності NHPI може бути описана рівняннями (3)–(8):



Кінцеві групи заміщеного PINO були ідентифіковані в полімерних ланцюгах методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії (див. рис. 4). В експерименті використовували 3,4,5,6-тетрафеніл-*N*-гідроксифталімід (NHTRPI). Полімер, що утворюється, є телехелічним з  $\alpha$  або  $\alpha, \omega$ -кінцевими функціональними групами 3,4,5,6-тетрафеніл-PINO, які при дії гідразину легко перетворюються в високореакційні групи  $-\text{ONH}_2$ .

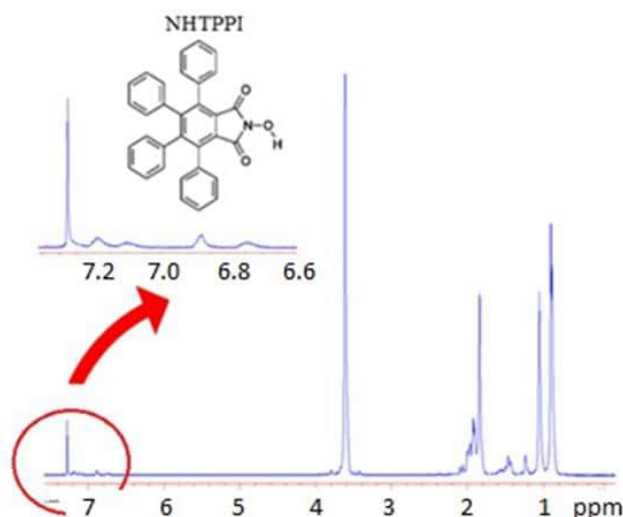
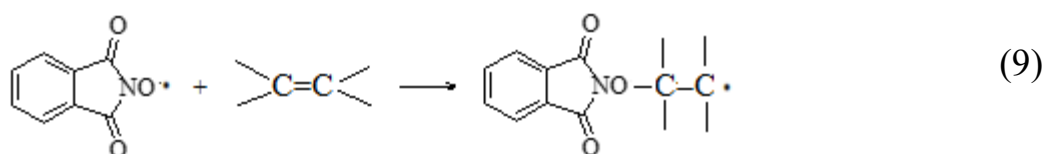


Рис. 4 –  $^1\text{H}$  ЯМР спектр ПММА, одержаного при ініціюванні NHTPPI

приєднання радикала PINO до подвійного зв'язку ненасичених сполук:



Кінетику цієї реакції вивчали методом УФ-спектроскопії. Радикал генерували окисненням NHPI тетраацетатом свинцю в розчині оцтової кислоти. За витратою радикала спостерігали при 382 нм. Залежність абсорбції ( $A$ ) від часу ( $t$ ) описується рівнянням (10):

$$\ln \frac{(A_t - A_\infty)}{(A_0 - A_\infty)} = -(k_d + 2k_{\text{add}}[M])t, \quad (10)$$

де  $k_d$ , ( $\text{с}^{-1}$ ) – константа швидкості розпаду PINO,  $k_{\text{add}}$ , ( $\text{л}/(\text{моль}\times\text{с})$ ) – константа швидкості приєднання PINO до молекули субстрату.

За рівнянням (10) визначали спостережувану константу швидкості  $k_{\text{obs}}$  ( $k_d + 2k_{\text{add}}[M]$ ,  $\text{с}^{-1}$ ). Коефіцієнт 2 перед  $k_{\text{add}}$  враховує витрати другого радикала PINO в рекомбінації ( $k > 10^7$   $\text{л}/(\text{моль}\times\text{с})$ ) з С-радикалами мономеру з утворенням аддукту PINO-М. Спостережувана константа швидкості (рис. 5)  $k_{\text{obs}}$  лінійно залежить від концентрації мономеру, який брали в надлишку.

Відрізок, що відсікається на вісі ординат, співпадає за величиною з константою швидкості спонтанного розпаду PINO ( $0,0013 \text{ с}^{-1}$ ). З представлених на рис. 5 залежностей розраховані константи швидкості приєднання радикала PINO до субстратів ( $k_{\text{add}}$ ,  $\text{л}/(\text{моль}\times\text{с})$ ), які наведені в таблиці 2 як  $k_{\text{add}}$ .

Величини констант швидкості приєднання радикала PINO до  $\pi$ -зв'язку змінюються антибатно до потенціалу іонізації мономерів:

$$\log k_{\text{add}} = -1,44 IP + 14,4 \quad (R^2=0,972).$$

Таким чином, NHPI ефективно ініціює радикальну полімеризацію вільних мономерів за бімолекулярною реакцією з мономером. Низька енергія активації стадії ініціювання дозволяє проводити полімеризацію з утворенням телухелічних полімерів за більш низьких температур, порівняно з класичними ініціаторами.

Однією з основних стадій полімеризації в присутності NHPI є реакція

Мономери, що мають донорні замісники, набагато швидше реагують з PINO, ніж мономери з акцепторними замісниками. Цей факт свідчить про електрофільний характер PINO у реакціях приєднання до подвійного зв'язку вільних сполук. При переході від стиролу до акрилонітрилу значення  $k_{add}$  різко знижується.

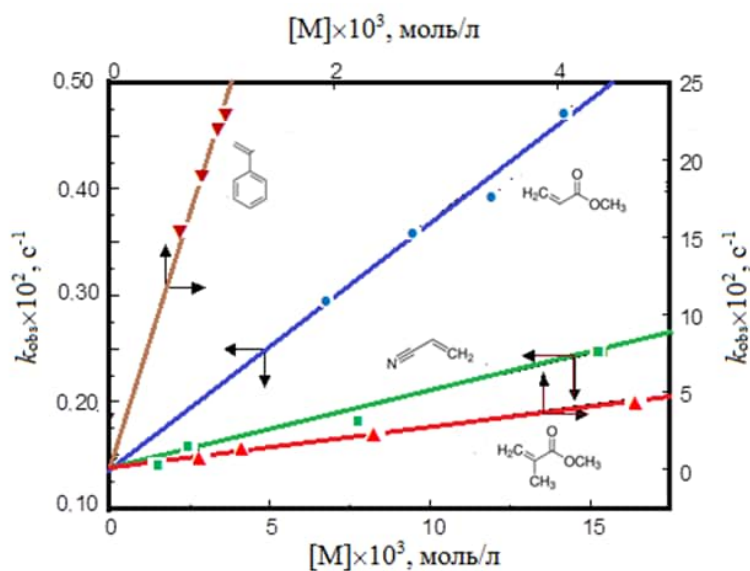


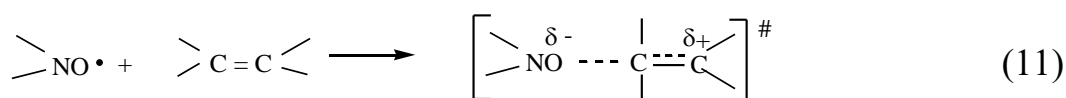
Рис. 5 – Залежність спостережуваної константи швидкості витрачання радикала PINO при 25 °С від концентрації мономерів

Таблиця 2  
Константи швидкості приєднання PINO до  $\pi$ -зв'язків вільних мономерів та потенціали іонізації мономерів (IP)

Мономер	$k_{add}$ , л/(моль×с)	IP, еВ
$\alpha$ -Метилстирол	>> 120	8,5
Стирол	115	8,5
Метилметакрилат	4,6	9,7
Акриламід	0,39	10,0
Метилакрилат	0,11	10,7
Акрилова кислота	0,1	10,6
Акрилонітрил	0,035	10,9

Реакційна здатність мономерів в стадії приєднання радикала PINO збільшується в ряді:  $\text{CH}_2=\text{CHCN} < \text{CH}_2=\text{CHCOOH} < \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3 < \text{CH}_2=\text{CHCONH}_2 < \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 < \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5 < \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ .

Такі результати свідчать про те, що реакції приєднання PINO до подвійного зв'язку перебігають через полярний перехідний стан із стабілізацією часткових зарядів:



ЯМР-дослідження полімеру, отриманого в присутності NHPI, показали, що NHPI не тільки ініціює полімеризацію, а й бере участь у стереорегулюванні макромолекули.

Для вивчення впливу температури полімеризації на стереохімічну структуру макромолекул були синтезовані зразки поліметилметакрилату при 65 °С, 16 °С та –6 °С в присутності NHPI. Мікротактичність визначали за сигналами протонів  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-групи (рис.6).

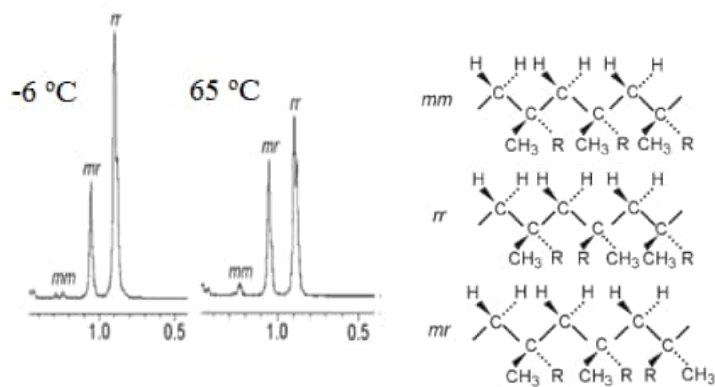


Рис. 6 – Конфігураційні ізомери поліметилметакрилату і <sup>1</sup>H ЯМР-спектри мезо- і рацеом- $\alpha$ -метильних протонів зразків полімерів, одержаних при полімеризації MMA в ацетонітрилі при –6 °С і 65 °С в присутності NHPI

Синтезований при температурі 65 °С в присутності NHPI полімер містить більше синдіотактичних послідовностей, ніж полімер, одержаний з використанням АІБНу всього на 2,4 %, але в присутності NHPI можна проводити полімеризацію за досить низьких температур. Зниження температури до 16 і –6 °С дозволяє отримувати полімер з більш впорядкованою структурою. Поясненням такого ефекту може бути стереорегулярна полімеризація, яка здійснюється внаслідок утворення Н-комплексів між ініціатором та макрорадикалом за координаційно-радикальним механізмом.

Таблиця 3

Вплив температури на мікротактичність поліметилметакрилату

Ініціатор	Співініціатор	Температура, °С	Час, годин	Мікротактичність, %		
				<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
-	АІБН	65	6	4,9	34,9	60,2
NHPI	АІБН	65	6	3,9	35,7	60,4
NHPI	-	65	6	3,7	33,7	62,6
NHPI	-	40	24	2,3	31,5	66,2
NHPI	-	16	121	2,8	29,9	67,3
NHPI	-	- 6	240	1,0	24,9	74,1

Взаємодію між NHPI і поліметилметакрилатом (ПММА) вивчали за допомогою <sup>1</sup>H і <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопії, для цього використовували добре розчинний в CDCl<sub>3</sub> NHTRPI. Як видно з рис. 7 та даних табл. 4, в <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах полімеру в присутності NHTRPI спостерігаються зсуви сигналів протонів і ядер <sup>13</sup>C ПММА, що свідчить про утворення комплексів з полімером, а в умовах полімеризації, можна передбачити, і зі зростаючим макрорадикалом. Ці дані підтверджуються також <sup>13</sup>C ЯМР-спектрами (табл. 4).

Найбільша зміна в хімічних зсувах відбувається для карбонів метиленової і метоксигруп у макромолекулі ПММА ( $\Delta\delta = +0,244$  ppm). Отримані результати свідчать про те, що в системі між ініціатором і полімером/макрорадикалом утворюється комплекс за рахунок водневих зв'язків між воднем гідроксильної групи молекули ННТРРІ і активними центрами полімера/макрорадикала. Такі комплекси сприяють попередній просторовій орієнтації реагентів і підвищують специфічність стадії росту ланцюга.

