

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ВІДДІЛЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН ІНСТИТУТУ
ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

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

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Науковий консультант
Опейда Йосип Олексійович,
доктор хімічних наук, професор

Львів – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	6
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 <i>N</i> -ГІДРОКСИФТАЛІМІД У РАДИКАЛЬНО-ЛАНЦЮГОВИХ ПРОЦЕСАХ (огляд літератури).....	17
1.1 Нітрокисильні радикали. Застосування, генерування, будова.....	19
1.2 Фізико-хімічні властивості фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала.....	23
1.2.1 ЕПР-спектр	23
1.2.2 УФ-видимий спектр.....	25
1.2.3 Розпад фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала	26
1.3 Реакції радикального приєднання. Чинники, що впливають на кінетику та напрям реакцій.....	28
1.4 Стереорегулярний контроль в умовах радикальної полімеризації.....	34
1.5 Оксидативна полімеризація ненасичених сполук.....	41
1.6 Окиснення органічних сполук по С-Н зв'язках у присутності <i>N</i> -гідроксифталіміду.....	48
1.6.1 Системи NHPI/пероксид та NHPI/азосполука для окиснення органічних субстратів.....	53
1.6.2 Біоміметичні системи за участю NHPI для окиснення органічних субстратів.....	56
1.6.3 Системи NHPI/Me ⁿ⁺ для окиснення органічних субстратів.....	58
1.6.4 Відрив Н-атома фталімід- <i>N</i> -оксильним радикалом від С-Н зв'язків..	66
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	73
2.1 Очистка речовин	73
2.2 Виділення полімерів та продуктів реакцій.....	77
2.2.1 Виділення продуктів окиснення <i>n</i> -ксилолу.....	77
2.2.2 Виділення та очищення високомолекулярних сполук.....	78

2.2.3 Аналіз продуктів окиснення аценафтену.....	79
2.2. Синтез речовин.....	79
2.2.1. Синтез солей кобальту.....	79
2.2.2 Синтез <i>N</i> -гідроксиімідів.....	79
2.2.3 Синтез [1,1,2,2-D]-аценафтену.....	84
2.2.4 Синтез йолбензол діацетату.....	85
2.3 Методи експерименту.....	86
2.3.1 УФ-спектроскопія.....	86
2.3.2 ІЧ-спектроскопія.....	86
2.3.3 ¹ H і ¹³ C ЯМР спектроскопія.....	87
2.3.4 ЕПР-спектроскопія.....	87
2.3.5 Газоволюмометричний метод виміру поглинання кисню.....	88
2.3.6 Йодометричне визначення пероксидів.....	89
2.3.7 Визначення ступеня конверсії субстратів методом газо-рідинної хроматографії.....	91
2.3.8 Термогравіметричний аналіз пероксидів.....	92
2.3.9 Дилатометрична методика вивчення кінетики реакцій полімеризації.....	92
2.3.10 Методика генерування PINO і визначення констант швидкості реакції відриву атома водню радикалом PINO від молекул RH.....	93
2.3.11 Методика визначення констант приєднання фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала до вінільного мономеру.....	95
2.3.12 Визначення констант комплексоутворення.....	95
2.3.13 Визначення стехіометричного складу комплексу методом Жоба....	97
2.3.14 Квантово-хімічні розрахунки.....	97
2.3.14 Математична обробка результатів експерименту.....	98
РОЗДІЛ 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТАЛІМІД- <i>N</i> -ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА.....	99
3.1 ЕПР-спектр фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала.....	99

3.2 УФ-спектроскопічні дослідження <i>N</i> -гідроксифталіміду та фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала.....	104
3.3 Розпад фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала.....	106
РОЗДІЛ 4 ДІЯ <i>N</i> -ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ В ПРОЦЕСАХ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ.....	111
4.1. Полімеризація вінільних мономерів у присутності <i>N</i> -гідроксифталіміду.....	111
4.2 Реакції приєднання фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала до подвійного зв'язку вінільних мономерів.....	125
4.3 Стереорегулярна радикальна полімеризація метилметакрилату в присутності <i>N</i> -гідроксифталіміду та його похідних.....	134
РОЗДІЛ 5 ОКИСНЕННЯ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ <i>N</i> -ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ.....	148
5.1. Кінетика окиснення метилметакрилату.....	148
5.2 Продукти окиснення метилметакрилату в присутності <i>N</i> -гідроксифталіміду.....	153
5.3 Розклад поліпероксиду метилметакрилату.....	157
5.4 Ініціювання <i>N</i> -гідроксифталімідом процесу окиснення метилметакрилату	161
5.5 Окиснення стиролу, α -метилстиролу, акрилонітрилу, ініційоване <i>N</i> -гідроксифталімідом.....	162
5.6 Реакційна здатність мономерів у реакціях окиснення в присутності <i>N</i> -гідроксифталіміду	171
РОЗДІЛ 6 ДІЯ <i>N</i> -ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ АЦЕНАФТЕНУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ.....	175
6.1 Кінетика окиснення аценафтену в присутності <i>N</i> -гідроксифталіміду	175
6.2 Кінетика реакції взаємодії фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала з молекулою аценафтену.....	184

РОЗДІЛ 7 ВІДРИВ АТОМА ВОДНЮ ФТАЛІМІД- <i>N</i> -ОКСИЛЬНИМ РАДИКАЛОМ ВІД С-Н ЗВ'ЯЗКІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	193
7.1 Кінетика реакцій переносу атома водню при взаємодії фталімід- <i>N</i> -оксильного радикала з органічними сполуками.....	193
7.2 Кінетичний ізотопний ефект у реакціях переносу атома водню.....	211
7.3 Вплив середовища на кінетику окиснення алкілбензолів у присутності <i>N</i> -гідроксифталіміду.....	216
РОЗДІЛ 8 ОКИСНЕННЯ АЛКІЛАРЕНІВ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ <i>N</i> -ГІДРОКСИФТАЛІМІД – СОЛІ МЕТАЛІВ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ.....	225
8.1 Система <i>N</i> -гідроксифталімід – ацетат кобальту (II) в процесі окиснення алкілбензолів.....	225
8.2 Система <i>N</i> -гідроксифталімід/ацетат кобальту (II)/ ацетат марганцю (II) в процесі окиснення <i>n</i> -ксилолу	250
8.3 Кінетика окиснення кумолу в присутності каталітичної системи <i>N</i> -гідроксиіміди /Cu (I).....	258
8.4 З'ясування механізму каталітичної дії <i>N</i> -гідроксиімідів у процесах окиснення молекулярним киснем.....	266
ВИСНОВКИ.....	276
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	279

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ,
ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

NHPI	–	<i>N</i> -гідроксифталімід;
PI·NO	–	фталімід- <i>N</i> -оксильний радикал;
TPNHPI	–	тетрафеніл- <i>N</i> -гідроксифталімід;
4-carb-NHPI	–	4-карбоксі- <i>N</i> -гідроксифталімід;
4-t-BuNHPI	–	4-трет-бутил- <i>N</i> -гідроксифталімід;
NDHPI	–	<i>N,N</i> -дигідроксипіромелітімід;
NAPI	–	<i>N</i> -ацетоксифталімід;
NMPI	–	метиловий етер <i>N</i> -гідроксифталіміду;
3-NO ₂ -NHPI	–	3-нітро- <i>N</i> -гідроксифталімід
NHNI	–	<i>N</i> -гідроксинафталімід
3-Cl-NHPI	–	3-хлор- <i>N</i> -гідроксифталімід;
4,5-Cl-NHPI	–	4,5-дихлор- <i>N</i> -гідроксифталімід;
HP	–	нітроксильні радикали
TEMPO	–	2,2,5,5-тетраметилпіперидин-1-оксил
Ст	–	стирол;
ММА	–	метилметакрилат;
AcN	–	акрилонітрил;
БП	–	пероксид бензоїлу;
АІБН	–	азодіізобутиронітрил;
Cum	–	кумол;
<i>n</i> -КС	–	<i>n</i> -ксілол;
<i>n</i> -ТК	–	<i>n</i> -толуїлова кислота;
α -Мст	–	α -метилстирол;
EtAc	–	етилацетат;

AcOH	–	оцтова кислота;
ППСТ	–	поліпероксид стиролу;
ППММА	–	поліпероксид метилметакрилату;
ППМст	–	поліпероксид α -метилстиролу;
ПММА	–	поліметилметакрилат;
IP , eВ	–	потенціал іонізації;
ε		діелектрична проникність;
DN		донорне число;
AN		акцепторне число;
k_p	–	константа швидкості реакції продовження ланцюга;
k_t	–	константа швидкості реакції обриву;
K_p	–	константа рівноваги комплексу;
k_d	–	константа швидкості реакції розпаду фталімід- N -оксильного радикала;
k_{add}	–	константа швидкості реакції приєднання PINO до молекули алкену;
r і rr	–	рацемодіада і рацемотріада;
m і mm	–	мезодіада і мезотріада;
P_i	–	молярна фракція ізотактичних діад у полімері;
P_s	–	молярна фракція синдіотактичних діад у полімері;
k_i	–	константа швидкості реакції ізотактичного приєднання;
k_s	–	константа швидкості реакції синдіотактичного приєднання;
ΔH_i	–	стандартна ентальпія активації реакції приєднання метилметакрилату в ізоположення;

ΔH_s	–	ентальпія активації реакції приєднання метилметакрилату в синдіоположення;
ΔS_i	–	ентропія активації реакції приєднання метилметакрилату в ізоположення;
ΔS_s	–	ентропія активації реакції приєднання метилметакрилату в синдіоположення;
DN	–	донорне число;
AN	–	акцепторне число.

ВСТУП

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 нітрокисильних 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 *E*-фактор. Використання каталітичних систем на основі гідроксиімідів 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), ^1H і ^{13}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 (α -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 Н-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*-гідроксиїмідів на ефективність каталітичних систем NHPI/Me^{n+} , що є важливим для спрямованого синтезу нових каталізаторів на основі *N*-гідроксиїмідів.

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 мономерні 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 високотребуваними продуктами.

Використання *N*-гідроксифталіміду дозволяє проводити окиснення алкіларенів 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 вирішувати проблему управління швидкістю та

селективністю процесів окиснення вуглеводнів при використанні *N*-гідроксифталімідів.

Результати роботи застосовуються на кафедрі біохімії Донецького національного університету імені Василя Стуса при виконанні лабораторних, курсових, 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 № u 201212260, 25.03.13 та UA 10714 № a 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*-гідроксиімідів – 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 pp.); 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 pp.); 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» (Макеевка, 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» (APCTOS) (м. Львів, 2012 і 2015 pp.).

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.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ
N-ГІДРОКСИФТАЛІМІД У РАДИКАЛЬНО-ЛАНЦЮГОВИХ
ПРОЦЕСАХ

На сьогодні процеси, в основі яких лежать радикально-ланцюгові перетворення, залишаються найбільш затребуваними методами отримання кисневмісних сполук та полімерних матеріалів. До таких процесів відносяться:

1. Окиснення молекулярним киснем широкого кола органічних сполук, що отримують з нафто-, вуглехімічної та рослинної відновлювальної сировини. За допомогою цих методів одержують спирти, альдегіди, кетони, гідропероксиди, карбонові кислоти без використання токсичних неорганічних окисників.

2. Радикальна полімеризація, перевагами якої в порівнянні з іншими способами полімеризації є – висока відтворюваність, доступність і низька собівартість ініціаторів, відносно низька чутливість до домішок, у тому числі води, технічна простота проведення процесу, а також можливість використовувати високореакційні та різноманітні за складом мономери.