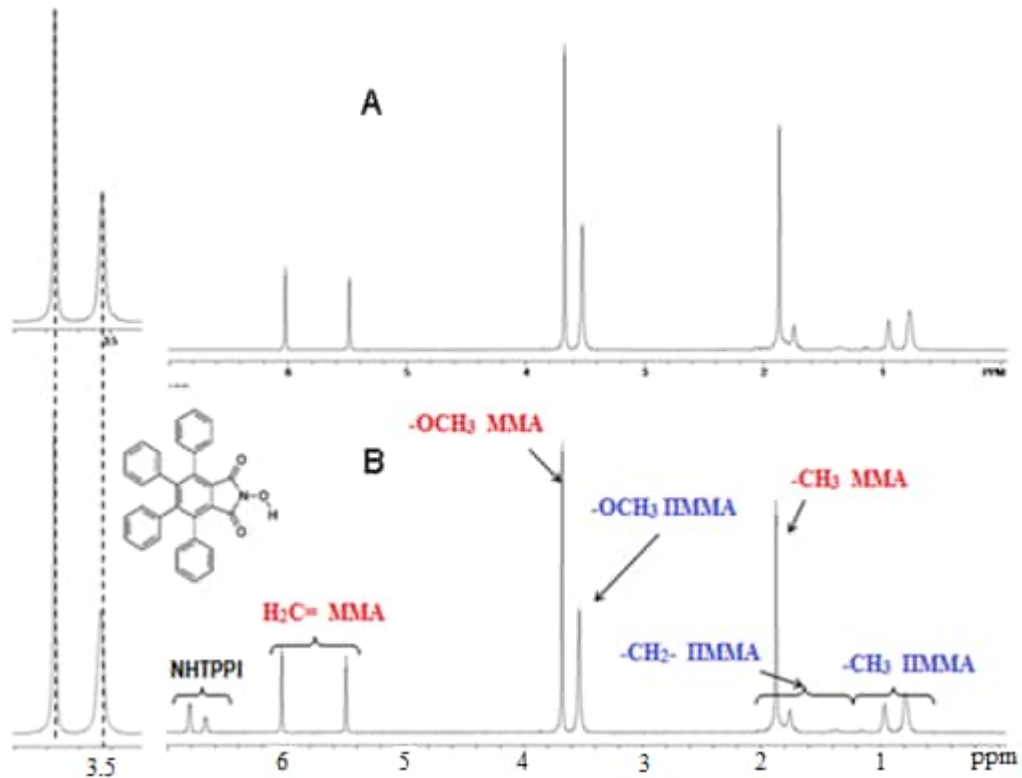


Рис. 7 -  $^1\text{H}$  ЯМР-спектри суміші MMA і ПММА в  $\text{CDCl}_3$  без ініціатора (А) і в присутності ННТРРІ (В).  $[\text{MMA}] = 0,94$  моль/л,  $[\text{ПММА}] = 0,94$  моль/л,  $[\text{ННТРРІ}] = 0,1$  моль/л

Таблиця 4

Зміна відносних хімічних зсувів протонів і ядер  $^{13}\text{C}$  ПММА при додаванні ННТРРІ

$^1\text{H}$ ЯМР				$^{13}\text{C}$ ЯМР			
Група	Без добавки, ppm	ННТРРІ, ppm	$\Delta\delta$ ПММА, ppm	Група	Без добавки, ppm	ННТРРІ, ppm	$\Delta\delta$ ПММА, ppm
$-\text{CH}_2-$	1,745	1,759	+0,014	$-\text{CH}_2-$	54,022	54,266	<b>+0,244</b>
$-\text{CH}_3$	0,775	0,787	+0,012	$-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-$	44,453	44,462	+0,009
$-\text{OCH}_3$	3,526	3,532	+0,006	$-\text{CH}_3$	16,143	16,423	+0,028
				$-\text{C}=\text{O}$	177,682	177,763	+0,081
				$-\text{OCH}_3$	54,022	54,266	<b>+0,244</b>

Для вивчення впливу структури *N*-гідроксифталімідів на мікротактичність поліметилметакрилату синтезували ряд похідних *N*-гідроксифталімідів – 4-карбоксі-*N*-гідроксифталімід, 3,4,5,6-тетрафеніл-*N*-гідроксифталімід, *N*-ацетоксифталімід і *N,N*-дигідроксипіромелітімід. Полімер з найбільшим числом синдіотактичних послідовностей утворюється в присутності 4-карбоксі-*N*-гідроксифталіміду (більше 71 % триад або 84,8 % діад) і *N,N*-дигідроксипіромелітіміду, який містить 68 % синдіотактичних триад або 83,1 % діад при проведенні полімеризації при 16 °С. 4-Карбоксі-*N*-гідроксифталімід і *N,N*-дигідроксипіромелітімід мають по дві гідроксильні групи, тобто, для кращого стереорегулювання має значення кількість координаційних центрів у молекулі стереорегулятора.

Отримані активаційні параметри за рівнянням Фордхема вказують на те, що в усіх випадках переважним є утворення синдіополімеру. Однак, різниця ентальпій реакцій приєднання в ізо- і синдіоположення є дуже малою (3-5 кДж/моль), і найменші зміни в умовах полімеризації будуть призводити до зсуву рівноваги в бік утворення ізо-, синдіо- або атактичного полімеру.

Отже, завдяки можливості утворювати комплекси з водневими зв'язками, NHPI в реакціях радикальної полімеризації виконує подвійну функцію: – виступає як ініціатор і стереорегулятор. Контроль стадії продовження ланцюга відбувається внаслідок утворення комплексів між передкінцевими ланками зростаючого макрорадикала і молекулою NHPI. Отримані нами результати підтверджують вплив слабких водневих комплексів на формування просторової будови полімерів. Очевидно, що експериментально ми фіксуємо лише той чи інший ступінь внеску регульованого процесу в загальний вільнорадикальний механізм, однак цього внеску вже достатньо, щоб вплинути на властивості одержуваного полімеру.

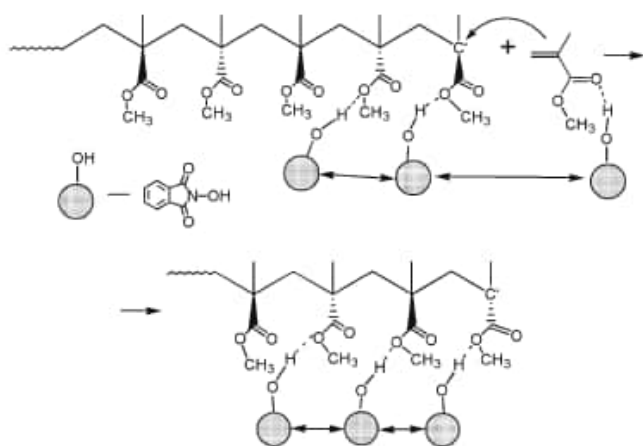


Рис. 8 – Механізм утворення синдіополімеру в процесі координаційно-радикальної полімеризації в присутності *N*-гідроксифталіміду

## Розділ 5 Окиснення вінільних мономерів молекулярним киснем у присутності *N*-гідроксифталіміду

У розділі представлено дослідження кінетики окиснення вінільних сполук ( $\alpha$ -метилстиролу, стирола, метилметакрилату, акрилонітрилу) в присутності *N*-гідроксифталіміду, визначено продукти, з'ясовано механізм процесу, встановлено зв'язок структури радикалів, що ведуть ланцюг, та вінільних

мономерів з їхньою реакційною здатністю в процесах оксидативної полімеризації.

Як ініціатори окиснення вінільних мономерів використовували традиційні радикальні ініціатори – АІБН і ПБ. Кінетику ініційованого окиснення вивчали при тиску кисню 1 атм в температурному інтервалі 30–66 °С в початковому періоді реакції, коли швидкість зародження ланцюгів значно вища за швидкість виродженого розгалуження, пов'язаного з розпадом поліпероксиду.

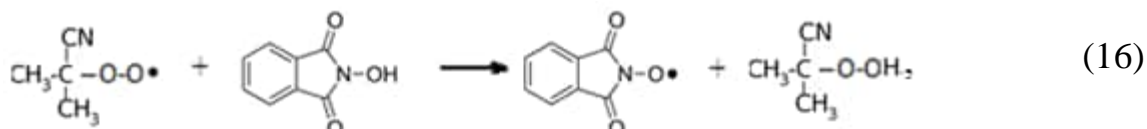
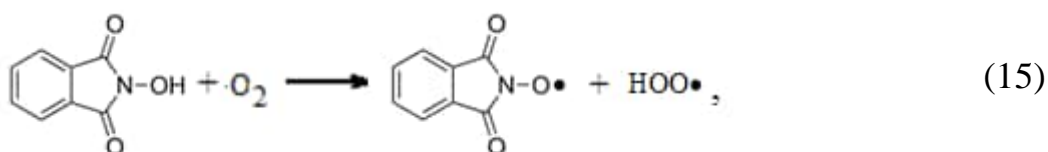
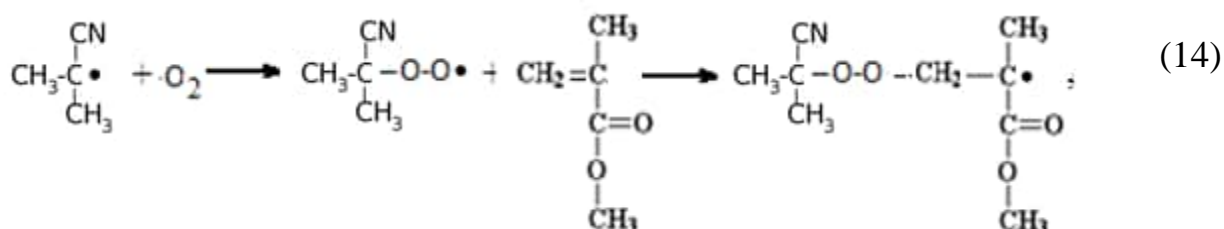
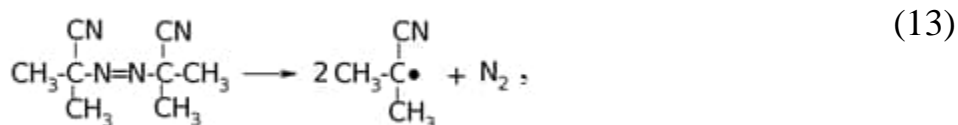
Дослідження кінетичних закономірностей окиснення метилметакрилату молекулярним киснем у присутності NHPI показали, що його швидкість описується рівнянням:

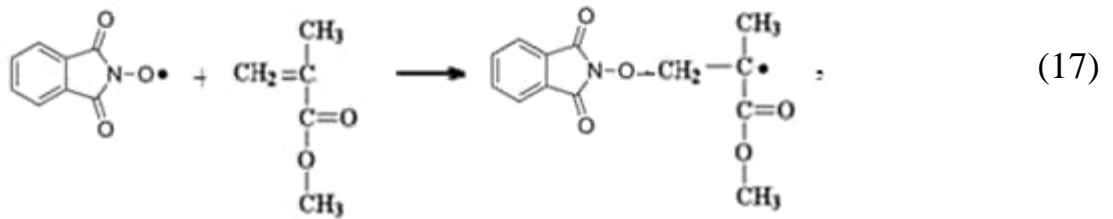
$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_p(k_i)^{0.5}}{(k_t)^{0.5}} [\text{M}][\text{In}]^{0.5}[\text{NHPI}] \quad (12)$$

Основними продуктами оксидативної полімеризації метилметакрилату, стиролу і  $\alpha$ -метилстиролу в присутності *N*-гідроксифталіміду є відповідні поліперокси. В ІЧ-спектрах оксидатів спостерігається зменшення інтенсивності смуг, які відповідають валентним коливанням зв'язку  $>\text{C}=\text{C}<$  мономеру, і поява смуги О-О зв'язку ( $880 \text{ см}^{-1}$ ). У структурах поліпероксидів чергуються фрагменти мономеру та кисню, це підтверджується  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрами. Сигнали протонів відповідних гомополімерів у спектрах відсутні. Вивчена термічна стабільність поліпероксиду метилметакрилату та поліметилметакрилату і проведена їх порівняльна характеристика за допомогою термогравіметричного аналізу. Показано, що поліпероксид метилметакрилату розпадається в одну стадію в інтервалі температур 140–165 °С.

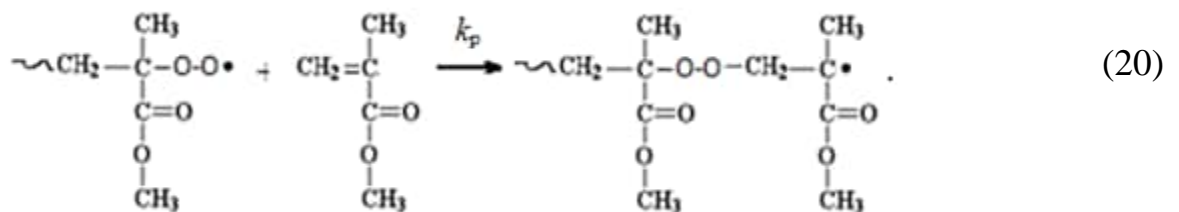
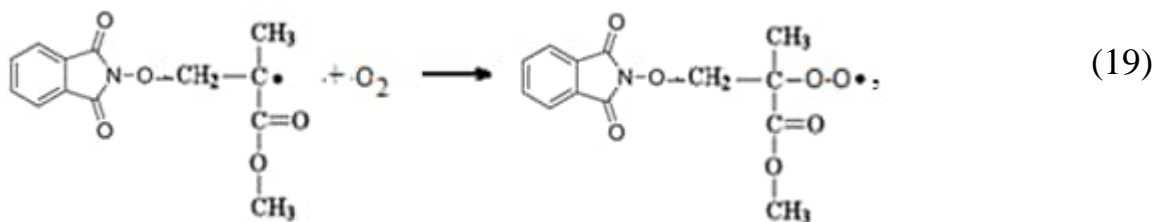
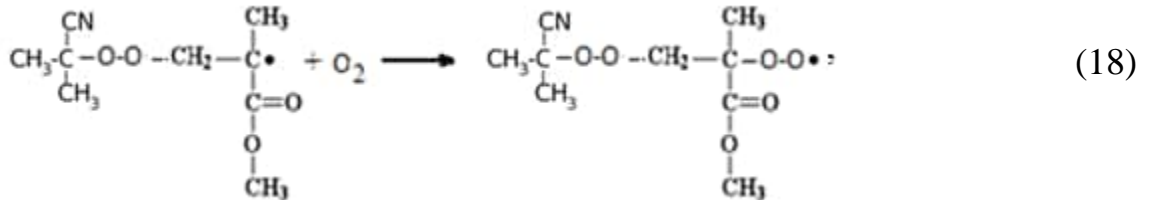
Виходячи з кінетичних даних та складу продуктів реакції, процес окиснення вінільних мономерів молекулярним киснем за участю *N*-гідроксифталіміду відбувається за радикально-ланцюговим механізмом з утворенням поліпероксиду:

Ініціювання:

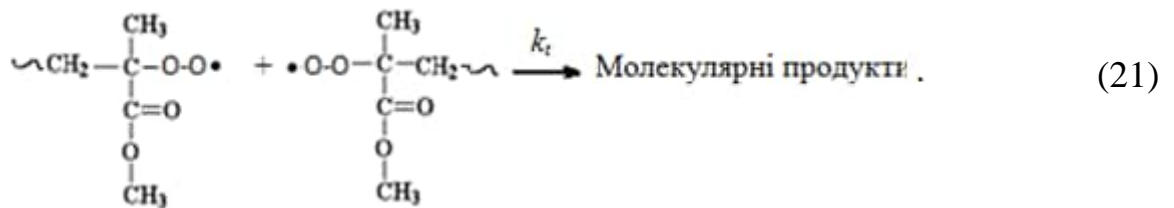




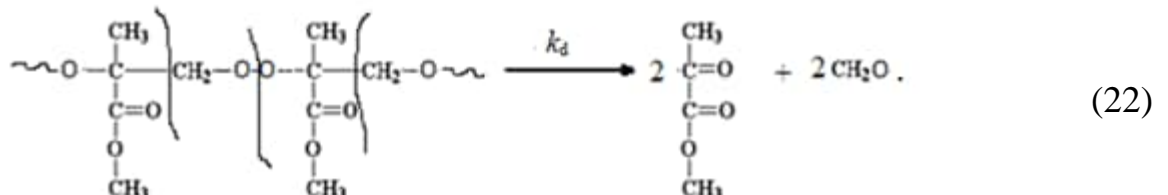
Продовження ланцюгів:



Обрив ланцюгів:



Розпад поліпероксиду:



2-Ціано-2-пропілпероксирадикали, що утворюються з АІБН за реакціями (13) і (14), ініціюють полімеризацію та генерують PINO шляхом відриву атома водню від молекули NHPI (реакція (16)). Крім того, PINO утворюється при окисненні NHPI молекулярним киснем (рівняння (15)) – ця реакція ініціювання є основною за відсутності АІБН. PINO реагує з мономером з утворенням С-центрованих радикалів метилметакрилату за реакцією (17), які далі швидко

перетворюються на пероксирадикали (18) і (19), задіяні в стадії продовження ланцюгів (20). Обрив ланцюгів відбувається шляхом бімолекулярної рекомбінації пероксирадикалів (21). Основним продуктом оксидативної полімеризації є поліпероксид метилметакрилату, який за температур вище 100 °С розпадається з утворенням формальдегіду і метилпірувату (22).