Одна з ключових проблем радикально-ланцюгового процесу – підбір ініціаторів, які вирішальним чином впливають на кінетичні параметри, селективність процесів. Традиційні радикальні ініціатори – діацильні та діалкільні пероксиди, гідропероксиди, азосполуки – не завжди задовольняють усі вимоги. Наприклад, при проведенні радикальної полімеризації складно регулювати кінетичні параметри та молекулярну масу полімерів, неможливо проводити стереоспецифічну полімеризацію. При окисненні молекулярним киснем основною проблемою є дуже низька селективність через побічні процеси. Використання металокомплексних каталізаторів не вирішують проблему селективності, особливо при отриманні гідропероксидів, крім того, вони є шкідливими для довкілля.

Для вирішення вищевказаних проблем, розробляються все нові ініціатори та каталізатори, які є екологічними, селективними, можуть працювати в м'яких умовах ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$, тиск 1 атм). До таких сполук відноситься *N*-гідроксифталімід і його похідні, які є універсальними промоторами полімеризації та окиснення молекулярним киснем. З самого початку досліджень *N*-гідроксифталіміду точиться дискусія навколо питання: каталізує чи ініціює ця сполука радикально-ланцюгові процеси? Детальний аналіз елементарних стадій процесу окиснення в присутності гідроксифталімідів, оцінка впливу структури субстратів і радикалів, впливу співкаталізаторів та інших добавок, а також виявлення побічних процесів є важливими завданнями оптимізації процесів окиснення, що каталізуються *N*-гідроксифталімідом.

Висока ефективність *N*-гідроксифталіміду в радикально-ланцюгових процесах обумовлена легкістю утворення *in situ* фталімід-*N*-оксильного радикала, який є активною формою каталізатора в процесах за участю NHPI [1–3]. Реакційна здатність радикала визначає швидкість радикально-ланцюгових перетворень, впливає на селективність процесів.

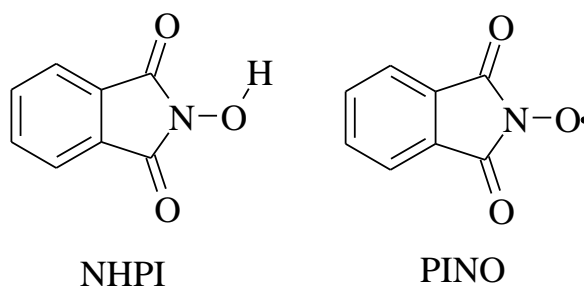


Рис. 1.1 – Структури NHPI і PINO.

У літературі наведено численні приклади генерації фталімід-*N*-оксильних радикалів шляхом окиснення органічними [4], неорганічними [5] окисниками, а також у результаті ферментативних [6, 7], електрокаталітичних, фотокаталітичних реакцій [8, 9]. Основний акцент у цьому напрямі робиться на екологічних стандартах [10, 11]. В останні десять років з'явилися нові методики з активації *N*-гідроксиімідів у присутності неметалічних ініціаторів [12–14],

наприклад, біоміметичні моделі ініціювання PINO-радикалів за участю антрахінону [15] або ферментативне окиснення NHPI під дією лаккази [16–18].

PINO достатньо легко генеруються шляхом відриву атома водню від O-H зв'язку NHPI (шлях 1) або через утворення катіон-радикала в результаті переносу електрона з наступним відривом протона (шлях 2).

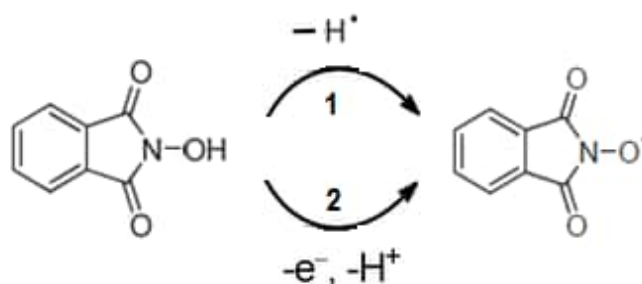


Рис. 1.2 – Шляхи генерування PINO.

1.1 Нітрокисильні радикали. Застосування, генерування, будова

Нітрокисильні радикали (амінокисильні або нітроксиди) [19] мають загальну формулу $R_2N-O\cdot$, де неспарений електрон делокалізований між атомами азоту та кисню, як представлено на рис. 1.3:

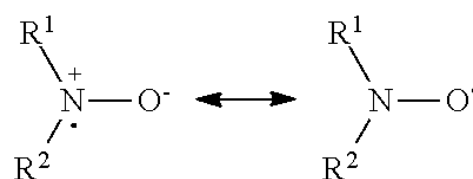


Рис. 1.3 – Резонансні структури нітрокисильних радикалів.

Умовно всі нітрокисильні радикали можна розділити на стабільні – це діалкілнітроксили, наприклад, 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-*N*-оксил (TEMPO), і нестабільні – це діацилнітроксили, наприклад, фталімід-*N*-оксил.

З точки зору термодинамічної стабільності, радикали – такі ж стійкі утворення, як і нейтральні молекули. Якщо поруч з радикальним центром

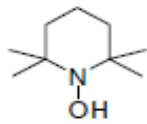
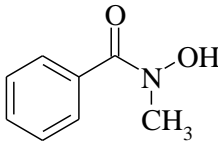
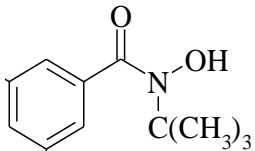
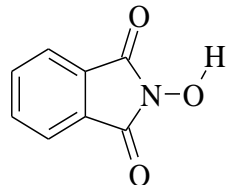
знаходиться π -зв'язок або атом з неподіленою парою електронів, наприклад, азот, це різко підвищує стабільність радикала, оскільки орбітальна взаємодія приводить до виграшу енергії. На кінетичну стабільність нітроксильних радикалів впливає внутрішньомолекулярне просторове екранування $>\text{NO}\cdot$ групи, і в цьому випадку більш висока стійкість діалкілнітроксилів, наприклад, TEMPO, очевидна.

Першим відомим нітроксильним радикалом є так звана сіль Фермі $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N-O}\cdot$, що була отримана ще в 1845 р. Кон'юговані органічні нітроксильні радикали, такі як дифенілнітроксид, відомі з початку ХХ ст. [20]. Стабільні неспряжені нітроксильні радикали – TEMPO і *дипрет*-бутилнітроксил – вперше описані О. Лебедєвим і С. Казарновським [21], А. Хоффманом і А. Хендерсоном [22] у 1959 та 1961 роках, відповідно.

Енергія делокалізації вільного електрона в діалкілнітроксильних радикалах близько 125 кДж/моль [23]. Ці радикали, як правило, можуть бути виділені і зберігатися протягом багатьох місяців, не розкладаючись [24, 25]. Стабільні НР є представниками різних азотовмісних гетероциклів: піперидину, азетидину, піроліну, піролідину, імідазоліну, піперазину та інших, ці радикали стали об'єктом широких досліджень [26– 28].

На відміну від стабільних нітроксильних радикалів, які інгібують радикально-ланцюгові процеси, фталімід-*N*-оксильний радикал здатний ініціювати полімеризацію ненасичених сполук і сприяти окисненню вуглеводнів за радикальним механізмом. Можливим поясненням подібної контрастної поведінки нітроксидів може бути різна стабільність радикалів TEMPO і PINO, обумовлена різницею в енергіях дисоціації (BDE) O-H зв'язку їхніх попередників TEMPO-H і NHPI. Дані таблиці 1.1 чітко показують, як змінюється енергія O-H зв'язку при введенні ацильних груп.

Таблиця 1.1 – Енергії дисоціації О-Н зв'язку в *N*-заміщених гідроксиламінах

Структура				
BDE_{O-H} , кДж/моль	292 [29]	333 [30]	323 [31]	375

Значення BDE (О-Н) для NHPI, отримані методом ЕПР-спектроскопії у роботі [30], були підтверджені авторами досліджень [32, 33]. Квантово-хімічні розрахунки на основі ізодезмичної реакції ($PhO^{\bullet} + NHPI \rightarrow PhOH + PINO$) в бензолі, чотирихлористому вуглецю, ацетоні, етанолі, ДМСО і ацетонітрилі дають значення О-Н зв'язку в молекулі NHPI в інтервалі 348,5–350,2 кДж/моль у залежності від полярності розчинника [34].

При заміні алкільних груп на ацильні, BDE О-Н зв'язку значно збільшується. Присутність електроноакцепторних карбонільних груп підвищує стабільність гідроксиламіну завдяки резонансній стабілізації (рис 1.4 (а)) та внутрішньомолекулярному водневому зв'язку [35] (рис 1.4 (б)), але в той же час карбонільна група дестабілізує резонансну структуру фталімід-*N*-радикала (рис. 1.4 (в)).

Значення BDE О-Н зв'язків дають можливість передбачити, що реакції відриву атома водню радикалом TEMPO будуть ендотермічними для більшості органічних субстратів, тому TEMPO є ефективною пасткою радикалів і, таким чином, інгібує радикально-ланцюгові процеси. Навпаки, NHPI має близьке до гідропероксидів (375 кДж/моль) значення BDE О-Н зв'язку, тому реакції відриву атома водню для PINO повинні бути термонеітральними або слабо екзотермічними.

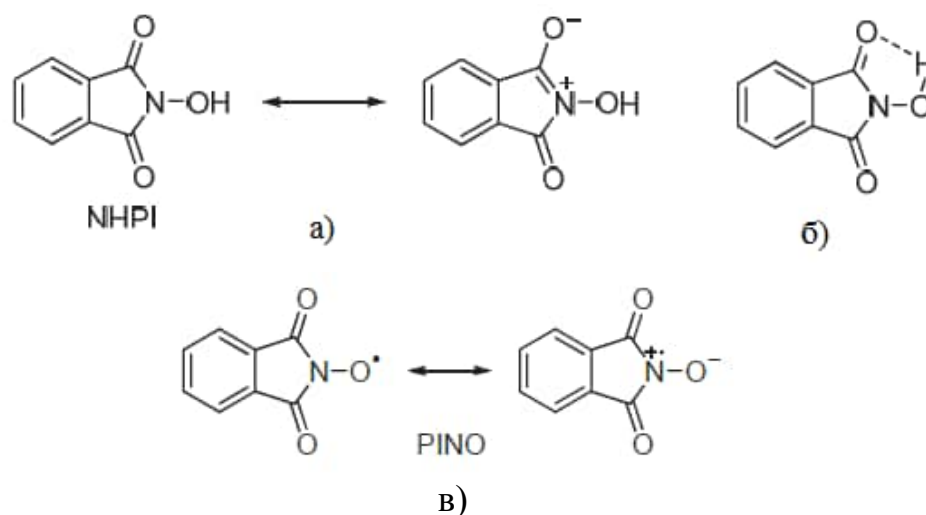


Рис. 1.4 – Внутрішньомолекулярний зв'язок NHPH (б) і резонансні структури *N*-гідроксифталіміду (а) і фталімід-*N*-оксильного радикала (в).

Хімія нітроксильних радикалів дуже активно розвивається і привертає до себе увагу дослідників із різних областей хімії, біофізики, молекулярної біології, медицини. Актуальним залишається використання їх як інгібіторів радикально-ланцюгового окиснення полімерів та стабілізаторів мономерів завдяки високій активності в реакціях з *S*-центрованими радикалами [36–38]. Дуже широко НР використовують як спінові зонди та мітки [39] в медико-біологічних дослідженнях для вивчення складних молекулярних систем [40–42]. Завдяки високій стабільності в біологічних системах та низькій токсичності НР є ефективними контрастними агентами для магнітно-резонансної томографії [43]. Активно використовують нітроксильні радикали для створення органічних магнетиків [44]. НР надзвичайно легко взаємодіють з активними радикалами, що утворюються в результаті перебігу різних окислювальних процесів у живих системах [45, 46], блокують розвиток ланцюгових радикальних процесів за участю активних форм кисню, з якими пов'язують розвиток різних патологій [47, 48], їх використовують як інгібітори метаболізму ферментів або інгібітори розвитку злоякісних пухлин [49]. Інтерес до стабільних НР різко виріс з розвитком процесів контрольованої («живої») радикальної полімеризації, де НР використовуються як регулятори росту ланцюгів [50–52]. Дослідження в цій

області стрімко розвиваються [53, 54]. Цей метод дозволяє проводити синтез макромолекул складної архітектури, а також отримувати полімери з вузьким молекулярно-масовим розподілом.