У роботі порівняно реакційну здатність мономерів у реакціях приєднання поліалкільних, поліпероксирадикалів, радикала PINO до подвійного зв'язку та величини  $k_p/2k_t^{1/2}$ . Як видно з таблиці 5, константи швидкості реакцій приєднання «власних» алкільних радикалів, які проявляють нуклеофільний характер у цих реакціях, мають дуже високі значення. У процесі окиснювальної полімеризації алкільні радикали перетворюються на пероксильні, які значно менш активні в реакціях приєднання, але легко реагують з мономерами з електронодонорними замісниками в  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку, тобто проявляють електрофільні властивості. Електронодонорні замісники підвищують реакційну здатність мономерів у реакціях продовження ланцюгів, але, разом з тим, зменшують активність утворених пероксирадикалів, тобто більш активний мономер реагує з менш активним радикалом, що і позначається на величинах констант швидкості продовження ланцюгів (див. табл. 5).

Таблиця 5

Константи швидкості приєднання поліпероксильних ( $k_{MO_2\cdot}$ , л/(моль×с)), алкільних радикалів ( $k_{M\cdot}$ , л/(моль×с)), *трет*-бутилпероксильного ( $k_{CH_3COO\cdot}$ , л/(моль×с)) і PINO радикала ( $k_{PINO}$ , л/(моль×с)) до  $\pi$ -зв'язків вінільних сполук

Мономе р	$k_p/2k_t^{1/2} \times 10^3$ 30 °С	$k_{MO_2\cdot}$ 30 °С	$k_{M\cdot}$ 27 °С	$2k_t \times 10^{-7}$ 30 °С	$k_{PINO}$ , 20 °С	$k_{CH_3COO\cdot}$ , 30 °С
$\alpha$ -МСТ	13	10	–	0,06	>> 120	2,9
СТ	6,3	41	93	4,2	115	1,3
ММА	0,36	1,0	345	0,8	4,6	0,08
МА	0,14	0,6	19000	1,7	0,11	0,02
АН	0,46	3,2		4,0	0,035	0,01

Отримані дані дозволяють порівняти активність PINO та пероксильних радикалів відносно вінільних сполук. Для PINO  $k_{add}$  в ряді стирол– акрилонітрил знижується більш ніж на 4 порядки, а для високомолекулярних та низькомолекулярних пероксильних радикалів ( $MO_2\cdot$  та  $CH_3COO\cdot$ ) різниця в значеннях констант швидкостей приєднання становить приблизно два порядки. Різниця в селективності приєднання для PINO та *трет*-бутилпероксильного радикала досить висока і пояснюється більш низькою електрофільністю пероксильних радикалів порівняно з PINO, і підвищенням ролі полярних структур у перехідному стані для реакції  $PINO + >C=C<$ , в якому має місце значний перенос електронної густини з подвійного зв'язку на кисень радикала.

## Розділ 6 Дія *N*-гідроксифталіміду в процесі окиснення аценафтену молекулярним киснем

Показано, що в процесі окиснення аценафтену при використанні системи NHPI/АІБН спостерігається сильний синергетичний ефект (рис. 9), що є прямим доказом дії NHPI як каталізатора, а не ініціатора, де сумісний внесок у швидкість ініціювання двох ініціаторів є адитивним. Встановлено, що загальна швидкість окиснення аценафтену у присутності ініціатора АІБНу і каталізатора NHPI лінійно залежить від концентрації NHPI та субстрату, від кореня квадратного із концентрації ініціатора.

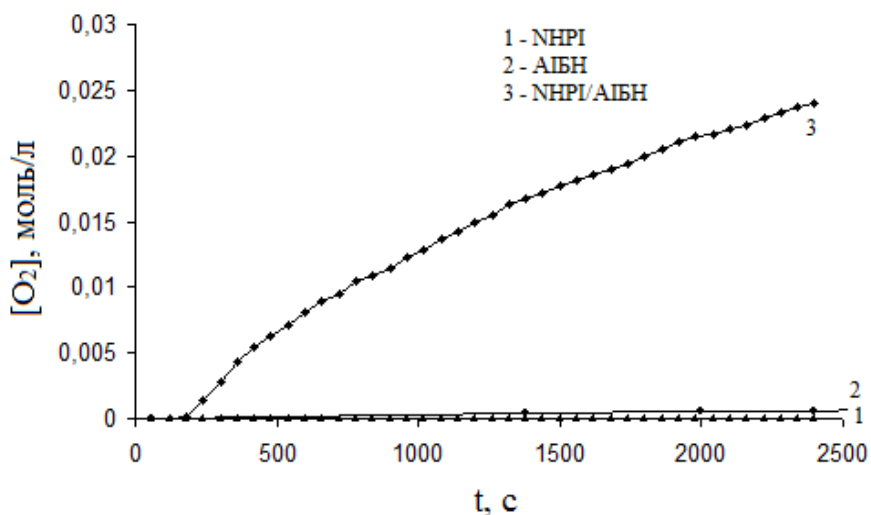
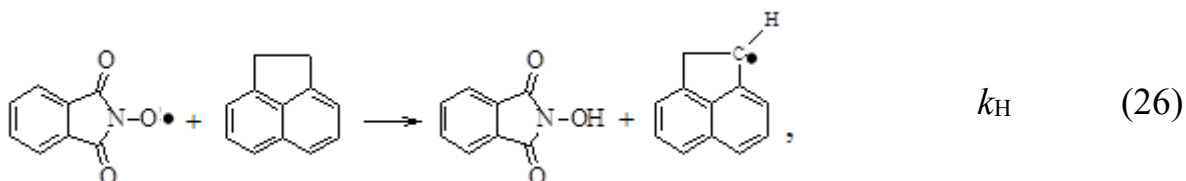
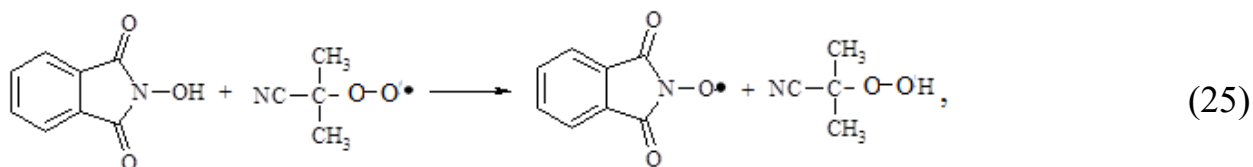
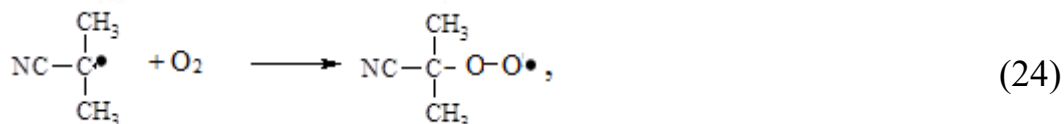
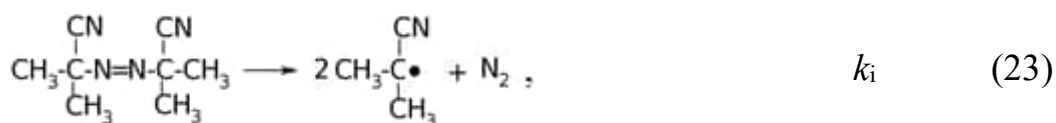
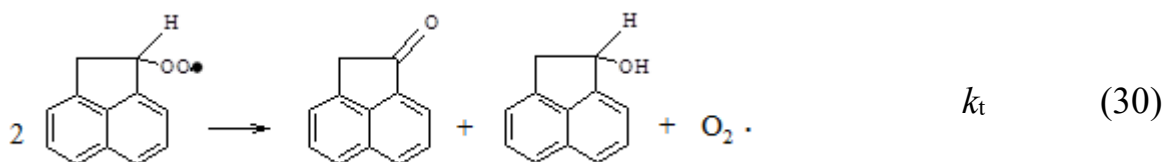
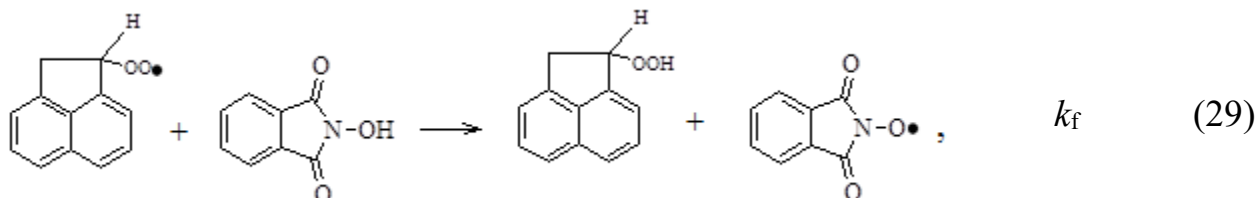
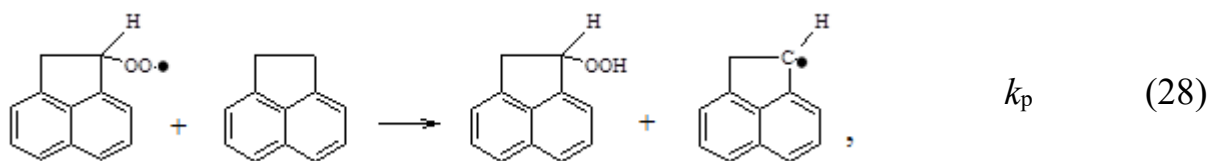
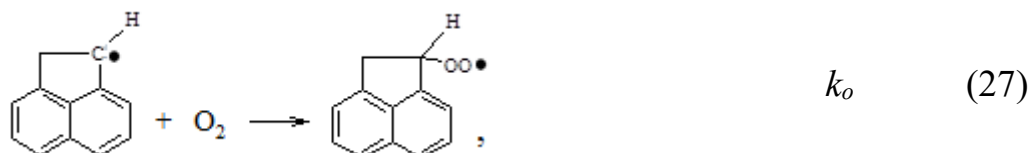


Рис. 9 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні аценафтену (0,1 моль/л) молекулярним киснем у хлорбензолі.  $[NHPI] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[АІБН] = 2,5 \times 10^{-3}$  моль/л.

Основним продуктом окиснення аценафтену в присутності NHPI є аценафтен-9-гідропероксид, який утворюється із селективністю 94 % при 55 % конверсії субстрату через 4 год. При підвищенні конверсії збільшується вміст побічних продуктів окиснення – аценафтен-9-ону, аценафтен-9-олу і аценафтенхінону. Отримані дані дозволяють описати окиснення аценафтену в присутності NHPI наступною схемою:





Згідно із запропонованою схемою, загальна швидкість окиснення описується рівнянням (31) і включає дві складові: перша – описує класичне ініційоване окиснення, а друга – каталітичний процес (реакції (26) і (29)):

$$W_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_p [\text{AcNph}] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}} + k_f [\text{NHPI}] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}}. \quad (31)$$

Використовуючи рівняння (31), було розраховано константу продовження ланцюгів ( $k_p$ ) (реакція (28)) із залежності швидкості окиснення від концентрації аценафтену, та константу швидкості взаємодії NHPI з пероксильним радикалом ( $k_f$ ) (реакція (29)) із залежності швидкості окиснення від концентрації каталізатора NHPI. Отримані значення констант  $k_p = (18,4 \pm 0,6)$  л/(моль×с) і  $k_f = (4,28 \pm 0,07) \times 10^3$  л/(моль×с).

Одним із ключових інтермедіатів окиснення в присутності NHPI є радикал PINO, який бере участь у стадії продовження ланцюгів (рівняння (26)). Для дослідження цієї реакції використовували методику генерування PINO *in situ* окисненням NHPI йодбензол діацетатом ( $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ) в ацетонітрилі.

На рис. 10 крива 1 відповідає накопиченню радикала, крива 2 – спонтанному розпаду радикала за відсутності субстрату. У момент максимального поглинання додавали аценафтен у надлишку для створення умов псевдопершого порядку (рис. 10, криві 3). При обробці кінетичних кривих у координатах рівняння (10) отримано значення спостережуваних констант швидкості реакцій ( $k_{\text{obs}}$ ), залежність яких від концентрації аценафтену  $[\text{AcNph}]$  описується рівнянням:

$$k_{\text{obs}} = k_d + 2k_H [\text{AcNph}], \quad (32)$$

де  $k_H$  – константа швидкості реакції взаємодії PINO з молекулою аценафтену.