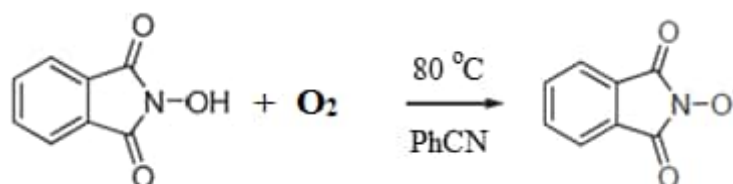
Стабільний нітроксильний радикал TEMPO є також каталітичним прекурсором, який в кислому середовищі легко диспропорціонує з утворенням оксоамонієвого катіону і TEMPOH. Стехіометричне окиснення первинних спиртів у відповідні альдегіди з використанням оксоамонієвого катіону вперше було описано в роботі [55]. З цього моменту з'явилося багато публікацій з каталітичного селективного окиснення первинних [56], вторинних спиртів, діолів [57, 58], фенолів, відповідно, в альдегіди, кетони [59], хінони в присутності TEMPO і його заміщених [60, 61].

1.2 Фізико-хімічні властивості фталімід-*N*-оксильного радикала

1.2.1 ЕПР-спектр

Вперше ЕПР-спектр радикала PINO, генерований шляхом окиснення *N*-гідроксифталіміду тетраацетатом свинцю, був описаний у 1964 році Рассатом [62]. PINO, як і інші нітроксильні радикали, дає триплетний сигнал, константа надтонкого розщеплення якого залежить від розчинника: $a_N = 4,36$ G у *t*-BuOH [30], $a_N = 4,3$ G у бензолі [63], $a_N = 4,76$ G в ацетонітрилі [64]. ЕПР-спектри фталімід-*N*-оксильного радикала записували в різних умовах: застосовували різні методи генерування радикала, змінюючи окисник і розчинник. При використанні металовмісних окисників, наприклад, тетраацетату свинцю, спостерігається простий триплет з інтенсивностями ліній 1:1:1. Наявність триплету обумовлена взаємодією магнітного моменту неспареного електрона з магнітним моментом ядра атома N^{14} , спінове квантове число якого дорівнює 1. У роботі [65] І. Ішії підтвердив утворення радикала PINO методом ЕПР-спектроскопії в системі NHPI/Co(acac)₃. Розчин *N*-гідроксифталіміду в бензонітрилі продували киснем при 80 °C на протязі 1 години і записували

ЕПР-спектр, який являє собою триплетний сигнал з параметрами $g = 2,0074$, $a_N = 0,43$ мТ. У паралельному досліді продували розчин NHPI і $\text{Co}(\text{acac})_3$ аргоном, при цьому спектр ЕПР не спостерігався, що свідчить про можливість утворення радикала PINO шляхом окиснення гідроксиламіну молекулярним киснем або комплексом Со з киснем.



У цілому, за допомогою ЕПР-спектроскопії досліджено ряд *N*-гідроксиімідів різної структури [66– 71]. Показано, що введення електроноакцепторних замісників знижує константи НТВ на ядрі ^{14}N , що відповідає збільшенню спінової густини на атомі кисню PINO. Наявність двох ацильних груп у структурі радикала приводить до збільшення *g*-фактора ($g = 2,0073$) порівняно з іншими нітросильними радикалами [63].

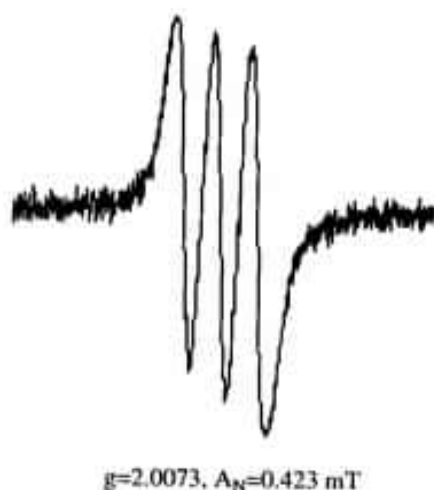


Рис. 1.5 – ЕПР-спектр фталімід-*N*-оксильного радикала в атмосфері кисню в бензонітрилі при 80 °С [65].

1.2.2 УФ-видимий спектр

Зазвичай, стабільні нітрокисільні радикали інтенсивно поглинають у діапазоні 220–260 нм, а притаманний їм жовтий колір мають через слабкі смуги поглинання при 410–450 нм. Згідно [30], радикалу PINO, генерованому в оцтовій кислоті, відповідає максимум смуги поглинання при 382 нм і коефіцієнтом екстинкції $1,36 \times 10^3$ л/(моль×с). В ацетонітрилі коефіцієнт екстинкції дорівнює $1,46 \times 10^3$ л/(моль×с) при максимумі поглинання 380 нм [72].

У роботі [73] для детального дослідження УФ-спектрів нітрокисільних радикалів було обрано чотири гідроксиламіни різної структури: *N*-гідроксифталімід, *N*-гідрокситетрафенілфталімід (NHTPPI), *N*-гідроксибензтриазол (BTN) і віолурова кислота (VA). УФ-спектри вихідних гідроксиламінів представлено на рис.1.6:

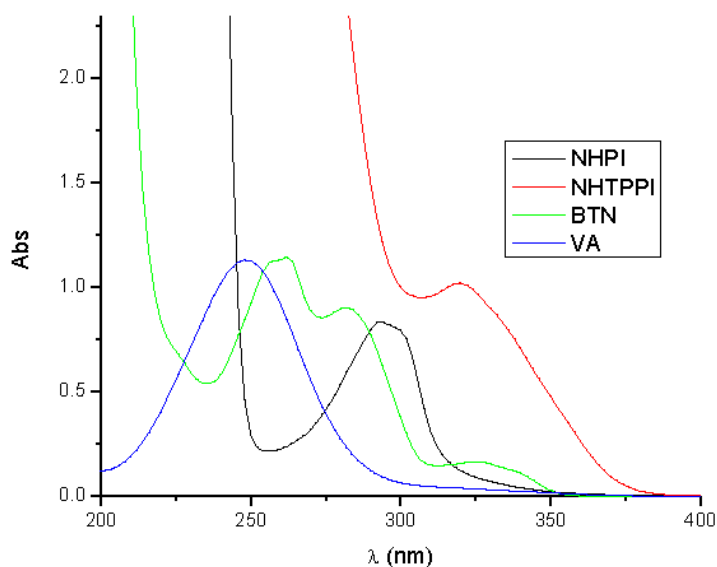
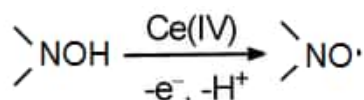


Рис. 1.6 – УФ-vis спектри NHPI, NHTPPI, BTN та VA (0,5 мМ) в ацетонітрилі без співкаталізаторів [73].

Гідроксиламіни окисляли церій (IV) амоній нітратом (CAN) в ацетонітрилі і записували спектри отриманих розчинів.



У видимій області спектра з'явилися нові смуги поглинання з λ_{\max} 434, 420, 382 і 435 нм, які віднесли до утворених радикалів BTNO (див. рис. 1.7 і 1.8), VANO, PINO і TPPINO, відповідно.

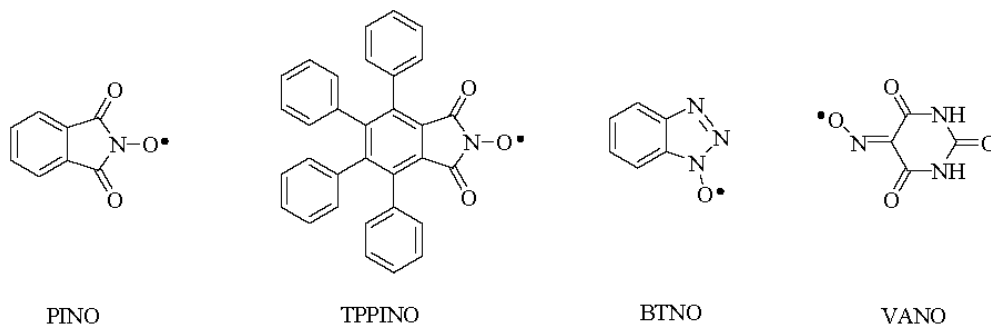


Рис. 1.7 – Структури одержаних радикалів.

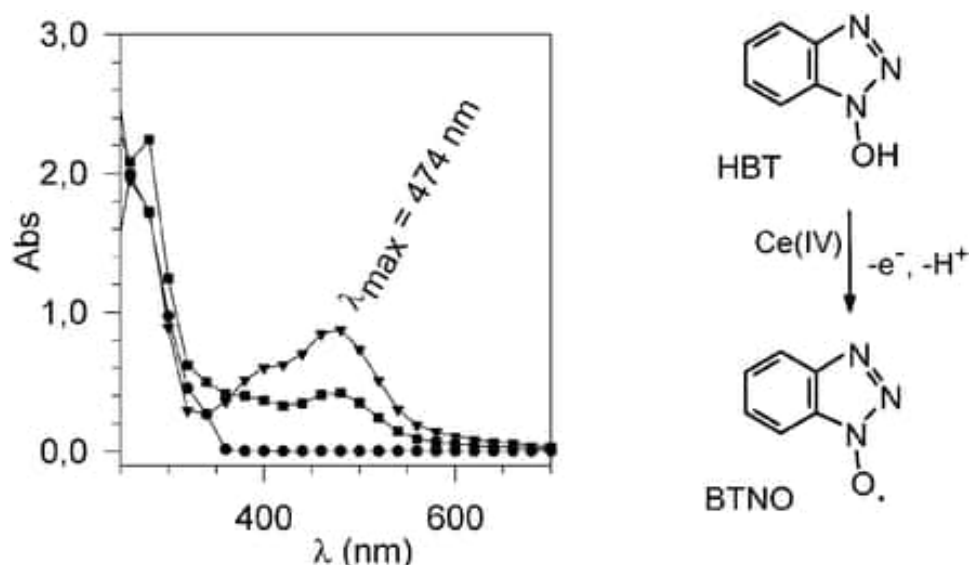


Рис. 1.8 – УФ-спектр розчину BTNO, генерованого окисненням церій (IV) амоній нітратом BTN [71].

1.2.3 Розпад фталімід-*N*-оксильного радикала

Основна реакція деактивації каталізатора NHPI в радикально-ланцюгових процесах – це спонтанний розпад радикала PINO, який різко пришвидшується при температурах > 80 °C. Щоб утримувати концентрацію радикала на високому рівні, особливо при окисненні субстратів з низькою реакційною здатністю

(наприклад, циклогексану [74]), окиснення органічних сполук проводять при високих концентраціях NHPI – 10–20 мол %.

Факт спонтанного розпаду PINO відомий в літературі [30, 32, 72, 75]. Проте дані про механізм і константи швидкості суперечливі. У залежності від розчинника та методу генерації наводяться різні константи розпаду радикала. У роботі [72] отримано константу другого порядку, автори роботи [30] вважають, що процес є мономолекулярним. Так, у роботі [30] одержано константу швидкості першого порядку реакції спонтанного розпаду PINO $k_d = 0,1 \text{ с}^{-1}$. Кошіно наводить експериментальні дані [75], що підтверджують перебіг розпаду PINO за бімолекулярним механізмом як в оцтовій кислоті, так і в ацетонітрилі ($k_d = 0,6 \text{ л}/(\text{моль}\times\text{с})$), але ця константа не співпадає з представленою Масуї ($k_d = 24,1 \text{ л}/(\text{моль}\times\text{с})$ в ацетонітрилі [72]. Різниця між наведеними значеннями k_d , напевно, є результатом використання Масуї піридину, який пришвидшує спонтанний розпад PINO, а не способу генерації PINO – електролітичний, у випадку Масуї, і з використанням сильного окисника $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, у випадку Кошіно. Константи, представлені Кошіно, були підтверджені Бачіоччі [76], який одержав значення k_d 0,4, 4 і 0,4 $\text{л}/(\text{моль}\times\text{с})$ в ацетонітрилі, тетрафлоретані і 1,1,1,3,3,3-гексафторпропанолі-2, відповідно.

Можливий механізм утворення продукту 2, представлений на рис. 1.9, супроводжується розривом одного із зв'язків C-N, аналогічно тому, як раніше було описано для інших нітроксидів [77].

На рисунку 1.9 представлено механізм розпаду PINO, згідно з яким можливий перебіг двох реакцій – мономолекулярної і бімолекулярної. Мономолекулярний розпад супроводжується розривом C-N зв'язку, а бімолекулярна реакція перебігає з утворенням нітрозильного похідного. В обох випадках продуктами реакцій є димери або тримери *N*-гідроксифталіміду.

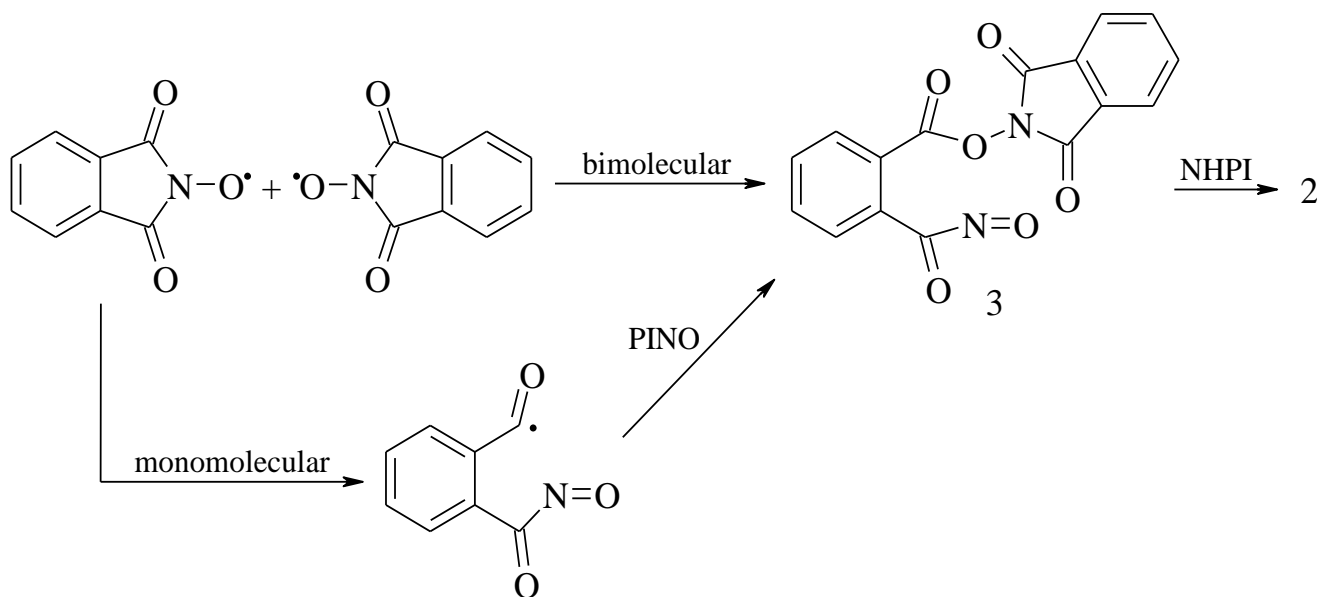


Рис. 1.9 – Можливий механізм утворення димеру в результаті спонтанного розпаду PINO.

1.3 Реакції радикального приєднання. Чинники, що впливають на кінетику та напрямок реакцій

У літературі накопичено великий масив кінетичних даних з реакцій радикального приєднання пероксильних, а особливо алкільних радикалів до ненасичених сполук, проведено теоретичні дослідження, виявлено фактори, що контролюють швидкість та регіоселективність реакцій [78, 79]. Але майже відсутні дані з абсолютних констант реакцій приєднання *N*-оксильних радикалів до подвійного зв'язку, що пов'язано з низькою активністю цих радикалів у реакціях приєднання. У роботі [80] представлено дослідження реакції біс(трифторметил)аміноксильного радикала до дихлоретилену, виміряно константу швидкості приєднання, енергію активації. У теоретичних і експериментальних дослідженнях реакцій TEMPO з кетенами [81–83], а також зі стиролом [84] реакційна здатність нітросильного радикала розглянута з точки зору його нуклеофільних властивостей в реакціях приєднання.

Протягом досить довгого часу вважалося, що швидкість і регіоселективність реакцій радикального приєднання залежить від термодинамічної стабільності радикала, що утворюється. Реакції радикального приєднання є екзотермічними, оскільки рветься π - і утворюється σ -зв'язок. Згідно з постулатом Хеммонда, такі реакції мають ранній перехідний стан, більш активні радикали є менш селективними. Стеричний і полярний фактори в таких реакціях часто просто ігнорувались або обговорювались як вторинні. Однак, починаючи з 70-х років, почали з'являтися дані, які не відповідали подібним поглядам, виникли питання з приводу домінантної ролі термохімії в реакціях приєднання. Так, наприклад, у роботі [85] було показано, що в реакції *трет*-бутоксирадикала і дихлоретилену приєднання йде, в основному, до голови дизаміщеного алкену з утворенням менш термодинамічно стабільного радикала. Масив даних [86, 87], одержаних для реакцій радикального приєднання, показав, що реакційна здатність радикалів у таких реакціях визначається комплексом термодинамічного, стеричного і полярного факторів [88–90]. Термодинамічний фактор є визначальним тільки для випадків, коли стеричний і полярний ефекти мінімізовані – немає полярних або об'ємних замісників біля реакційного центру [91, 92].

«Фільність» радикалів у багатьох випадках має домінантну роль [93]. Теорія граничних молекулярних орбіталей (ГМО) пояснює реакційну здатність радикалів через взаємодію між синглетною напівзайнятою молекулярною орбіталлю (ОЗМО-одноелектронна зайнята молекулярна орбіталь) радикала і нижчою вакантною молекулярною орбіталлю (НВМО) або вищою зайнятою молекулярною орбіталлю (ВЗМО) алкенів. Активність радикалів визначається відносною енергією цих орбіталей [94].

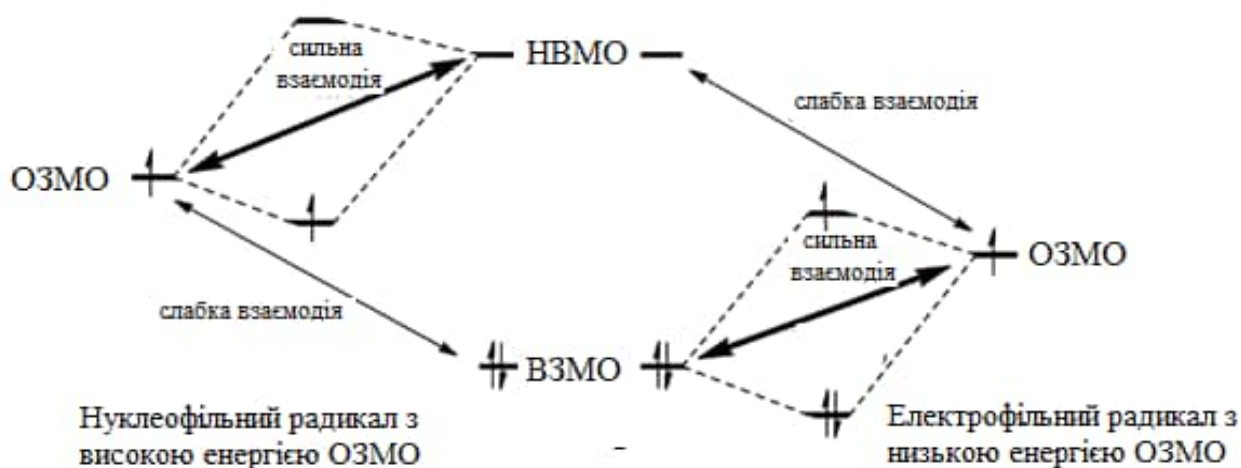


Рис. 1.10 – Взаємодії молекулярних орбіталей ОЗМО з ВЗМО/НВМО алкену для нуклеофільного та електрофільного радикалів [94].

Для радикалів, які мають високі значення ОЗМО є дуже важливими ОЗМО-НВМО взаємодії, для електрофільних радикалів визначальним є ОЗМО-ВЗМО взаємодії. Багато даних з реакцій приєднання електрофільних радикалів (з низьким значенням ОЗМО), таких як сульфоніл- [95], перфторалкіл- [96], перокси- [97], трихлорметилрадикал [98]. Електрофільні властивості проявляють також фенільний, бензоїлоксирадикали в реакціях приєднання до акрилатів. Для таких радикалів спостерігається лінійна кореляція між $\lg k_{\text{add}}$ і потенціалом іонізації (IP) алкенів, тобто реакційна здатність радикалів визначається ОЗМО-ВЗМО взаємодією в перехідному стані. Швидкості приєднання нуклеофільних радикалів, таких як алкільні, лінійно корелюють зі спорідненістю до електрона алкенів [99]. Таким чином, багато авторів інтерпретують свої дані на основі загальної теорії, що радикальне приєднання залежить від різниці енергії ОЗМО радикала і ВЗМО або НВМО алкену. Традиційні методи оцінки чутливості радикальних реакцій до полярних чинників і встановлення «фільності» радикалів ґрунтуються на кореляціях Гаммета. Можна припустити, що електронодонорні замісники в субстраті будуть збільшувати реакційну здатність ненасичених

сполук відносно електрофільних радикалів і знижувати активність відносно електрофільних радикалів. Електроноакцепторні замісники, відповідно, проявляють протилежний ефект. Тоді як стеричні чинники визначають напрямок приєднання радикала до голови або хвоста алкену, то полярні чинники впливають на загальну реактивність радикалів і контролюють міру регіоселективності приєднання, тобто не єдиний чинник може бути ідентифікований, як визначальний у реакціях радикального приєднання. На підставі відомих у літературі експериментальних даних і теоретичних досліджень в області радикальних реакцій приєднання, Теддером [100] були сформульовані правила, що передбачають реактивність і регіоселективність радикалів. Ці правила в деякій мірі умовні, мають винятки і час від часу уточнюються, проте у більшості випадків вони допомагають передбачати реакційну здатність і напрямок атаки радикалів у реакціях приєднання:

1) Для моно- або 1,1-дизаміщених олефінів переважним напрямком приєднання є незаміщений кінець (хвіст) подвійного зв'язку. Селективність може змінюватись залежно від міри стеричних утруднень при утворенні нового зв'язку. Замісники з π -зв'язками ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, Ph), орбіталі яких можуть частково перекриватися з напівзайнятою молекулярною орбіталлю радикального центру, можуть збільшувати швидкість реакції приєднання до протилежного (голові) кінця подвійного зв'язку.

2) Регіоселективність приєднання полізаміщених олефінів, у першу чергу, контролюється стеричними перешкодами при утворенні нового зв'язку. Проте, якщо стеричні ефекти незначні або взаємно протилежні, полярність може бути вирішальним чинником і впливатиме не тільки на напрямок приєднання, але й на міру регіоселективності.