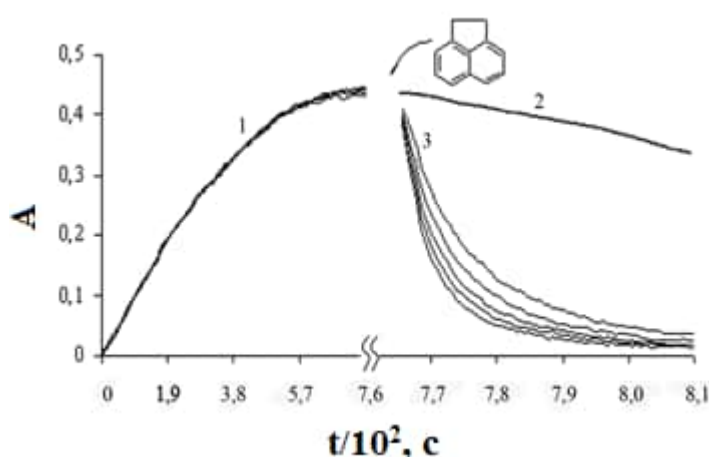
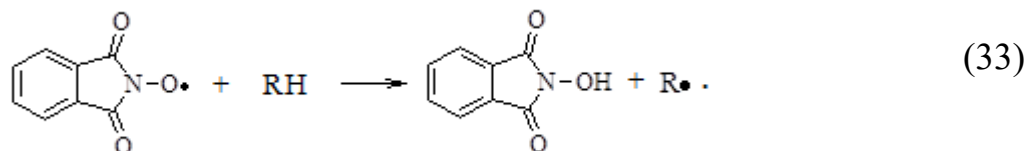


Рис. 10 – Кінетичні криві накопичення (1) і витрачання (2, 3) PINO в ацетонітрилі за різних концентрацій аценафтену при 25 °С ( $\lambda = 382$  нм): 2 – спонтанний розпад PINO; 3 – витрачання PINO в реакції з молекулою аценафтену ( $[NHP]_0 = 3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[PhI(OAc)_2]_0 = 3,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[AcNph]_0 = (1,8 \div 3,5) \cdot 10^{-3}$  моль/л)

Значення парціальної константи швидкості ( $k_H$ ), що розраховується на один еквівалентний атом водню в молекулі субстрату, дорівнює  $(7,7 \pm 0,2)$  л/(моль $\times$ с) в ацетонітрилі.

## Розділ 7 Відрив атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом від С-Н зв'язків органічних сполук

Досліджено реакцію відриву атома водню від С-Н зв'язків органічних сполук різної структури RH:



Кінетику вивчали в умовах псевдопершого порядку в ацетонітрилі при 25 °С, вихідна концентрація субстратів варіювалася в інтервалі  $(0,68 \div 3,4) \cdot 10^{-2}$  моль/л. Константи швидкості  $k_H$  визначали так, як описано для аценафтену.

Були виміряні константи швидкості реакцій відриву атома водню за різних температур для ряду сполук, де BDE (С-Н) варіювалися у межах 341-376 кДж/моль (табл. 6). Залежність енергії активації від енергії дисоціації зв'язку С-Н для восьми субстратів є лінійною (рис. 12): чим міцніший зв'язок, тим вища енергія активації реакції.

Передекспоненційний множник та ентропія активації ( $\Delta S^\ddagger$ ) для тетраліну, аценафтену та флуорену вищі, ніж для інших сполук. Структурною особливістю цих сполук є те, що реакційноздатний  $\alpha$ -С-Н-зв'язок входить жорстко в цикл і позбавлений того оберտального ступеню свободи, який він має в алкілзаміщених бензолах. Логічно припустити, що для тетраліну, аценафтену і флуорену ентропійний чинник обумовлює більшу реакційну здатність порівняно із алкілбензенами, де алкільна група здатна обертатися. При близьких енергіях зв'язків, що розриваються, відсутність внутрішнього обертання алкільних груп

помітно підвищує реакційну здатність реагентів внаслідок збільшення ентропії активації реакції.

Таблиця 6

Активаційні параметри для реакції відриву атома водню радикалом PINO від молекул алкілбензолів

Субстрат	BDE, кДж/моль	$E_a$ , кДж/моль	$A/10^4$ (л/моль×с)	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль×К)
Тетралін	342	22,1	9,1	158
Флуорен	343	22,3	8,7	158
Аценафтен	351	24,4	14,7	154
Циклогексил бензол	356	26,8	2,3	170
Етилбензол	357	27,2	2,1	171
Дибензил	364	29,1	2,4	170
<i>n</i> -Ксилол	372	31,5	2,4	169
Толуол	375	32,6	2,3	170

Була зроблена оцінка ентальпійного внеску обертання реакційноздатної групи. Внесок в ентальпію, обумовлений обертанням метильної групи при 298,15 К складає 1,2 кДж/моль. З рис. 11 видно, що при врахуванні ентальпійного внеску для аценафтену, флуорену і тетраліну спостерігається надійна кореляція (0,998) між енергією активації та енергією реакційного С-Н зв'язку. Точки, що відповідають цим субстратам, лягають на одну пряму з іншими сполуками (рис. 11).

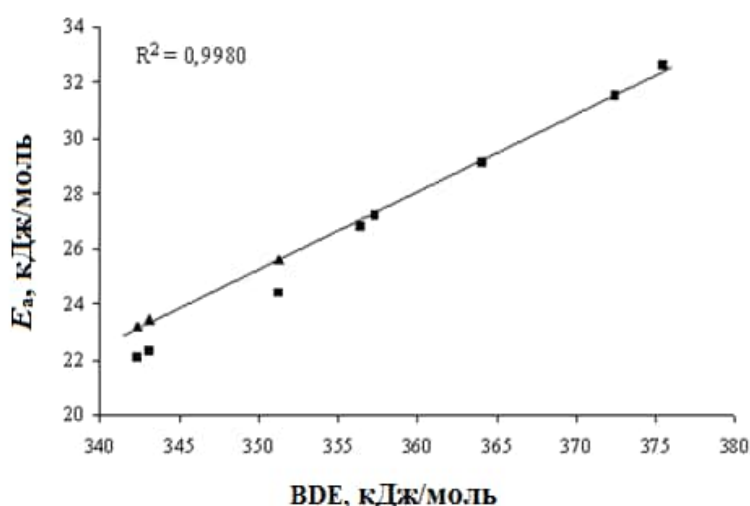


Рис. 11 – Залежність енергії активації реакції відриву атома водню радикалом PINO від BDE C-H зв'язків: ■ – визначені експериментально; ▲ – з поправками на ентальпійний внесок обертання для аценафтену, тетраліну і флуорену

Для широкого кола субстратів різної структури (циклоалкан, алкілбензоли, кетони, спирти, фенол) були виміряні константи швидкості відриву атома водню радикалом PINO. Величини парціальних констант змінюються в інтервалі шести порядків (див. табл. 7).

Таблиця 7

Парціальні константи швидкості ( $k_H'$ ) та ізотопні ефекти для реакції відриву атома водню радикалом PINO від субстратів RH

СУБСТРАТ	Кількість еквівалентних атомів Н	$k_H'$ , л/(моль×с) (на 1 атом Н)	BDE (С-Н), кДж/моль	$k_H/k_D$
Циклогексан	12	0,00049	410	-
Ацетофенон	3	0,0011	402	-
Циклогексанон	4	0,0053	394	-
<i>n</i> -Ксилол	6	0,019	372	22,0
1,2,4,5-Тетраізопропилбензол	4	0,037	375	-
Толуол	3	0,044	375	-
<i>o</i> -Ксилол	6	0,068	374	-
<i>m</i> -Ксилол	6	0,086	374	-
Циклогексилбензол	1	0,14	356	-
Дибензил	4	0,2	364	-
Мезитілен	9	0,21	373	-
Етилбензол	2	0,27	357	-
Кумол	1	0,54	353	-
<i>n</i> -Дициклогексилбензол	2	1,33	347	-
Дифенілметан	2	1,88	353	-
Тетралін	4	5,68	341	-
Аценафтен	4	7,7	351	11,6
Флуорен	2	16,3	343	-
Трифенілметан	1	33,3	338	-
<i>n</i> -Метоксибензиловий спирт	2	40	342	-
Фенол	1	88	378	-

На рис. 12 показано залежність логарифму парціальної константи швидкості реакції відриву атома водню радикалом PINO ( $\ln k_H'$ ) від BDE реакційного С-Н зв'язку субстратів, представлених в табл. 6 і 7 ( $R^2 = 0,906$ ).

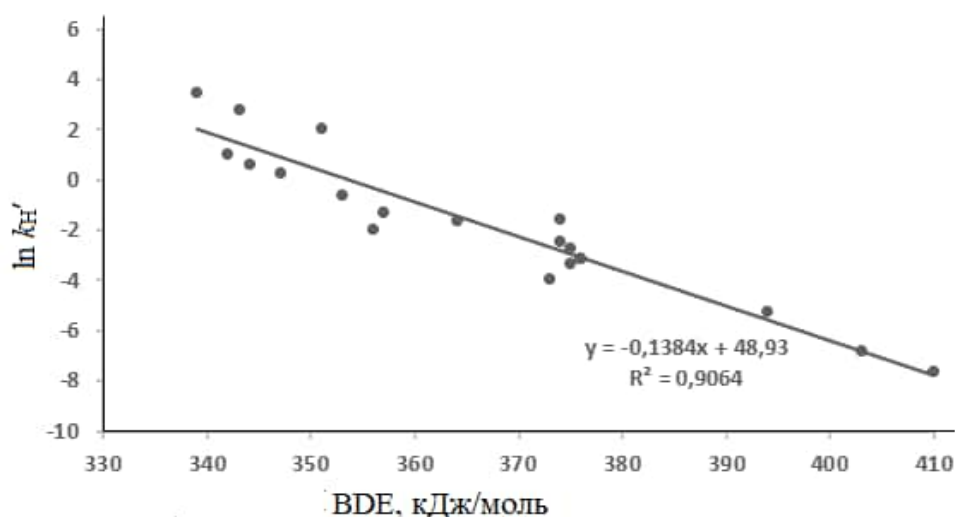


Рис. 12 – Залежність логарифма парціальної константи швидкості реакції відриву атому водню радикалом PINO від BDE С-Н зв'язку

При внесенні поправки у логарифми констант швидкості реакцій тетраліну, флуорену, аценафтену, трифенілметану, де відсутнє вільне обертання бензильного С-Н-зв'язку, рівняння регресії має вигляд:

$$\ln k_H' = -0,126 \text{ BDE (C-H)} + 44,12. \quad (R^2 = 0,954) \quad (34)$$

Величини констант швидкостей для фенолу, бензилового спирту, де мають суттєвий вплив полярні фактори, в кореляційному рівнянні не враховані, оскільки вони значно вище, ніж можна було б припустити, виходячи з BDE О-Н зв'язку. Квантовохімічні розрахунки показали, що електроноакцепторні властивості радикала PINO і розподіл електронної густини в ньому (величина заряду на атомі з неспареним електроном) сприяють зниженню енергії активації реакцій за його участю. Особливо це проявляється в реакції PINO з фенолами, де значний вплив мають донорно-акцепторні взаємодії в перехідному стані, які обумовлюють високу реакційну здатність фенолу в реакціях відриву атома водню.

Для *n*-ксилолу і аценафтену був визначений кінетичний ізотопний ефект (КІЕ) в реакції (33). КІЕ розраховували як  $k_H'/k_D'$ , вимірюючи константи швидкості відриву атома водню ( $k_H'$ ) і дейтерію ( $k_D'$ ) від молекул аценафтену- $H_{10}$  і аценафтену- $D_4$  (9,9,10,10-тетрадейтероаценафтен) та *n*-ксилолу- $H_{10}$  і *n*-ксилолу- $D_{10}$ , відповідно. Отримані значення КІЕ для аценафтену і *n*-ксилолу в ацетонітрилі при 25 °С дорівнюють 11,6 і 22,0, відповідно. Також була отримана температурна залежність константи швидкості реакції відриву атома водню радикалом PINO від молекул протій- і дейтеровмісного аценафтену (рис.13).

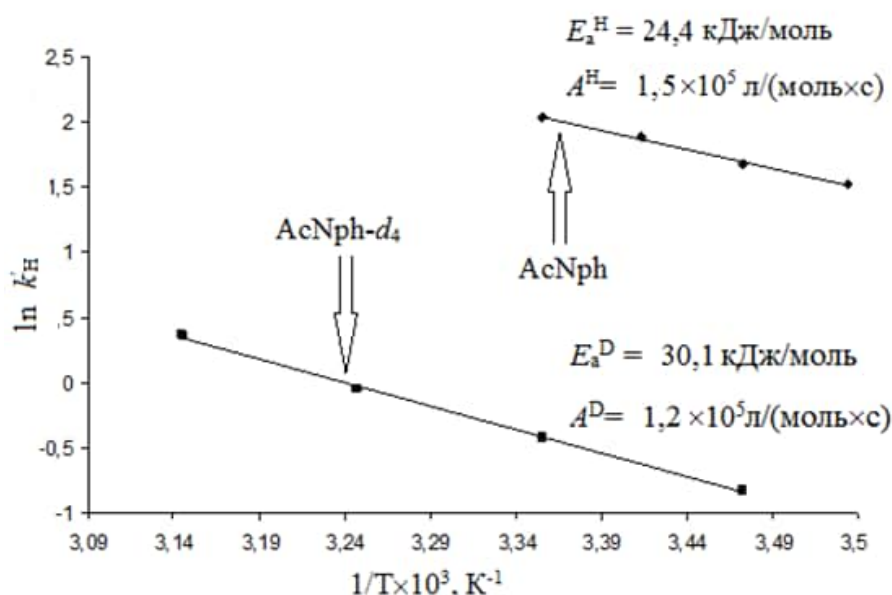


Рис. 13 - Температурна залежність парціальних констант швидкості  $k_H'$  і  $k_D'$  реакцій взаємодії PINO з молекулами протій- і дейтероаценафтен у в ацетонітрилі (10 ÷ 45 °С)

Розраховано значення передекспоненційних множників  $A^H = 1,5 \times 10^5 \text{ л/(моль} \times \text{с)}$  і  $A^D = 1,2 \times 10^5 \text{ л/(моль} \times \text{с)}$ , та енергій активації  $E_a^H = 24,4 \text{ кДж/моль}$  і  $E_a^D = 30,1 \text{ кДж/моль}$ . Різниця отриманих енергій активації для переносу атомів дейтерію і водню ( $E_a^D - E_a^H = (5,7 \pm 0,2) \text{ кДж/моль}$ ) вища за різницю нульових енергій, яка дорівнює 4,2 кДж/моль для аценафтену.