3) Радикальне приєднання – типові високоекзотермічні процеси з низькими енергіями активації. Ентальпії таких реакцій (ΔH_f) знаходяться в інтервалі значень $-(20-80)$ кДж/моль, енергії активації від 0 до 40 кДж/моль і залежать від значення ΔH_f згідно з рівнянням Еванса–Поляні–Семенова:

$$E_{\text{акт.}} = \text{const} + \alpha \Delta H_{\text{г.}} \quad (1.1)$$

4) Полярність може мати визначальний вплив на загальну швидкість приєднання. Електроноакцепторні замісники в молекулі алкену сприяють приєднанню нуклеофільних радикалів, тоді як електронодонорні замісники збільшують швидкість реакції приєднання електрофільних радикалів.

Відомо, що стабільні нітроксильні радикали типу TEMPO не ініціюють радикальну полімеризацію, але дуже активно використовуються в останні роки в процесах «псевдоживої» полімеризації завдяки їхній здатності вступати в реакції оберненого інгібування з алкільними радикалами. У той же час нестабільні нітроксили, які мають сильні електроноакцепторні групи біля >N-O• групи, можуть ініціювати радикальну полімеризацію. Детальне кінетичне дослідження ініціюючої здатності *N*-гідроксисукциніміду (NHSI) в реакціях полімеризації метилметакрилату і метилакрилату розглянуто Т. Сато і спів. [101]. Були досліджені кінетичні закономірності процесу, тобто залежності швидкості полімеризації від концентрації ініціатора АІБНа, мономеру та NHSI, що дозволило отримати рівняння швидкості процесу полімеризації:

$$W_p = k [\text{NHSI}]^{1/2} [\text{MMA}]^{3/2}. \quad (1.2)$$

Авторами запропоновано механізм полімеризації, який пояснює утворення активних *N*-оксильних радикалів у системі внаслідок комплексоутворення між мономером та NHSI за рахунок водневих зв'язків.

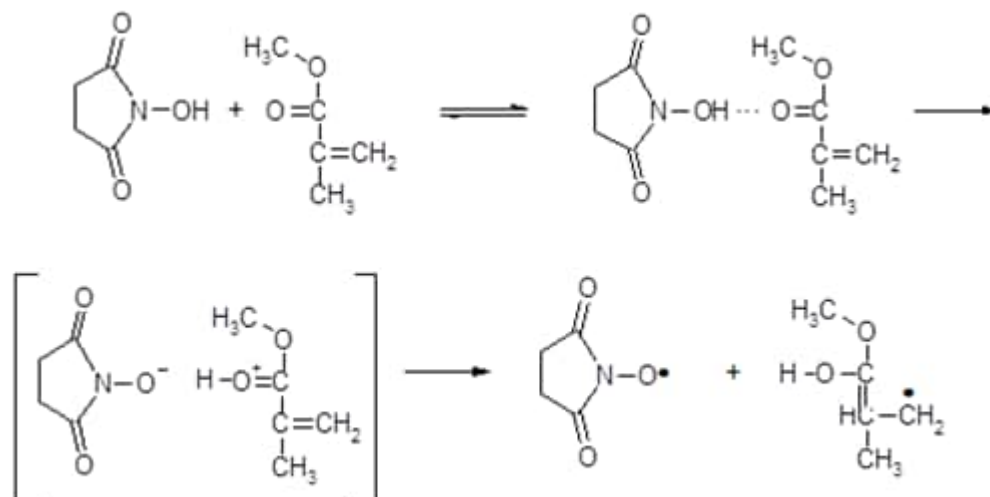


Рис. 1.11 – Ініціювання полімеризації метилметакрилату в присутності NHPI.

Доказами такого механізму є:

1. Залежність швидкості полімеризації від концентрації мономеру: при високих концентраціях спостерігається вихід залежності на «плато», що свідчить про утворення комплексу.

2. Особливості впливу природи розчинника на швидкість процесу та вихід полімеру. Полярні апротонні розчинники – етилацетат, ацетонітрил, ацетон позитивно впливають на процес полімеризації, оскільки можуть утворювати комплекси за рахунок водневих зв'язків з молекулою мономеру. Комплекси розпадаються на радикали, які далі беруть участь у зародженні ланцюгів. У неполярних розчинниках – бензолі та хлороформі – швидкість полімеризації падає в 2–3 рази. Розчинники, схильні до утворення дуже сильних комплексів, наприклад, 1,4-діоксан, ДМСО та ТГФ практично зупиняють полімеризацію внаслідок низької швидкості реакції розпаду комплексів.

3. Прямим доказом утворення радикалів у системі є ЕПР-спектроскопічні дослідження, які були проведені з використанням 2-метил-2-нітрозопропану в якості спінової пастки для фіксування дуже активних радикалів, що утворилися в системі.

1.4 Стереорегулярний контроль в умовах радикальної полімеризації

Тактичність полімеру – це відносне просторове розташування замісників уздовж полімерного ланцюга. Тактичність є дуже важливою характеристикою макромолекул, оскільки стереорегулярні полімери суттєво відрізняються за своїми термічними і механічними властивостями. Наприклад, температура плавлення ізотактичного, синдіотактичного та атактичного поліпропілену дорівнює 165 °С, 130 °С і 0 °С, відповідно. Полімери з регулярною структурою легко упаковуються у вигляді кристалів та волокон [102]. Стереорегулярні полімери, як правило, є найбільш важливими комерційними формами полімерів: у промисловості одержують ізотактичний поліпропілен, синдіотактичний полівінілхлорид, стереорегулярний бутадієновий каучук. Основні поняття тактичності були розроблені на гомополімерах монозаміщених етилену, які отримували шляхом радикальної, координаційної та аніонної полімеризації [103]. Основні типи тактичних полімерів були виділені: ізотактичний, синдіотактичний і атактичний, як показано на рис. 1.12 на прикладі поліметилметакрилату. Для визначення мікротактичності полімерів зазвичай використовують ЯМР- [104, 105], ІЧ-спектроскопію, методи фракціонування [106].

Протягом певного часу вважалось, що тільки гетерогенні каталізатори можуть забезпечити контроль стереорегулярності: з використанням металоценових каталізаторів [107, 108] та каталізаторів Циглера–Натта [109, 110]. У каталітичній координаційній полімеризації мономер приєднується до макромолекули через попереднє утворення координаційного комплексу між мономером та металом.

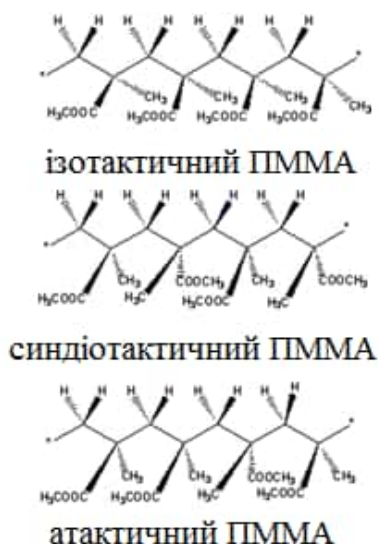


Рис. 1.12 – Конфігураційні ізомери поліметилметакрилату.

Стереорегулярність полімерів в умовах радикально-ланцюгового процесу важко піддається контролю через високу реакційну здатність радикалів і пов'язану з цим неселективність приєднання. Але отримані за останні 20 років експериментальні дані показують, що тактичні полімери можуть також утворитися в умовах радикального полімеризаційного процесу, якщо підібрати певні умови його проведення – температуру, розчинник, каталізатор, мономер [111, 112]. Стимулом для розробки методів стереорегулярної радикальної полімеризації є низка переваг перед координаційними та йонними механізмами – висока реакційна здатність різних за структурою мономерів (особливо з полярними групами), висока відтворюваність результатів, слабкий вплив багатьох домішок, у тому числі води, на швидкість і напрямок процесу.

Незалежно від механізму процесу принцип стереорегулярності заключається в контролі стадії росту ланцюга. Структура конфігураційного ізомера в радикальній полімеризації формується в перехідному стані в момент приєднання чергової мономерної ланки, при цьому sp^2 тригональний реакційний центр трансформується в тетраедричний sp^3 центр. У разі мезоприєднання (m) формується ізотактичний полімер, рацеом- (r) – синдіотактичний полімер.

Термінологію мезо- і рацемо- ввів Бові [113, 114], і вона є домінуючою в літературі.

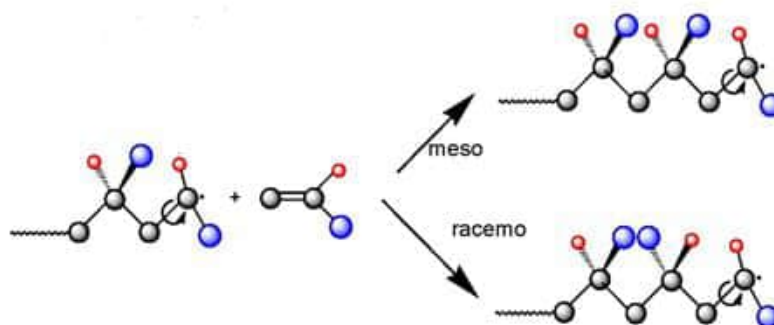


Рис. 1.13 – Механізм мезо- та рацемоприєднання вінільного мономеру до полімерного радикалу [Matyjaszewski groupe].

Ситуація відрізняється у разі координаційної та йонної полімеризації, де активний центр є пірамідальним і має хіральність, тому стереохімічний контроль є не таким складним завданням.

Більшість полімерів, що утворюються за радикальним механізмом, мають більше синдіотактичних діад, ніж ізотактичних. Ступінь стереорегулярності $P(m)$ зазвичай дорівнює 0,4–0,5 для вінільних мономерів і 0,2–0,5 для 1,1-дизаміщених мономерів. Найкраще вивчена стереохімічна полімеризація ММА. Поясненням переважного утворення синдіотактичної конфігурації у разі радикальної полімеризації є атака мономеру з найменш заміщеної сторони, де стеричні ефекти між замісниками мінімізовані, і це приводить до утворення синдіотактичного полімеру [115].

Що стосується стереорегулярної структури ланцюгів вінілових полімерів, то вона визначається конфігурацією псевдоасиметричних атомів карбону у фрагменті $—CHR—$. В ізотактичних полімерах плоска зигзагоподібна конформація ланцюга неможлива через стеричні відштовхування сусідніх груп R. Внаслідок цього відбувається *транс-гош*-орієнтація, і ланцюг приймає спіральну конформацію, закручену вліво або вправо [116]. Синдіотактичні

макромолекули можуть існувати, як у вигляді спіралі, так і у вигляді плоского зигзагу.

Пряме визначення тактичності полімерного ланцюга можливе за допомогою ЯМР-спектроскопії, оскільки хімічний зсув ядра чутливий до конфігурації хіральных центрів трьох- і більше мономерних ланцюгів [117]. На рисунку 1.14 представлено ^1H ЯМР спектри синдіо-, ізо- та атактичного ПММА, які дозволяють розрізнити стереорегулярні полімери.

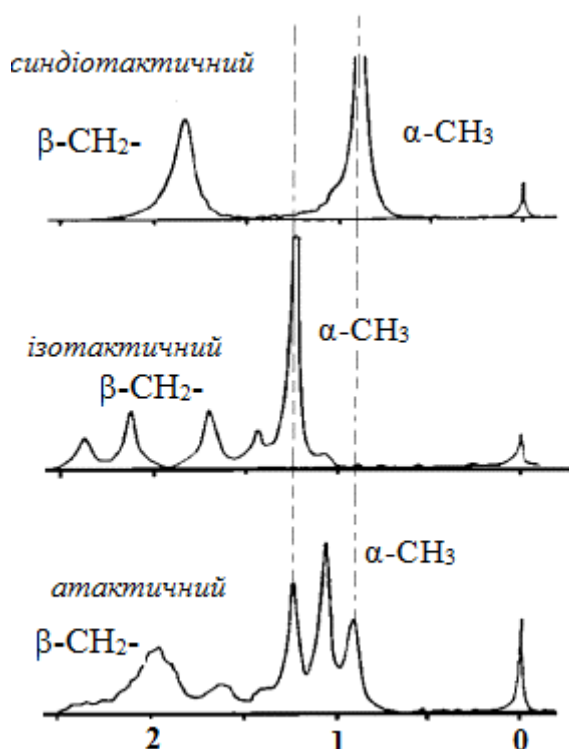


Рис. 1.14 – Сигнали протонів $-\text{CH}_2-$ і $\alpha\text{-CH}_3$ груп у ^1H ЯМР (60 МГц) спектрах синдіо-, ізо- та атактичних тріадах ПММА [114].

Протони метиленової групи в ізотактичному полімері не є магнітно еквівалентними, тому в спектрі спостерігається кватрет, у синдіопослідовностях ці протони вже еквівалентні і мають синглетний сигнал, розташований посередині кватрету, а в атактичному – квінтет (див. рис. 1.14). Протони α -метилювальної групи в синдіо- та ізотріадах мають різні хімічні зсуви, в атактичних тріадах цей сигнал розщеплюється на триплет. Протони ефірної групи $-\text{OCH}_3$ не

можуть давати інформацію для розпізнавання конфігураційних структур, оскільки хімічно і магнітно еквівалентні і мають єдиний синглетний сигнал.

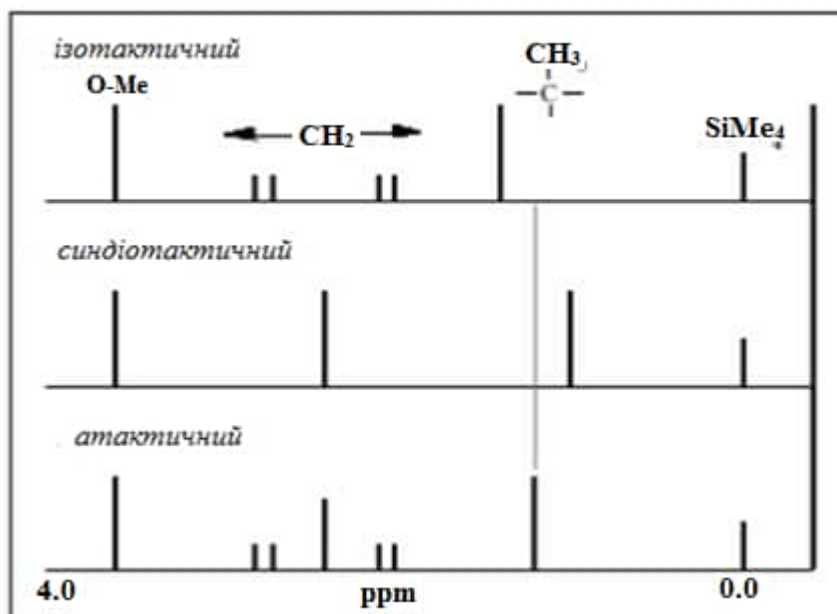


Рис. 1.15 – Розташування сигналів протонів в ізо-, синдіо- та атактичних тріадах ПММА.

У гомогенних умовах радикальної полімеризації підвищити вихід стереорегулярного мономеру можливо при використанні добавок або розчинників [118–120], які утворюють водневі зв'язки з молекулами вихідних мономерів і макрорадикалами.

Дослідження стереорегулярної радикальної полімеризації полярних вінілових мономерів різної структури – метакрилатів, вінілових ефірів, акриламідів і метакриламідів – у середовищі фторованих спиртів [121] або при додаванні кислот Льюїса [122] показали перспективність застосування радикальної полімеризації для одержання тактичних макромолекул. Стереохімічний контроль здійснюється за рахунок утворення комплексів між полярними мономерами та макрорадикалами з розчинником або добавками. Така координація приводить до унеможливлення вільного обертання радикального центру, що бере участь у продовженні ланцюгів і таким чином здійснюється контроль за формуванням певної конфігурації. Даний тип стереорегулярної

полімеризації одержав назву координаційно-радикальної або комплексно-радикальної (КРП).

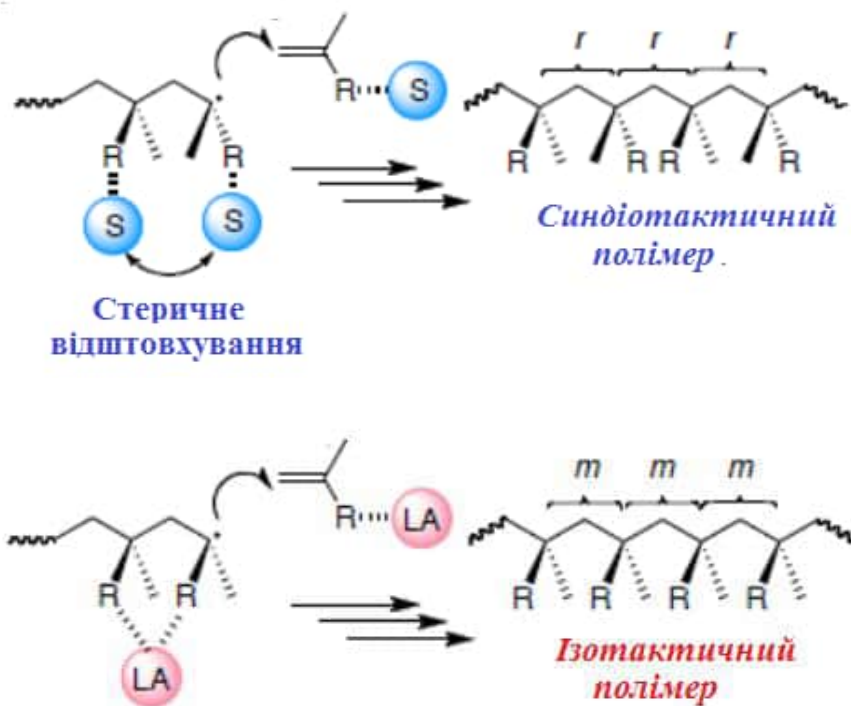


Рис. 1.16 – Стереоспецифічна полімеризація полярних мономерів під впливом розчинника та кислот Льюїса [122].

Детально вплив розчинника на стереорегулярність полімеру вивчено і представлено в роботах [123, 124]. Для дослідження обрано фторовані спирти з досить об'ємними замісниками, які здатні за рахунок електроноакцепторних трифторметильних груп утворювати сильні водневі зв'язки з полярними мономерами і макрорадикалами. Такі об'ємні молекули створюють стеричні перешкоди біля зростаючого полімерного кінця і сприяють рацеоприєднанню, що приводить до утворення синдіотактичного полімеру MMA та вінілацетату (див. рис. 1.16). Навпаки, при використанні кислот Льюїса відбувається багатоцентрова координація між добавками та макрорадикалом або мономером, що обумовлює утворення ізотактичного полімеру.

Вплив розчинника на механізм стадії продовження ланцюга досліджено в роботі [125] за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Показано, що Н-зв'язки між молекулами $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ та мономером сконцентровані з однієї сторони основного ланцюга макрорадикала через великий об'єм молекул розчинника, що перешкоджає утворенню ізотактичного полімеру. Метанол є менш ефективний внаслідок малого об'єму молекули та слабких водневих зв'язків з киснем карбонільної групи. Отримані розрахункові дані добре узгоджуються з експериментальними результатами по радикальній полімеризації MMA в $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$, де було отримано полімер з досить високим вмістом синдіотактичних послідовностей ($rr = 75\%$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$).

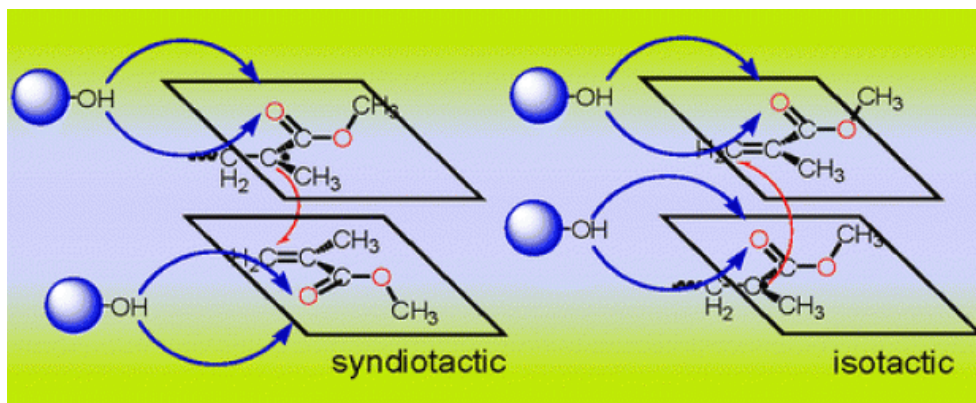


Рис. 1.17 – Механізм впливу розчинника на стереорегулярність полімеризації метилметакрилату [125].

Таким чином, сутність КРП полягає у введенні в полімеризаційну систему речовин, які здатні утворювати молекулярні комплекси з молекулами мономерів та макрорадикалами, за рахунок чого відбувається контроль стадії росту ланцюгів. Однак, основний недолік такого способу управління полімеризаційним процесом полягає в тому, що регулююча добавка, як правило, вводиться зі значним надлишком відносно ініціатора (1–5 % до мономеру), що призводить до забруднення полімерного продукту, а витрати на його очищення високі. Тому цей метод регулювання складу і будови високомолекулярних сполук у промисловості неперспективний.

У роботах [126, 127] запропоновано домішки, які ефективно ініціюють радикальну полімеризацію і одночасно впливають на кінетичні параметри процесу та на мікроструктуру полімеру. Такі функції виконують порфірини, деякі металоорганічні сполуки, у тому числі металоценові (ферроцен, титаноцендихлорид і цирконоцендихлорид). Металоорганічні добавки вводять у реакційну суміш у кількостях, які є співрозмірні з концентрацією ініціатору (0,1–0,5 мол % відносно мономеру), і при цьому забезпечують вплив на стадію росту ланцюга через координаційну взаємодію домішок зі зростаючим радикалом, яка сприяє підвищенню електрофільності радикала. Такі взаємодії є досить слабкими, на відміну від стійких комплексів з кислотами Льюїса, але достатніми для формування певної просторової конфігурації.

Особливо актуальним в останні роки є одержання полімерів з високою стереорегулярністю ланцюгів і вузьким молекулярно-масовим розподілом [128–130] шляхом контрольованої «псевдоживої» полімеризації з використанням кислот Льюїса, таких як $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$ [131], $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, тощо. Механізм дії кислот Льюїса в живій полімеризації співпадає із загальним механізмом радикальної полімеризації, що пропонується при утворенні тактичних полімерів [132, 133].

Таким чином, аналіз літературних даних показує, що стереохімічний контроль в умовах радикальної полімеризації можливий за рахунок утворення комплексів між макрорадикалами, а також молекулами мономерів з розчинником або добавками. У випадку одноцентрових комплексів формується синдіотактична конфігурація, при використанні багатодентатних молекул можна очікувати утворення ізотактичних полімерів.