Показано, що ізотопний ефект збільшується при зниженні температури, що, як правило, спостерігається за наявності квантового тунелювання. На користь тунельного ефекту свідчать високі значення КІЕ, різниця енергій активації,  $E_a^D - E_a^H$ , більша ніж 5,0 кДж/моль, низькі значення передекспоненційних множників.

Ще один ефект, що спостерігається при перебігу реакцій окиснення в присутності ННРІ, пов'язаний із сольватацією реагентів. При проведенні окиснення розчин є багатокомпонентною системою (субстрат, кисень, розчинник, радикали різної природи, продукти основної і побічних реакцій), склад якої змінюється під час процесу. Проведене окиснення кумолу в присутності системи ННРІ/АІБН в різних розчинниках показало, що швидкість зменшується в ряді ацетонітрил–піридин, а при додаванні твердого NaOH поглинання кисню взагалі не спостерігається. Аналіз продуктів перетворення ННРІ в присутності луку показав, що відбувається незворотня ізомеризація ННРІ з утворенням *o*-бензгідроксамової кислоти, яка є інгібітором окиснення.

В іншій серії дослідів було проведено окиснення кумолу в різних розчинниках у присутності ННРІ та АІБН, взятих окремо. Показано, що впливу розчинника на окиснення в присутності АІБН практично не спостерігається, а загальна швидкість окиснення кумолу, каталізованого ННРІ ( $W_{O_2} \times 10^6$ , моль/(л×с)), збільшується в ряді: оцтова кислота (2,3) < етилацетат (4,5) < ацетонітрил (4,8) < хлорбензол (8,3).

Вплив розчинника на кожну із стадій процесу окиснення може бути різним. Встановлено, що в реакціях розпаду радикала PINO та відриву атома водню сольватація в розчинниках з високим донорним числом перешкоджає перебігу реакцій.

Таблиця 8

Константи швидкості реакції розпаду радикала PINO ( $k_d$ ), константи відриву атома водню радикалом PINO від молекули аценафтену ( $k_H$ ) в різних розчинниках

	$k_H^{1)}$ , л/(моль×с)	$k_d^{2)}$ /10 <sup>-4</sup> , с <sup>-1</sup>	ε	DN	AN
Вода			78,5	18,0	54,8
Етилацетат		7,4	6,0	17,1	9,3
Оцтова к-та	2,3	8,1	6,2	15,0	52,9
Ацетонітрил	7,7	5,0	37,5	14,1	18,9
Бензонітрил		20	25,2	11,9	15,5
Хлорбензол	27,3	11 <sup>3)</sup>	5,6	2,3	
Нітрометан		38	38,6	2,7	20,5

1)  $[NHPI]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[PhI(OAc)_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[AcNph]_0 = 1 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-3}$  моль/л; 25 °С. 2)  $[NHPI]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[PhI(OAc)_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4}$  моль/л; 25 °С. 3) хлорбензол: ацетонітрил 2:1.

## Розділ 8 Окиснення алкіларенів у присутності каталітичних систем *N*-гідроксифталімід – солі металів змінної валентності

Досліджено каталітичні системи  $\text{NHPI}/\text{Me}^{n+}$  в процесах окиснення алкіларенів (кумол, етилбензол, толуол, *n*-ксилол). Як співкаталізатори використовували солі  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ .

На рис.14 представлено кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу (крива 1), етилбензолу (крива 2), толуолу (крива 3), каталізованих системою  $\text{NHPI}$ /ацетат кобальту. Криві 4 і 5 описують окиснення кумолу в присутності  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  і  $\text{NHPI}$ , відповідно.

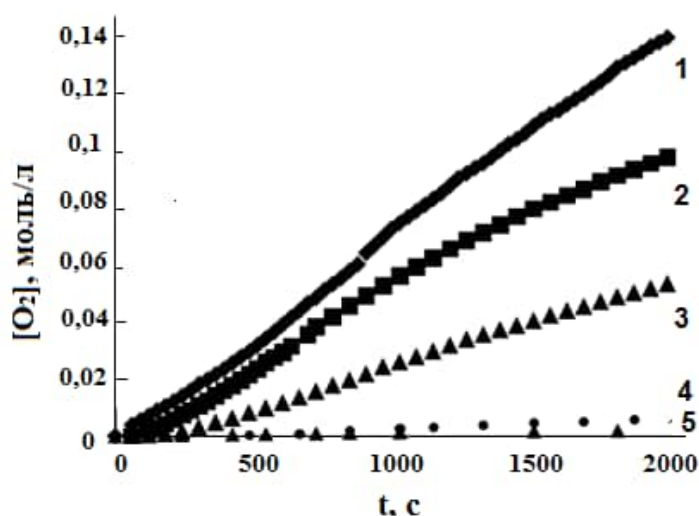


Рис. 14 – Поглинання кисню при окисненні алкілбензолів (3,6 моль/л) в розчині оцтової кислоти при 40 °С,  $[\text{NHPI}]_0 = 0,04$  моль/л,  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,002$  моль/л: 1 – кумол (◆),  $\text{Co}(\text{II}) + \text{NHPI}$ ; 2 – етилбензол (■),  $\text{Co}(\text{II}) + \text{NHPI}$ ; 3 – толуол (▲),  $\text{Co}(\text{II}) + \text{NHPI}$ ; 4 – кумол (●),  $\text{Co}(\text{II})$ ; 5 – кумол (▲),  $\text{NHPI}$ .

Для системи  $\text{NHPI}/\text{Co}(\text{OAc})_2$  при окисненні алкілароматичних сполук проявляється синергетичний ефект (див. рис. 14). В оцтовій кислоті  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  існує у вигляді комплексу  $[\text{Co}(\text{II})(\text{OAc})_2(\text{HOAc})_4]$  або  $[\text{Co}(\text{II})(\text{OAc})_2(\text{HOAc})_4]_n$ , який має октаедричну конфігурацію з шістьма лігандами навколо центрального атома. У цьому випадку оцтова кислота є розчинником і лігандом, і в комплексі зв'язана з металом через карбонільний кисень. Молекули  $\text{NHPI}$  також беруть участь у формуванні координаційної сфери металу, що підтверджено  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрами сумішей  $\text{NHPI}$  та  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ . Введення в розчин  $\text{NHPI}$  в оцтовій кислоті ацетату  $\text{Co}(\text{II})$  приводить до помітного зсуву сигналів протонів бензольного кільця  $\text{NHPI}$  у бік слабких полів без помітного уширення, що свідчить про досить швидкий обмін між вільним і зв'язаним лігандами. Для визначення константи стійкості комплексу було застосовано рівняння:

$$\Delta \text{ppm}_{\text{експ}} = \Delta \text{ppm}_0 \alpha K_p [\text{NHPI}]_0 / (1 + K_p [\text{NHPI}]_0), \quad (35)$$

де  $\Delta \text{ppm}_{\text{експ}}$  – хімічний зсув сигналу протонів бензольного кільця  $\text{NHPI}$  щодо того ж сигналу протонів вільного ліганда, який визначається експериментально з усередненого спектра  $\Delta \text{ppm}_0$ ;  $\alpha = [\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 / [\text{NHPI}]_0 = \text{const}$  при  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 < [\text{NHPI}]_0$ ;  $[\text{NHPI}]_0$  – сумарна концентрація вільного і закомплексованого  $\text{NHPI}$ ;  $K_p$  – константа стійкості комплексу.

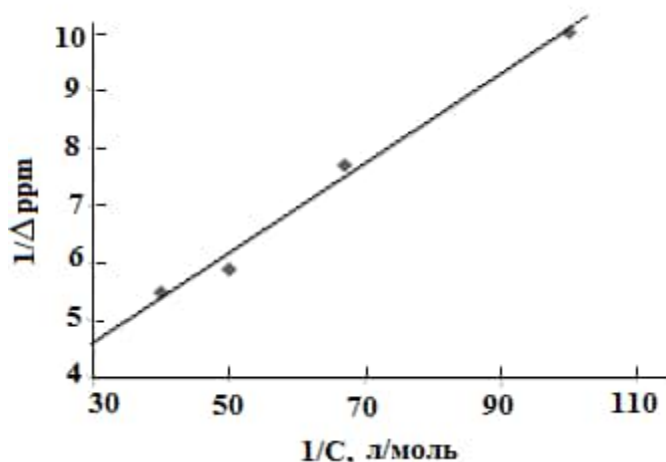


Рис. 15 – Залежність  $\Delta r_{\text{т експ}}$  від  $[\text{NHPI}]$  у зворотних координатах рівняння (35).

Спрямлення експериментальної залежності  $\Delta r_{\text{т експ}}$  від  $[\text{NHPI}]$  у зворотних координатах (рис.15) дозволяє розрахувати константу стійкості комплексу NHPI з Co (II)  $K_p$ , яка при 24 °C дорівнює 29 л/моль.

На підставі отриманих експериментальних даних, запропоновано механізм ініціювання у присутності системи NHPI – Co(OAc)<sub>2</sub>, який включає утворення комплексу в результаті заміщення *N*-гідроксифталімідом оцтової кислоти у внутрішній сфері йону металу. Комплекси двовалентного кобальту далі беруть участь в утворенні супероксокобальту, а розклад останнього через внутрішньосферне одноелектронне перенесення приводить до утворення PINO і регенерування Co(II). Так здійснюється повний каталітичний цикл окисно-відновних перетворень кобальту.

Враховуючи такий механізм, можна припустити, що каталітично активними будуть координовані з йонами кобальту молекули NHPI. Зайняти координаційне місце в октаедричному комплексі ацетату кобальту [Co(II)(OAc)<sub>2</sub>(HOAc)<sub>4</sub>] для каталізатора тим складніше, чим більша об'ємною є молекула, тобто можна очікувати сильного впливу структури NHPI на синергетичний ефект системи NHPI/Co(OAc)<sub>2</sub> в процесах окиснення. Для перевірки такого механізму ініціювання були синтезовані заміщені в бензольному кільці *N*-гідроксифталіміди – 4-карбокси-*N*-гідроксифталімід (4-carb-NHPI), 4-*трет*-бутил-*N*-гідроксифталімід (4-*t*-BNHPI), тетрафеніл-*N*-гідроксифталімід (NHTRPI) – і вивчено кінетику окиснення кумолу в оцтовій кислоті в присутності заміщених *N*-гідроксифталімідів, Co(OAc)<sub>2</sub> та їх суміші.

Додавання NHPI в реакційну суміш, що містить ацетат кобальту, приводить до 15-кратного зростання швидкості окиснення. Для 4-carb-NHPI і 4-*t*-BNHPI ці величини дорівнюють, відповідно 5,3 і 1,75. Через стеричні перешкоди у присутності системи NHTRPI/Co(OAc)<sub>2</sub>, швидкість окиснення кумолу в оцтовій кислоті навіть менша за швидкість окиснення, каталізованого тільки ацетатом кобальту. За відсутності солі кобальту 4-*t*-BNHPI каталізує окиснення з більшою швидкістю, ніж NHPI, однак синергетичний ефект проявляється значно менше.

У мало- або неполярних розчинниках через зменшення ступеня сольватації ацетату кобальту NHPI значно легше входить у внутрішню координаційну сферу металу, що приводить до швидкого утворення PINO і збільшення швидкості

окиснення. Показано, що в ацетонітрилі об'єм молекули каталізатора не впливає на синергетичний ефект дії каталітичної системи.

Окиснювані алкіларени також можуть брати участь у комплексоутворенні. У  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах спостерігаються зміни відносних хімічних зсувів протонів кумолу, етилбензолу і толуолу в оцтовій кислоті в присутності ацетату кобальту, що свідчить про участь субстратів у формуванні координаційної сфери кобальту, тобто про утворення нестійких лабільних каталітичних комплексів. Величини констант стійкості комплексів підтверджують припущення про те, що NHPI входить у внутрішню сферу ( $K_p = 29,7$  л/моль), а субстрати – в зовнішню сферу ( $K_p = (1,11-1,89)$  л/моль) металу. Константи стійкості комплексів для всіх субстратів мають практично однакові значення, що може свідчити про однаковий тип утворених координаційних зв'язків з  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ .

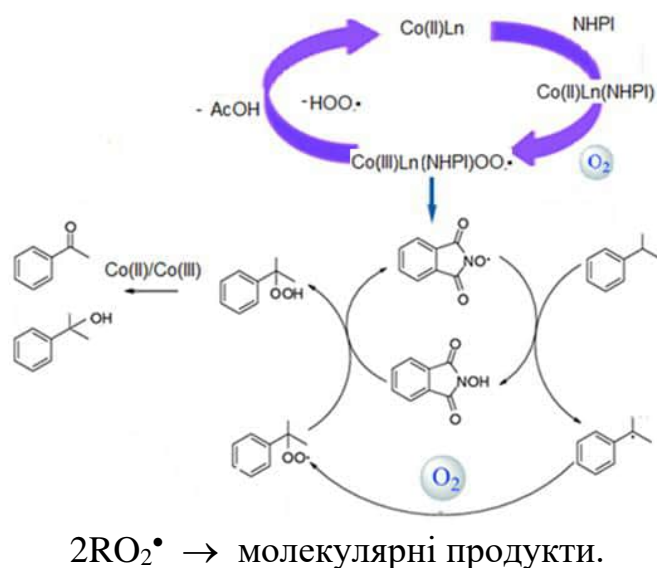


Рис. 16 - Схема окиснення кумолу в присутності системи NHPI/Co(OAc)<sub>2</sub> в оцтовій кислоті.

Отже, каталітичний ефект NHPI можна пояснити тим, що NHPI входить у комплекс як ліганд, заміщуючи оцтову кислоту у внутрішній сфері металу. Взаємодія NHPI з йоном кобальту в координаційній сфері приводить до зміни валентності металу і утворення фталімід-*N*-оксильного радикала, який далі бере участь у каталітичному циклі окиснення органічних субстратів.

Розпад гідропероксиду протікає за механізмом Габера–Вейса. Рекомбінація пероксирадикалів призводить до обриву ланцюгів.

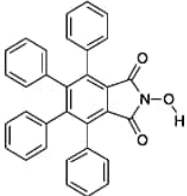
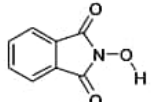
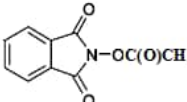
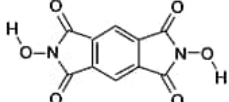
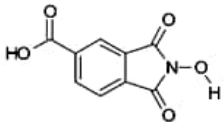
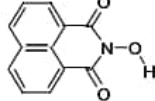
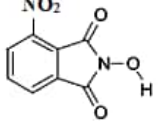
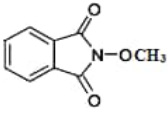
У присутності системи NHPI/Co(OAc)<sub>2</sub> досліджено також окиснення *n*-ксилолу молекулярним киснем в оцтовій кислоті. Аналіз оксидату показав, що при 66 °С через 3 години спостерігається 40 % конверсії *n*-ксилолу з утворенням толуїлової кислоти з селективністю 89 % і толуїлового альдегіду (11 %), терефталевої кислоти в оксидаті не виявлено. При додаванні до каталітичної системи Mn(OAc)<sub>2</sub> окиснення *n*-ксилолу перебігає в цих умовах також без утворення терефталевої кислоти. Карбоксильна група *n*-толуїлової кислоти через сильний електроноакцепторний вплив ускладнює відрив атома водню від C–H зв'язку метильної групи в *n*-положенні. Толуїлова кислота була виділена з оксидату, і проведено її окиснення при 90 °С. При використанні системи NHPI/Co(OAc)<sub>2</sub> селективність за терефталевою кислотою досягає 93 % при 10 %-ній конверсії *n*-ксилолу, а в присутності системи NHPI/Co(OAc)<sub>2</sub>/Mn(OAc)<sub>2</sub> конверсія збільшується до 40 % зі збереженням високої селективності – 92 %.

Отже, при використанні системи Co/Mn/NHPI ефект синергізму проявляється на завершальній стадії процесу окиснення *n*-ксилолу.

Перспективними співкаталізаторами в досліджуваних системах виявились солі одновалентної міді. Вивчено вплив структури *N*-гідроксиімідів на ефективність каталізу в процесі окиснення кумолу в присутності солей одновалентної міді. Як співкаталізатори використовували CuCl і CuBr.

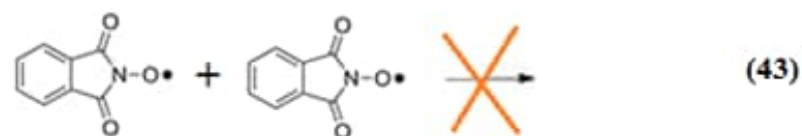
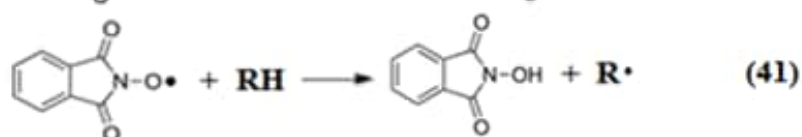
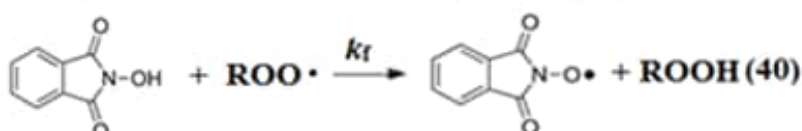
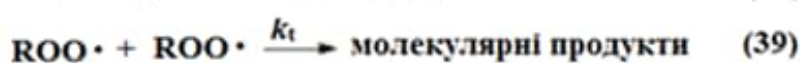
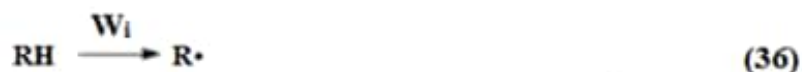
Таблиця 9

Швидкості окиснення ізопропілбензолу, каталізованого системами *N*-гідроксиімідів – Cu (I) при 40 °С в ацетонітрілі

Каталізатор	Структура	$W_{O_2}/10^{-5}$ , моль/(л×с) в присутності CuCl = $1 \times 10^{-3}$ моль/л	$W_{O_2}/10^{-5}$ , моль/(л×с) в присутності CuBr = $1 \times 10^{-3}$ моль/л
NHTPPI		$26,5 \pm 0,5$	$33,4 \pm 0,1$
NHPI		$23,0 \pm 0,5$	$27,3 \pm 0,5$
NAPI		$3,02 \pm 0,06$	$3,81 \pm 0,04$
N,N-DHPI		$14,3 \pm 0,2$	-
4-carb-NHPI		$16,5 \pm 0,2$	-
NHNI		< 0,1	< 0,1
3-NO <sub>2</sub> -NHPI		< 0,1	< 0,1
NMPI		< 0,1	< 0,1

Як видно з наведених даних, найвищі швидкості окиснення досягаються в присутності системи *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталімід / CuBr в середовищі хлорбензолу. Пояснюється це: а) впливом полярних чинників у реакціях за участю похідних NHPI; б) участю бромід-аніону в каталітичному циклі; в) відсутністю специфічної сольватації *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталімиду в хлорбензолі.

Аналіз літературних даних та проведені нами дослідження дозволяють



описати механізм каталітичної дії

*N*-гідроксиімідів

наступним чином. Реакції

(36)–(39) описують

класичний ініційований

окиснювальний процес, а

реакції (40), (41) –

каталізований

*N*-гідроксиімідом. У

каталітичному циклі

відбувається перенос Н-

атома від молекули NHPI

на пероксильні радикали

субстрату (40), а утворений

радикал PINO далі відриває

водень від С-Н зв'язку

окиснювальної сполуки з

утворенням алкільного

радикала (41). PINO є

активною формою

каталізатора, тобто одним з ключових інтермедіатів і діє як власний пероксирадикал субстрату у стадії продовження ланцюгів. NHPI реагує з пероксирадикалами, які могли би брати участь в обриві ланцюгів, і знову залучає їх у каталітичний цикл. Константа швидкості реакції (40) дуже висока, для аценафтену вона дорівнює  $4,28 \times 10^3$  моль/(л·с). Введення електродонорних замісників у бензольне кільце NHPI приводить до зменшення енергії О-Н зв'язку, швидкість реакції (40) зростає і впливає на загальну швидкість процесу окиснення, що і спостерігається в експерименті.

Отже, реакція (40) є лімітуючою в загальному механізмі окиснення і приводить до значного збільшення довжини ланцюгів. У таблиці 10 наведено швидкості ініціювання, загальні швидкості окиснення, та розрахована довжина ланцюгів ( $\nu$ ), яка значно підвищується в присутності NHPI, що обумовлює високу селективність процесу.

Показано, що PINO не бере участі в реакції обриву ланцюгів з пероксирадикалом (42), у реакції димеризації (43), а NHPI не каталізує розпад гідропероксидів. Усі ці фактори і обумовлюють високу швидкість процесу та селективність утворення гідропероксидів у присутності NHPI.

Таблиця 10

Швидкості ініціювання, загальні швидкості окиснення та довжина ланцюгів процесу окиснення аценафтену (0,1 моль/л, [АІБН] =  $2,5 \times 10^{-3}$  моль/л; [NHPI] =  $5 \times 10^{-3}$  моль/л, 75 °С)

Каталітична система	$W_{ін}/10^{-7}$ , моль/(л×с)	$W_{ок}/10^{-6}$ , моль/(л×с)	$\nu$
АІБН	2,5	1,3	5,5
АІБН + NHPI	2,6	16,0	62

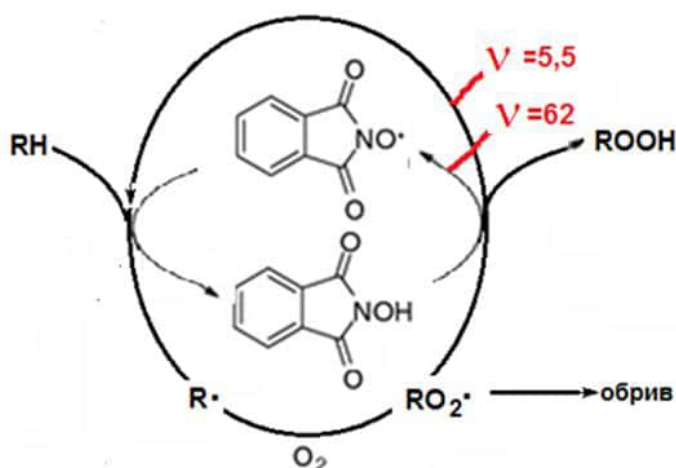


Рис. 17 - Фталімід-*N*-оксильний радикал – медіатор у процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем

Таким чином, фталімід-*N*-оксильний радикал у процесі окиснення по С-Н зв'язках здатний ефективно переносити атом водню від субстрату на пероксирадикал, що веде ланцюг, тобто працює як медіатор.

## ВИСНОВКИ

У дисертації шляхом комплексного систематичного дослідження процесів полімеризації та окиснення в присутності *N*-гідроксифталіміду з'ясовано механізми його дії в радикально-ланцюгових реакціях. На основі кінетичних даних, вивчення окремих стадій процесів, продуктів та інтермедіатів реакцій, впливу розчинника і структури реагентів встановлено загальні закономірності перебігу реакцій за його участю в кисневих та безкисневих середовищах. Показано, що в реакціях окиснення ненасичених сполук *N*-гідроксифталімід виконує функції ініціатора, а з насиченими субстратами каталізує процес.

1. Досліджено електронну будову і властивості активної форми *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових реакціях – фталімід-*N*-оксильного радикала. Визначено константи швидкості реакцій розпаду радикала

PINO в різних розчинниках. Показано, що сольватація радикала в розчинниках з високим донорним числом перешкоджає його розпаду.

2. Запропоновано механізм ініціювання *N*-гідроксифталімідом радикальної полімеризації вінільних мономерів, що враховує формування комплексів з водневими зв'язками між NHPI та мономером, які розпадаються до PINO та алкільних радикалів. Утворені на стадії ініціювання радикали беруть участь у подальшому в реакціях продовження та обриву ланцюгів.

3. Вперше визначено константи швидкості реакції приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до подвійного зв'язку вінільних мономерів різної структури. Висока активність PINO у цих реакціях пояснюється електрофільним характером радикала. Реакційна здатність мономерів у елементарній реакції приєднання радикала PINO збільшується в ряді:  $\text{CH}_2=\text{CHCN} < \text{CH}_2=\text{CHCOOH} < \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3 < \text{CH}_2=\text{CHCONH}_2 < \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 < \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5 < \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ .

4. Встановлено вплив NHPI та його заміщених на стадію продовження ланцюгів у процесах радикальної полімеризації вінільних сполук, обумовлений утворенням проміжних Н-комплексів NHPI з макрорадикалами. Об'ємні молекули NHPI створюють стеричні перешкоди біля кінця зростаючого полімерного радикала і сприяють рацеоприєднанню, що приводить до збільшення частки синдіотактичних структур у полімері.

5. Показано, що *N*-гідроксифталімід є низькотемпературним ініціатором оксидативної полімеризації вінільних мономерів з утворенням поліпероксидів – регулярних кополімерів відповідного мономеру та кисню, що підтверджено методами  $^1\text{H}$  ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. Запропоновано механізм оксидативної полімеризації вінільних сполук при ініціюванні *N*-гідроксифталімідом.

6. Встановлено загальні кінетичні закономірності окиснення аценафтену молекулярним киснем у присутності NHPI. Запропоновано механізм селективного окиснення з утворенням основного продукту – гідропероксиду аценафтену (> 90 %) за м'яких умов (<100 °C, 1 атм кисню). Показано, що NHPI не бере участі в стадії обриву ланцюгів, а ключовими реакціями в каталітичному циклі за участю NHPI є його взаємодія з пероксирадикалом субстрату та відрив атома водню від С-Н зв'язку утвореним радикалом PINO.

7. Визначено кінетичні та активаційні параметри реакцій відриву атома водню від С-Н зв'язків різних класів органічних сполук (циклоалкан, алкіларени, бензиловий спирт, фенол, кетони) радикалом PINO. Встановлено наявність задовільної кореляції між величинами парціальних констант швидкості реакцій відриву та енергіями дисоціації реакційних С-Н зв'язків неполярних субстратів. Спостережуване відхилення від кореляційної залежності для сполук з жорстко закріпленим у циклі С-Н зв'язком обумовлене впливом ентропійного фактора. Виміряно кінетичний ізотопний ефект (КІЕ) у реакціях фталімід-*N*-оксильного радикала з молекулами аценафтену і *n*-ксилолу. Отримані високі значення КІЕ ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) при відриві Н-атома радикалом PINO пояснюються істотним внеском тунелювання.