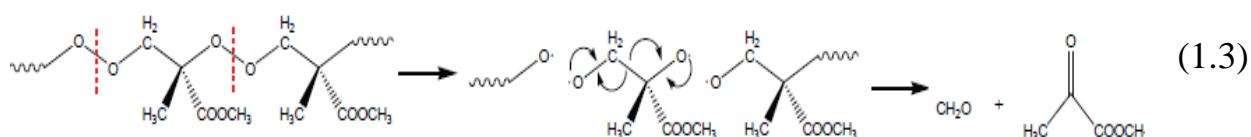
1.5 Оксидативна полімеризація ненасичених сполук

Наукова дискусія про роль кисню в процесах радикальної полімеризації зводиться до обговорення двох протилежних механізмів, в яких бере участь кисень – ініціювання і інгібування. Глибоке розуміння цих процесів необхідне

для визначення оптимальних умов проведення полімеризації. Роль кисню в стадії ініціювання вивчається давно і в останні роки стимулюється утилітарними задачами: а) синтез і використання продуктів окиснення олефінів, наприклад, поліпероксидів; б) отримання полімерних плівок [134–136]; б) використання кисню як ініціатора або регулятора [137] в процесах радикальної полімеризації; в) участь у стереорегулюванні полімерів при використанні каталізаторів Циглера–Натта; г) вивчення механізмів певних біохімічних процесів [138].

З іншого боку, дослідження процесів інгібування радикальної полімеризації киснем [139, 140] також має дуже важливе значення, особливо для промислових процесів, де атмосферні гази завжди присутні. Негативний вплив кисню на процеси радикальної полімеризації різних за складом мономерів проявляється, насамперед, у появі періоду індукції або уповільненні швидкості реакції і зниженні виходу полімерів. Відбувається це внаслідок передачі ланцюгів з алкільного радикала на пероксильний, який менш реактивний в реакціях приєднання до подвійного зв'язку. Вивчення цих реакцій необхідне для оптимізації технологічних полімеризаційних процесів та унеможливлення побічних реакцій.

Можливість ММА, а також інших ненасичених сполук, вступати в реакцію з киснем з утворенням пероксидів була описана ще в 50-х роках Майо і Міллером [141], Барнесом та ін. [142]. Ці пероксиди при підвищених температурах розкладаються за реакцією (1.3) з утворенням алкоксирадикалів, які здатні ініціювати полімеризацію. Вважається, що цей механізм є основною причиною «термічного ініціювання» ММА при температурах, які вище 100 °С [143].



Увага до процесів окиснювальної полімеризації вінільних сполук [144 – 147] пов'язана, в першу чергу, з важливими фізико-хімічними властивостями поліпероксидів [148–151], що утворюються в результаті окиснення вінільних сполук [152–154] і перспективами їхнього застосування [155–157].

Полімери вінільних сполук ($R_1R_2C = CH_2$, де $R_1 = H$, алкіл, арил, різні галогени, $-CN$, $-CH=CH_2$, $-C(O)CH_3$ і т.п., а $R_2 =$ алкіл, арил, $-OC(O)R$ (R – алкіл або арил) і т.п.) дуже важко розкладаються. Але поліпероксиди вінільних мономерів з великою кількістю пероксидних фрагментів в основному ланцюзі полімеру здатні до швидкого розщеплення під дією тепла, світла або ферментів і це, головним чином, і визначає їх унікальні фізико-хімічні властивості [158–160].

Поліпероксиди відносяться до біорозкладальних, біосумісних полімерів [161], оскільки розпадаються під впливом ферментів. У роботі [162] вивчено ферментативне розщеплення та екстракорпоральну біосумісність вінілових поліпероксидів – пероксиду полістиролу, пероксиду поліметилметакрилату з використанням пероксидази хрону.

У літературі обговорюється перспективність використання поліпероксидів в якості добавок до реактивного палива [163]. Їх також використовують для одержання органічних покриттів, адгезивів [164, 165] регулюючих домішок при синтезі блок- і прищеплених кополімерів, взаємнопроникаючих сіток [166].

Завдяки високій розчинності у вінільних мономерах і здатності вбудовуватись у полімерний ланцюг, поліпероксиди стали застосовувати як високомолекулярні ініціатори радикальної полімеризації [167, 168], у тому числі «псевдоживої» RAFT полімеризації [169].

Окиснення молекулярним киснем ненасичених сполук, як і більшості органічних субстратів, відбувається за радикально-ланцюговим механізмом з квадратичним обривом ланцюгів. Для вінільних сполук домінуючою реакцією продовження ланцюгів є реакція приєднання до подвійного зв'язку, однак, при низькому тиску кисню можливі процеси гомополімеризації.

Кінетика і продукти реакції вільних мономерів з киснем детально вивчались Майо і співавторами [170–172]. Запропонована Майо схема процесу описує шляхи утворення основних продуктів окиснення – поліпероксидів, епоксидів, карбонільних сполук.

Ініціювання:



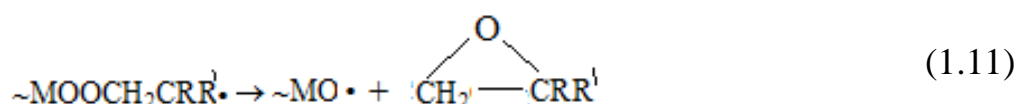
Продовження ланцюгів:



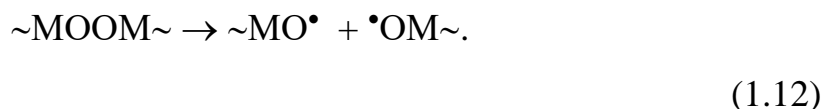
Обрив ланцюгів:



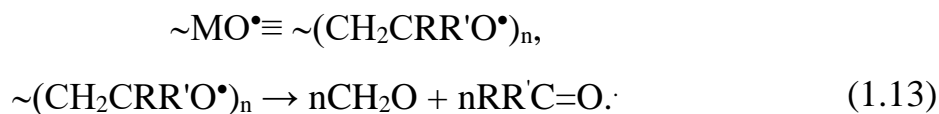
Епоксидування:



Розпад поліпероксидів:



Розпад радикалів:



Подальші дослідження показали, що представлена схема справедлива практично для всіх вінільних мономерів. При невисоких конверсіях субстрату і температурі $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ в інтервалі $P_{\text{O}_2} = 21\text{--}410\text{ кПа}$ ініційоване окиснення мономерів описується рівняннями (1.4)–(1.13) і для швидкості окиснення справедлива формула:

$$W_{\text{ок.}} = W_{\text{in}}^{1/2} \cdot k_2 \cdot k_6^{-1/2} \cdot [M]. \quad (1.14)$$

У наведеному інтервалі парціального тиску кисню практично всі радикали $\sim M^\bullet$ перетворюються в пероксильні $\sim \text{MO}_2^\bullet$, швидкість окиснення не залежить від концентрації кисню, квадратичний обрив відбувається при взаємодії пероксирадикалів і є домінуючою реакцією обриву (1.13), а основним продуктом окиснення є поліпероксид – регулярний кополімер мономеру та кисню. При окисненні стиролу і α -метилстиролу можливе утворення епоксидів за реакцією (1.11). При зниженні концентрації кисню зменшується вихід поліпероксидів, а швидкість утворення низькотемпературних продуктів зростає, частка ланцюгів $\sim \text{MOOM} \sim$ зменшується за рахунок утворення фрагментів $\sim \text{MM} \sim$, збільшується також вклад реакції перехресного обриву (1.9). Для α -метилстиролу навіть при малому тиску кисню реакція гомополімеризації не йде, тому ланцюги $\sim \text{MM} \sim$ у поліпероксиді відсутні.

Структуру [173] та розпад поліпероксидів вивчали детально [148, 151, 154–159, 163, 168]. Механізм розпаду поліпероксидів представляє собою термічний гомоліз з утворенням неполімерних продуктів.

Як бачимо зі схеми Майо, реакцією продовження ланцюгів при окисненні ненасичених сполук є приєднання макропероксирадикалів за π -зв'язками. Активність мономерів у цих реакціях визначається π - π -спряженням (стирол та α -метилстирол) або індуктивним впливом електроноакцепторних і електронодонорних замісників (акрилонітрил, метилметакрилат, вінілацетат, метилакрилат).

Принципово важливим для процесів оксидативної полімеризації є можливість альтернативного перебігу реакції продовження ланцюгів шляхом відриву пероксильними макрорадикалами атома водню від С-Н зв'язків з подальшим утворенням гідрпероксидів ($\sim\text{MO}_2^\bullet + \text{MH} \rightarrow \sim\text{MOOH} + \text{M}^\bullet$), як, наприклад, це відбувається при окисненні ліпідів. Для вінільних полімерів з насиченими зв'язками такий механізм не реалізується. У дослідженні [174] з використанням сучасних квантово-хімічних методів було показано, що цей крок насправді характеризується позитивною вільною енергією Гіббса (10-65 кДж/моль) для більшості звичайних полімерів з насиченими ланцюгами (поліпропілен, поліетилен, полівінілхлорид, полівінілацетат, поліуретан, поліметилметакрилат та ін.). Ні підвищення температури, ні сольватація не робить цей процес термодинамічно вигідним. Реакція відриву атома водню може відбуватись тільки тоді, коли утворений радикал стабілізований кон'югацією із сусідніми подвійними зв'язками (як у полібутадієні) або з відповідними функціональними групами (наприклад, карбонілом, атомами-донорами електронів, такими, як кисень або азот).

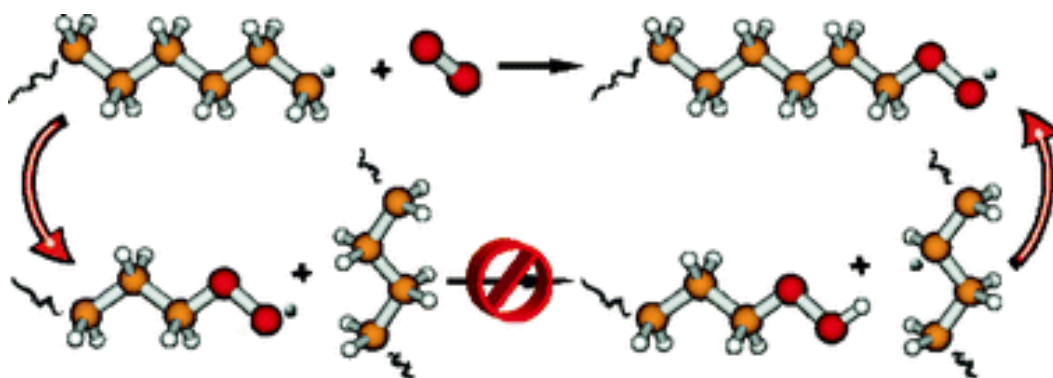


Рис. 1.18 – Шляхи перетворень радикалів у процесі оксидативної полімеризації [174].

У таблиці наведені кінетичні параметри окиснення вінільних мономерів. Абсолютні константи швидкості приєднання алкільних радикалів до подвійного зв'язку більшості мономерів лежать у межах (10^2 – 10^6) л/(моль×с) [175–177]. При відсутності функціональних груп, що містять гетероатоми (галоген-, ціано-) або

спряжених з радикальним центром, карбон-центровані радикали проявляють нуклеофільний характер у реакціях приєднання – у результаті прості алкільні радикали показують високу реакційну здатність відносно електронodefіцитних мономерів [178–180], у той же час вони доволі пасивні відносно мономерів з високою густиною π -зв'язку [181, 182].