8. Показано вплив середовища на процеси окиснення в присутності NHPI, а також на окремі стадії за участю PINO: специфічна сольватація NHPI та

PINO в полярних протонних розчинниках негативно впливає на процес окиснення. Встановлено, що такі домішки, як вода та луѓи значно зменшують швидкість процесу.

9. Вивчено синергетичний ефект каталітичної системи  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  – NHPI у процесі селективного окиснення алкіларенів молекулярним киснем та встановлено механізм ініціювання. Каталітично активними є молекули NHPI, які входять у внутрішню сферу кобальту, отже *N*-гідроксиіміди з об'ємними замісниками в бензольному кільці неефективні в таких системах через стеричні перешкоди. Запропоновано схему процесу, де активні радикали в системі утворюються в результаті взаємодії NHPI з йонами кобальту в координаційній сфері метала.

10. Знайдено оптимальні умови окиснення *n*-ксилолу в присутності систем NHPI/ $\text{Co}(\text{OAc})_2$  та NHPI/ $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2$ . Показано, що при 90 °C і  $P_{\text{O}_2} = 1$  атм система NHPI/ $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2$  ефективно каталізує окиснення *n*-ксилолу до терефталевої кислоти з високою селективністю.

11. Показано вплив структури *N*-гідроксифталімідів на їхню каталітичну активність у комбінації з солями міді при окисненні кумолу. Найвищі швидкості окиснення досягаються в присутності системи *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталімід/ $\text{CuBr}$  у середовищі хлорбензолу. Наявність електронодонорних замісників у бензольному кільці NHPI сприяє підвищенню його реакційної здатності при окисненні кумолу в хлорбензолі через полярний перехідний стан.

12. Запропоновано механізм каталітичної дії NHPI в процесах окиснення молекулярним киснем органічних сполук по C–H зв'язках. Ефективність каталізу визначається здатністю фталімід-*N*-оксильного радикала ефективно переносити атом водню від субстрату на пероксильний радикал, який веде ланцюг, виступаючи в ланках як медіатор. Високу селективність процесу обумовлює значне підвищення довжини ланцюга в присутності NHPI.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Опейда И. А. Инициирование радикально-цепных процессов смесями пероксида бензоила и азодиизобутиронитрила / И. А. Опейда, Ю. И. Скичко, **О. В. Куц** // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, №5. – С. 835–838.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

2. Инициирование *N*-гидроксифталимидом радикальной полимеризации винильных мономеров / И. А. Опейда, М. А. Компанец, **О. В. Куц**, А. Г. Матвиенко // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80, №10. – С. 1688-1691.

*Особистий внесок: участь в плануванні та проведенні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

3. О роли *N*-гидроксифталимида в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом / И. А. Опейда, М. А. Компанец, **О. В. Куц**, Е. Г. Ястребова // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, №5. – С. 409–412.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

4. Методи визначення *N*-гідроксифталіміду / Ю. Л. Літвінов, **О. В. Куш**, М. О. Компанець, О. Л. Плехов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. – №13(152). – С. 54–57.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

5. The oxidation of methyl methacrylate by molecular oxygen under mild conditions in the presence of *N*-hydroxyphthalimide / I. O. Opeida, M. O. Kompanets, **O. V. Kushch**, Ju. E. Litvinov // Oxidation Communications. – 2010. – Vol. 33, №1. – P. 45–53.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

6. Кинетика и механизм реакций присоединения фталимид-*N*-оксильного радикала по двойной связи винильных соединений / И. А. Опейда, М. А. Компанец, **О. В. Куш**, А. Г. Матвиенко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – №2. – С. 104–107.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні та проведенні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

7. Дослідження стабільності *N*-гідроксифталіміду в умовах реакції окиснення / И. О. Опейда, Ю. Л. Літвінов, О. Л. Плехов, **О. В. Куш**, М. О. Компанець // Вісник Львівського університету. Серія Хім. – 2010. – Вип. 51. – С. 407–414.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

8. Комплексы *N*-гидроксифталимида и ацетата кобальта (II) в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом / И. А. Опейда, А. Л. Плехов, **О. В. Куш**, А. Г. Матвиенко // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, №7. – С. 1223–1228.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

9. Комплексообразующее влияние *N*-гидроксифталимидов в стереоспецифической полимеризации метилметакрилата / М. А. Компанец, **О. В. Куш**, Е. В. Новикова, А. Г. Матвиенко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47, №4. – С. 224–228.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

10. Substituted *N*-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts / K. V. Novikova, M. O. Kompanets, **O. V. Kushch**, S. P. Kobzev, M. M. Khlestov, I. O. Opeida // Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis. – 2011. – Vol. 103, №1. – P. 31–40.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, узагальнення результатів, написання статті.*

11. Действие *N*-гидроксифталимида на стереорегулярность цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата / И. А. Опейда, М. А. Компанец, **О. В. Куш**, Е. С. Папаянина // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47, №1. – С. 51–60.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

12. **Куш О.В.** Генерирование фталимид-*N*-оксильного радикала / О. В. Куш // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2011. – №2. – С. 115–119.

*Особистий внесок: ідея, огляд літератури, проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*

13. К механизму инициирования процесса окисления системой *N*-гидроксифталимид - ацетат кобальта (II) / И. А. Опейда, А. Л. Плехов, **О. В. Куш**, М. А. Компанец // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, №3. – С. 435–437.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

14. **Куш О. В.** Влияние строения *N*-гидроксифталимидов на их каталитическую активность в реакции окисления изопропилбензола в присутствии солей Cu(I) / О. В. Куш // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т. 48, №4. – С. 235–239.

*Особистий внесок: ідея, огляд літератури, проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*

15. Kinetic Studies of Acenaphthene Oxidation Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide / I. O. Opeida, Yu. E. Litvinov, **O. V. Kushch**, M. O. Kompanets, O. M. Shendrik // International Journal Chemical Kinetics. – 2013. – Vol. 45, №8. – P. 512–524.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

16. Особенности отрыва бензильного атома водорода фталимид-*N*-оксильным радикалом / И. А. Опейда, Ю. Е. Литвинов, **О. В. Куш**, М. А. Компанец, А. Г. Матвиенко, А. Н. Шендрик // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 86, №6. – С. 936–942.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

17. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran with molecular oxygen in the presence of the *N*-hydroxyphthalimide / М. О. Компанец, **О. В. Kushch**, Yu. E. Litvinov, O. L. Pliekhov, K. V. Novikova, A. O. Novokhatko, A. N. Shendrik, A. V. Vasilyev, I. O. Opeida // Catalysis Communications. – 2014. – Vol. 57. – P. 60–63.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

18. Каталитическое окисление *n*-ксилола молекулярным кислородом в присутствии *N*-гидроксифталимида / А. Л. Плехов, **О. В. Куш**, И. О. Опейда, М. А. Компанец // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, №7. – С. 986–990.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

19. Синтез и ИК-спектроскопия *N*-гидроксиимидов / Е. В. Новикова, М. А. Компанец, **О. В. Куш**, А. Н. Редько, М. А. Симонов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хім. і хім. технол. – 2014. – Вип. 2 (23). – С. 90–97.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

20. Реакции фталимид-*N*-оксильного радикала с производными фурана / Ю. Е. Литвинов, **О. В. Куш**, М. А. Компанец, А. А. Новохатько // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хім. і хім. технол. – 2014. – Вип. 1 (22). – С. 112–119.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

21. УФ-видиме спектроскопічне дослідження фталімід-*N*-оксильних радикалів / Й. Опейда, К. Новікова, М. Компанець, **О. Куш**, А. Новохатько // Праці НТШ. Хім. науки. – 2015. – Т. XLII. – С. 16–24.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів, написання статті.*

22. Well-Known Mediators of Selective Oxidation with Unknown Electronic Structure: Metal-Free Generation and EPR Study of Imide-*N*-Oxyl Radicals / I. V. Krylov, M. O. Kompanets, K. V. Novikova, I. O. Opeida, **O. V. Kushch**, B. N. Shelimov, A. O. Terentev // The Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 120, №1. – P. 68–73.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів.*

23. Константы скорости и изотопные эффекты для реакции отрыва *H*-атома радикалом PINO от субстратов RH / И. А. Опейда, Ю. Е. Литвинов, **О. В. Куш**, М. А. Компанец, А. Н. Шендрик, А. Г. Матвиенко // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, №11. – С.1–8.

*Особистий внесок: ідея, участь в плануванні досліджень, інтерпретації результатів та написанні статті.*

24. Пат. 78739 Україна, МПК9 С 07 D 307/48. Спосіб одержання 2,5-диформілфурану / Й. О. Опейда, **О. В. Куш**, М. О. Компанець, К. В. Новікова (UA) ; заявник ІнФОВ НАН України (UA). – № u 201212260 ; заявл. 26.10.2012 ; опубл. 25.03.13, Бюл. № 6. – 4 с.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, аналіз літератури та власних даних, інтерпретація результатів, підготовка інформації для оформлення патенту.*

25. Пат. 10714 С 2 Україна, МПК С 07 D 307/16. Спосіб одержання 2,5-диформілфурану / Й. О. Опейда, **О. В. Куш**, М. О. Компанець, К. В. Новікова, Ю. Є. Літвінов (UA) ; заявник ІнФОВ НАН України (UA). – № а 201304397 ; заявл. 25.12.2013 ; опубл. 25.12.14, Бюл. № 24. – 4 с.

*Особистий внесок: участь в плануванні досліджень, аналіз літератури та власних даних, інтерпретація результатів, підготовка інформації для оформлення патенту.*

26. Опейда Й. Про участь сполук типу  $\text{NR}_3$  та  $\text{HONR}_2$  в радикально-ланцюгових процесах / Й. Опейда, **О. Куш**, М. Компанець // X наукова конференція “Львівські хімічні читання–2005”. – 25–27 травня 2005 р.: зб. наукових праць. – Львів, 2005. – С. Ф95.

27. Initiation of chain-radical polymerization and oxidation by initiator mixture and *N*-hydroxyphthalimide / I. O. Opeida, **O. V. Kusch**, J. I. Skichko, M. O. Kompanets // The IV-th Ukrainian-Polish Scientific Conference "The Polymers of Special Application". – Ukraine, Dnepropetrovsk, 2006. – P.21.

28. Скічко Ю. І. Особливості ініціюючої дії сумішей пероксиду бензоїлу та азодіізобутиронітрилу в радикально-ланцюговому окисненні / Ю. І. Скічко, **О. В. Куш**, Й. О. Опейда // XI наукова конференція “Львівські хімічні читання–2007”. – 30.05–01.06. 2007 р.: зб. наукових праць. – Львів, 2007. – С. Ф55.

29. Кополімеризація вінільних сполук з киснем в присутності *N*-гідроксифталіміду / М. О. Компанець, **О. В. Куш**, А. Г. Матвієнко, Й. О. Опейда // XI наукова конференція “Львівські хімічні читання–2007”. – 30.05–01.06. 2007 р.: зб. наукових праць. – Львів, 2007. – С. Ф56.

30. Дослідження стабільності *N*-гідроксифталіміду в умовах реакції окиснення / Й. О. Опейда, Ю. Є. Літвінов, О. Л. Плехов, М. О. Компанець, **О. В. Куш** // XII наукова конференція “Львівські хімічні читання–2009”. – 1–4 червня 2009р.: зб. наукових праць. – Львів, 2009. – С. Ф40.

31. Ініціювання процесів утворення високомолекулярних сполук *N*-гідроксифталімідом / Й. О. Опейда, М. О. Компанець, **О. В. Куш**, К. В. Новікова // XII наукова конференція “Львівські хімічні читання–2009”. – 1–4 червня 2009р.: зб. наукових праць. – Львів, 2009. – С. У5.

32. Каталітична та ініціююча дія *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових реакціях / Й. О. Опейда, **О. В. Куш**, М. О. Компанець, О. Л. Плехов, Ю. Є. Літвінов. // I Украинская конференция “Реакции окисления. Наука и технологии”. - 6–8 сентября 2010 г.: матер. конф. - Рубежное, 2010. – С. 46–47.

33. Літвінов Ю. Окиснення аценафтену молекулярним киснем в присутності *N*-гідроксифталіміду // Ю. Літвінов, **О. Куш**, Й. Опейда. // XIII наукова конференція “Львівські хімічні читання–2011”. – 28.05–1.06 2011 р.: зб. наук. праць – Львів, 2011. – У27.

34. Компанець М. Стереорегулюючий вплив *N*-гідроксифталімідів при ініціюванні полімеризації метилметакрилату / М. Компанець, О. Куш, К. Новікова // XIII наукова конференція “Львівські хімічні читання–2011”. – 28.05–1.06.2011 р.: зб. наук. праць – Львів, 2011. – С. Ф31.

35. Нитроксильные радикалы в реакциях окисления органических субстратов / **О. В. Куш**, М. А. Компанец, Е. В. Новикова, Ю. Е. Литвинов // V Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізичної хімії”. – 5–8 вересня 2011 р. – Донецьк, 2011. – С. 45.

36. Влияние структуры *N*-гидроксифталимидов на инициирование процесса окисления алкилбензолов в присутствии ацетата кобальта (II) /

Й. О. Опейда, О. Л. Плехов, **О. В. Куц**, М. О. Компанець // V Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізичної хімії”. – 5–8 вересня 2011 р. – Донецьк, 2011. – С. 66.

37. Опейда Й. Кінетика окиснення *n*-ксилолу молекулярним киснем в присутності системи *N*-гідроксифталімід / кобальт ( II ) / Й. Опейда, О. Плехов, **О. В. Куц** // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (APCTOS) – 6–8 листопада 2012 р.: матеріали між. наук. конф. – Львів, 2012. – С. 32.

38. Опейда Й. Кінетика распаду фталімід-*N*-оксильного радикала / И. А. Опейда, Е. В. Новикова, **О. В. Куц**, М. А. Компанец, Ю. Е. Литвинов // Третья Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”. – 27–31 мая 2013 г.: сб. докладов. - Великий Новгород, 2013. – С. 112.

39. Реакции отрыва атома водорода от бензильных С-Н связей полициклических алкиларенов фталімід-*N*-оксильным радикалом / И. А. Опейда, Ю. Е. Литвинов, **О. В. Куц**, М. А. Компанец // VII Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізичної хімії”. 9–12 вересня 2013 р.: матеріали конф. – Донецьк, 2013. – С. 43–44.

40. Кінетика окислення 5-гідроксиметилфурфурола молекулярним киснем в присутності *N*-гідроксифталімідів / Е. В. Новикова, М. А. Компанец, А. А. Новохатько, **О. В. Куц**, И. А. Опейда // VII Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізичної хімії”. 9–12 вересня 2013 р.: матеріали конф. – Донецьк, 2013. – С. 52–53.

41. Плехов А. Л. Катализ окисления алкиларенов системой *N*-гідроксифталімід/соли кобальта (II) / А. Л. Плехов, И. А. Опейда, **О. В. Куц** // VII Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізичної хімії”. 9–12 вересня 2013 р.: матеріали конф. – Донецьк, 2013. – С. 56.

42. Вплив структури *N*-гідроксифталімідів на їх каталітичну активність в реакціях окиснення по С-Н зв'язках / М. Компанець, К. Новікова, **О. В. Куц**, Й. Опейда // XIV наукова конференція “Львівські хімічні читання — 2013”. – 26–29 травня 2013 р.: зб. наук. праць – Львів, 2013. – С. Ф10.

43. Каталитическая система *N*-гідроксифталімід/Co(II) в процессе получения терефталевой кислоты / А. Л. Плехов, Л. И. Опейда, **О. В. Куц**, Й. А. Опейда // Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения». – 30 сентября–4 октября 2013 г.: тезисы докладов. – Макеевка, 2013. – С. 122.

44. Катализуемое системами *N*-гідроксифталімід/Мет<sup>n+</sup> окисление 5-гідроксиметилфурфурола молекулярным киснем / И. А. Опейда, М. А. Компанец, **О. В. Куц**, Ю. Е. Литвинов, А. Л. Плехов, Е. В. Новикова, А. А. Новохатько, А. Н. Шендрик // International Congress on Heterocyclic Chemistry "KOST - 2015" October 18-23, 2015.: Book of abstracts - Moscow, Russian Federation, 2015. – P. 462.

45. *N*-гідроксифталіміди – ефективні каталізатори рідиннофазного окиснення молекулярним киснем. Перспективи і проблеми / Й. О. Опейда, **О. В. Куц**, М. О. Компанець, О. М. Шендрик, О. Л. Плехов, Ю. Є. Літвінов, К. В. Новікова, А. О. Новохатько // «Актуальні проблеми хімії та технології

органічних речовин» (АРСТОС). – 5–7 листопада 2015 р.: матеріали міжнародної наук. конф. – Львів, 2015. – С. 32.

### *Анотація*

**Куц О. В. Механізми дії *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах полімеризації і окиснення. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню механізмів дії *N*-гідроксифталіміду (NHPI) в радикально-ланцюгових процесах – полімеризації і окиснення. Показано, що *N*-гідроксифталімід проявляє властивості ініціатора в процесах безкисневої та окиснювальної полімеризації і властивості каталізатора в процесах окиснення молекулярним киснем різних класів органічних сполук з насиченими С-Н зв'язками.

Проведено ЕПР- та УФ/vis-спектроскопічні дослідження фталімід-*N*-оксильного радикала (PINO) – основної реакційної частинки в радикальних процесах за участю NHPI, вивчено кінетику реакції розпаду PINO в різних розчинниках.

Досліджено механізми дії NHPI в процесах безкисневої і окисативної полімеризації вінільних мономерів. Показано, що NHPI ініціює полімеризацію з утворенням телехелічного полімеру, а також впливає на стереорегулярність макромолекул через утворення Н-комплексів з макрорадикалами, що ведуть ланцюг. Виміряно константи швидкості реакцій приєднання PINO до  $\pi$ -зв'язків вінільних сполук, з'ясовано, що фталімід-*N*-оксильний радикал проявляє електрофільний характер у цих реакціях. Встановлено, що окиснення вінільних сполук у присутності NHPI відбувається з утворенням відповідних поліпероксидів.

Досліджено каталітичну активність NHPI в процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем. Виміряно константи швидкості реакцій відриву атома водню від С-Н зв'язків широкого кола субстратів, виявлено вплив ентальпійного та ентропійного факторів на реакційну здатність органічних сполук, а також вплив квантового тунелювання на кінетичні параметри цих реакцій.

Вивчено механізм функціоналізації алкіларенів (кумол, етилбензол, толуол, *n*-ксилол) у присутності каталітичних систем *N*-гідроксиімід/Me<sup>n+</sup> (Co(II), Mn(II), Cu(I)). Виявлено значний вплив структури *N*-гідроксиімідів на каталітичну ефективність систем.

Показано, що причиною високої селективності процесів окиснення за участю NHPI є різке збільшення довжини ланцюга. Фталімід-*N*-оксильний радикал у процесі окиснення по С Н зв'язках працює як медіатор: він ефективно переносить атом водню від субстрату на пероксирадикал, який веде ланцюг.

**Ключові слова:** *N*-гідроксифталімід, ініціювання, каталіз, радикально-ланцюгові процеси, полімеризація, вінільні мономери, окиснення, молекулярний кисень, алкіларени, кінетика, механізм.

**Куц О.В. Механизмы действия *N*-гидроксифталимида в радикально-цепных процессах окисления и полимеризации. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2016.

Диссертация посвящена исследованию механизмов действия *N*-гидроксифталимида (NHPI) в радикально-цепных процессах полимеризации и окисления. Показано, что *N*-гидроксифталимид проявляет свойства инициатора в процессах бескислородной и окислительной полимеризации и свойства катализатора в процессах окисления молекулярным кислородом различных классов органических соединений с насыщенными С-Н связями.

Проведено ЭПР- и УФ / vis-спектроскопические исследования фталимид-*N*-оксильного радикала (PINO) – основной реакционной частицы в радикальных процессах с участием NHPI, изучена кинетика реакции распада PINO в различных растворителях.

Исследованы механизмы действия NHPI в процессах бескислородной и окислительной полимеризации винильных мономеров. Показано, что NHPI инициирует полимеризацию с образованием телехеличного полимера, а также влияет на стереорегулярность макромолекул в результате образования Н-комплексов с макрорадикалами, ведущими цепь. Измерены константы скорости реакций присоединения PINO к  $\pi$ -связям винильных соединений, установлено, что фталимид-*N*-оксильный радикал проявляет электрофильный характер в этих реакциях. Показано, что окисление винильных соединений в присутствии NHPI происходит с образованием соответствующих полипероксидов.

Исследована каталитическая активность NHPI в процессах окисления органических соединений молекулярным кислородом. Измерены константы скорости реакций отрыва атома водорода от С-Н связей широкого круга субстратов, выявлено влияние энтальпийного и энтропийного факторов на реакционную способность органических соединений, а также влияние квантового туннелирования на кинетические параметры этих реакций.

Изучен механизм функционализации алкіларенов (кумол, этилбензол, толуол, *n*-ксилол) в присутствии каталитических систем *N*-гидроксиимид / Me<sup>n+</sup> (Co(II), Mn(II), Cu(I)). Выявлено значительное влияние структуры *N*-гидроксиимидов на каталитическую эффективность систем.

Показано, что причиной высокой селективности процессов окисления с участием NHPI является резкое увеличение длины цепи. Фталимид-*N*-оксильный радикал в процессе окисления по С-Н связям работает как медиатор: он эффективно переносит атом водорода от субстрата на пероксирадикал, который ведет цепь.

**Ключевые слова:** *N*-гидроксифталимид, иницирование, катализ, радикально-цепные процессы, полимеризация, винильные мономеры, окисление, молекулярный кислород, алкилбензолы, кинетика, механизм.

## SUMMARY

**Kushch O.V. Mechanisms of *N*-hydroxyphthalimide effect in radical chain processes of polymerization and oxidation.** – Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, speciality 02.00.04 – Physical chemistry. – Ivan Franko Lviv National University, 2016.

The thesis is devoted to the study of mechanisms of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) action in a radical chain processes - polymerization and oxidation. It was shown that *N*-hydroxyphthalimide works as initiator in aerobic and anaerobic polymerizations of vinyl monomers and as catalyst in the processes of oxidation with molecular oxygen of different classes of organic compounds with the saturated C-H bonds.

It was studied the EPR and UV / vis-spectra phthalimide-*N*-oxyl radicals (PINO) - the key reactive entity in the radical processes involving NHPI, formed *in situ* by oxidation of NHPI or hydrogen abstraction from the O-H bond of NHPI. The kinetics of the spontaneous decay of PINO radicals in the different solvents has been studied.

It was established that *N*-hydroxyphthalimide is an efficient initiator of the radical polymerization of vinyl monomers. The initiation step in the presence of NHPI proceeds through formation of a complex between NHPI and the vinyl compound due to hydrogen bonding. The decomposition of this complex leads to the PINO radical capable of initiating a polymerization chain.

The rate constants of the addition of the PINO radical to  $\pi$ -bonds of vinyl compounds have been measured. Monomers with donor substituents react considerably more rapidly with PINO than monomers with acceptor substituents. This fact indicates the electrophilic character of the PINO radical in the addition reaction to the double bond of vinyl compounds. In going from styrene to acrylonitrile the value of  $k_{\text{add}}$  decreases very sharply. The reactivity of monomers in the elementary step of addition of the PINO radical decreases in the order  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 > \text{CH}_2=\text{CHCONH}_2 > \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3 > \text{CH}_2=\text{CHCOOH} > \text{CH}_2=\text{CHCN}$ .

Polymethyl methacrylate obtained in the presence of NHPI has a high content of syndiotactic sequences. This finding suggests that, under conditions of the vinyl monomers polymerization, NHPI may have a dual role in the reactions of initiation and propagation for stereochemical control of the tacticity of polymer chain. The action of NHPI as stereoregulator is attributed to the capacity of this compound to form a hydrogen bond with growing macroradicals. The best regulation of the propagation step is achieved using *N*-hydroxyphthalimides with substituents in the benzene ring having hydroxyl groups.

The oxidative polymerization of vinyl monomers ( $\alpha$ -methylstyrene, styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile) in the presence of NHPI was studied. It is shown that oxidation of vinyl compounds under mild conditions (1 atm,  $< 100^\circ\text{C}$ ) to form the corresponding polyperoxides, whose structure was studied by  $^1\text{H}$  NMR and IR

spectroscopy, thermal stability – by method of thermogravimetry. Analysis of reactivity of the monomers in the oxidative polymerization processes with respect to radicals of various structures was conducted.

The acenaphthene oxidation with molecular oxygen in the presence of NHPI has been investigated. It is shown that the main oxidation product is acenaphthene hydroperoxide. The rate constant of H-abstraction ( $k_H$ ) from acenaphthene by PINO has been determined. The kinetic isotope effect and the activation parameters have also been measured. On the basis of the results of our studies a plausible mechanism for the oxidation process of acenaphthene with dioxygen catalyzed by NHPI was proposed.

The synergetic effect of the catalytic system cobalt (II) acetate – *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) was studied during the oxidation of alkylbenzenes (cumene, ethylbenzene, toluene, *p*-xylene). It was established that *N*-hydroxyphthalimide is included in the internal coordination sphere of the metal; the reaction of NHPI with cobalt ions in the internal sphere leads to the formation of phthalimide-*N*-oxyl radicals that than participate in the catalytic cycle of the oxidation of organic substrates. The stability constants of complexes of Co(II)-NHPI and Co(II)-RH were determined.

The kinetics of the reactions of hydrogen atom abstraction from the C–H bonds of substrates of different structures by phthalimide-*N*-oxyl radicals is studied, the rate constants of this reaction are measured. It is shown that in addition to the thermodynamic factor Coulomb forces and donor–acceptor interactions affect the reaction between phthalimide-*N*-oxyl radicals and substrate molecules, altering the shape of the transition state. This favors the tunneling of hydrogen atoms and leads to a substantial reduction in the activation energy of the process. It is shown that the lack of internal rotation reactionary alkyl group in molecules of acenaphthene, fluorene and tetralin increases of reagents entropy. It causes their high reactivity in the reactions of hydrogen abstraction.

The influence of salts of manganese (II) on the efficiency of the catalyst system NHPI / Co(OAc)<sub>2</sub> in the oxidation of *p*-xylene was studied. Ions Mn (II) show high reactivity with respect to peroxy radicals and determine rate and selectivity of the oxidation of *p*-xylene to terephthalic acid.

The effect of *N*-hydroxyphthalimide structure on the efficiency of catalysis system NHPI / Cu(I) in the oxidation of cumene was studied. It is shown that the introduction of four phenyl substituents in the benzene ring of NHPI leads to a sharp increase of the rate of oxidation. It was also revealed a positive effect of bromide anion and a non-polar solvent chlorobenzene in the cumene oxidation process.

It is shown that the cause of the high selectivity of oxidation processes involving NHPI is a sharp increase in the chain length. Phthalimide-*N*-radical in oxidative processes working as an mediator and can efficiently transfer a hydrogen atom from the substrate to the radical chain carrying.

**Keywords:** *N*-hydroxyphthalimide, initiation, catalysis, radical chain processes, polymerization, vinyl monomers, oxidation, molecular oxygen, alkylarenes, kinetics mechanism.