Таблиця 1.2 – Кінетичні параметри окиснення вінільних мономерів при 50 °С [183]

Мономер	$k_2/k_6^{-1/2} \times 10^3$, л/(моль×с)	$k_{MO_2\bullet}$, л/(моль×с)	$k_{M\bullet}$, л/(моль×с)	lg A	E, кДж/моль
Стирол	13,7	98	190	3,38	31,8
α -Метилстирол	23,5	28	-	2,54	25,8
Акрилонітрил	2,2		480	4,76	46,0
Метилметакрилат	1,4	1,8	380	4,23	43,9
Вінілацетат	0,7		-	2,36	34,7
Метилакрилат	0,4	1,7	-	3,01	39,3

У випадку окиснювальної полімеризації спостерігається обернення цієї закономірності, обумовлене зміною типу радикалу, що продовжує ланцюг, у результаті перетворення $\sim M^\bullet + O_2 \rightarrow \sim MO_2^\bullet$. На відміну від нуклеофільних алкільних радикалів пероксирадикали проявляють електрофільні властивості в реакціях приєднання за подвійним зв'язком. Перетворення алкільного радикала в пероксильний пов'язане, як правило, із різким падінням активності в реакціях приєднання. Причому реакційна здатність знижується тим більше, чим активніший був радикал $\sim M^\bullet$ (табл. 1.2). Активність π -зв'язку цих мономерів різна, як і реакційна здатність відповідних поліпероксирадикалів – спостерігається взаємна компенсація активності подвійного зв'язку і вільного радикала: більш активний π -зв'язок реагує з менш активним третинним радикалом.

1.6 Окиснення органічних сполук по С-Н зв'язках у присутності *N*-гідроксифталіміду

Каталітичне аеробне окиснення органічних субстратів має принципове значення в промисловому синтезі дуже широкого кола оксифункціоналізованих сполук, як з економічної, так і з екологічної точок зору.

Розробка ефективних і дешевих каталітичних систем для селективного окиснення органічних субстратів є однією з основних проблем в органічному синтезі [184, 185]. Заміна традиційних неорганічних окисників, які часто використовуються в стехіометричних кількостях, на молекулярний кисень [186, 187] є обов'язковою для того, щоб поліпшити ефективність селективного окислення в промисловій хімії [188–190].

У таблиці зібрані [3] основні окислювальні реагенти, що використовуються в промислово важливих технологіях для функціоналізації органічних сполук та отримання кисневмісних продуктів. З урахуванням економічних факторів (дешевизна, доступність) і екологічних міркувань (низький *E*-фактор) суттєві переваги перед іншими окисниками мають пероксид водню, гідропероксиди і, звичайно, молекулярний кисень. Його переваги, як хімічного реагента, очевидні: він дешевий відновлюваний окисник, який не забруднює продукти окиснення, сам не є токсичним і не приводить до утворення токсичних речовин, що викидаються в атмосферу або потрапляють у стічні води. Основний недолік кисню – низька реакційна здатність – компенсується тим, що він легко реагує з вільними радикалами і утворює високореактивні комплексні сполуки.

Класичне автоокиснення зазвичай дуже повільне при низьких температурах, тому для активації кисню та субстрату необхідний каталіз. Солі перехідних металів є особливо ефективними для цих процесів [191], але їхнє використання негативно впливає на селективність, і вони не відповідають стандартам «зеленої хімії». Альтернативний шлях заснований на використанні

органокаталізаторів – *N*-гідроксими́дів, і, зокрема *N*-гідроксифталіміду (NHPI) [192, 193], які привернули до себе увагу, як ідеальні каталізатори для аеробного окиснення органічних субстратів [194–196].

Таблиця 1.4 – Окисники для отримання кисневмісних сполук [3]

Окисник	Активний кисень (%)	Побічі продукти
H ₂ O ₂	47,1	H ₂ O
t-BuOOH	17,8	t-BuOOH
HNO ₃	25,0	NO ₂ , N ₂ O ₃ , N ₂
N ₂ O	36,4	N ₂
NaClO	21,6	NaCl
NaClO ₂	35,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
KHSO ₃	10,5	KHSO ₄
NaJO ₄	29,9	NaJ
PhJO	7,3	PhJ

Вперше NHPI, як каталізатор, був використаний в реакціях приєднання простих етерів до діетилазодикарбоксилату [197], проте утворення радикала PINO експериментально не було доведено.

Згодом NHPI [198] досліджували в якості ефективного медіатора електронів при електрохімічному окисленні спиртів. У 1995 р. групою І. Ішії [2] було виявлено, що NHPI каталізує окиснення вуглеводнів киснем у присутності перехідних металів, що стало початком широких досліджень NHPI як каталізатора аеробного окиснення.

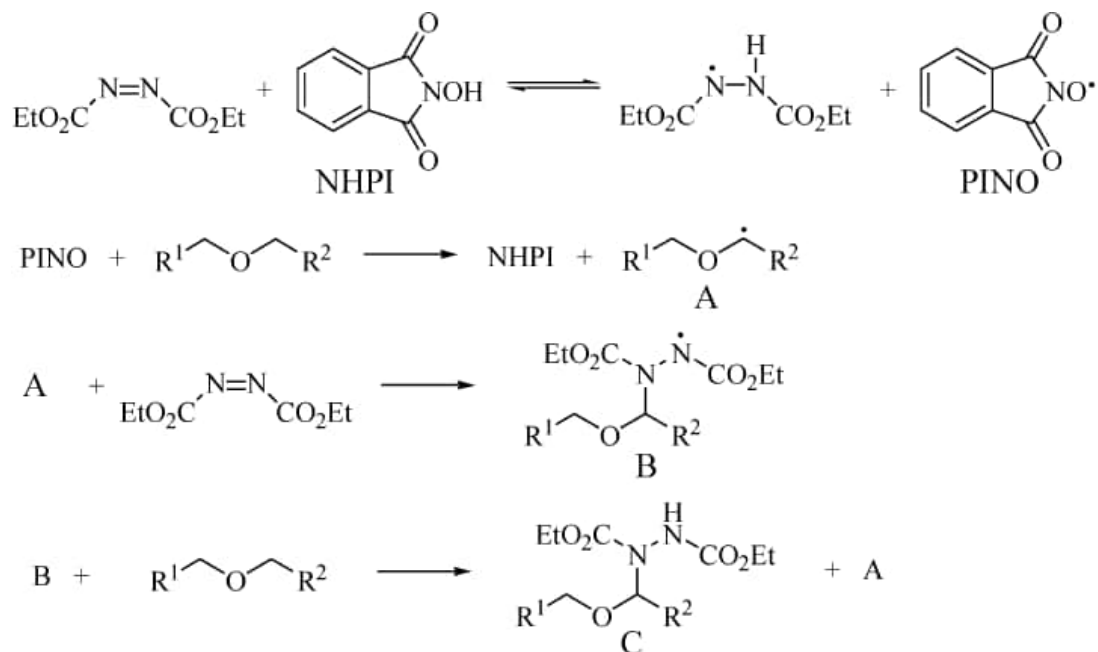


Схема 1.1 – Окиснення етерів до діетилазодикарбоксилату в присутності NHPI.

NHPI діє як попередник фталімід-*N*-оксильного радикала (PINO), який є ключовим реакційним інтермедіатом у радикально-ланцюговому окисненні (схема 1.2).

На схемі 1.2 представлено механізм каталітичної дії NHPI в процесі окиснення органічних сполук по С-Н зв'язках. NHPI каталізує процес через початкове утворення фталімід-*N*-оксильного радикала (PINO), який далі відриває атом водню від молекули субстрату з утворенням алкільного радикала та відновлюється до вихідного NHPI. Алкільний радикал швидко реагує з молекулярним киснем до пероксирадикалів, які беруть участь у продовженні та обриві ланцюгів. Первинним продуктом селективного окиснення за участю NHPI є гідропероксид.

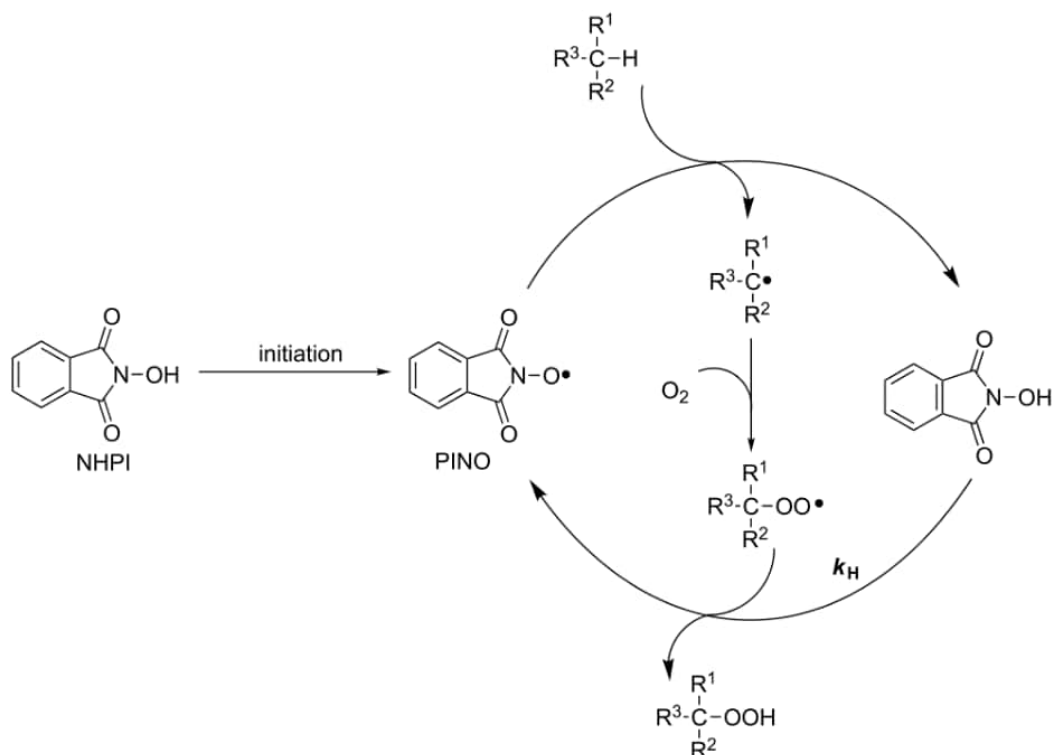
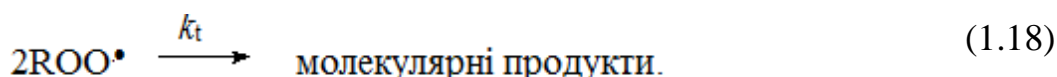
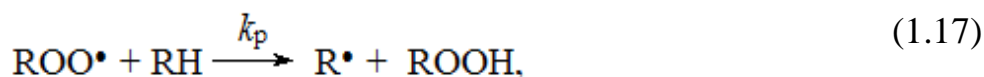


Схема 1.2 – Окиснення органічних субстратів по С-Н зв'язках у присутності NHPI.

Для того, щоб описати механізм дії NHPI, необхідно врахувати класичний механізм радикально-ланцюгового окиснення вуглеводнів, який включає стадії ініціювання, продовження ланцюгів і стадію обриву, представлені рівняннями (1.15)–(1.18):



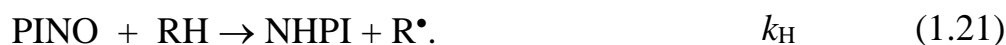
Реакція (1.16) є дифузійно-контрольованою і перебігає з високою константою швидкості (10^7 – 10^9 л/(моль·с)). У присутності розчиненого кисню в концентрації, що перевищує 10^{-3} моль/л, алкільні радикали дуже швидко перетворюються на пероксильні, тобто $[\text{R}^\bullet] \ll [\text{RO}_2^\bullet]$, і обрив ланцюгів

відбувається тільки за реакцією (1.18), а продовження ланцюгів лімітується реакцією (1.17). У присутності ініціатора, як правило, розпад гідропероксиду не грає помітної ролі, так що $W_i = k_i [\text{In}] + k_d[\text{ROOH}] \approx k_i[\text{In}]$, де k_d – константа швидкості реакції розпаду гідропероксиду. У квазістаціонарному режимі $W_i = k_i[\text{RO}_2\cdot]^2$ і при довгих ланцюгах ($k_p[\text{RH}][\text{RO}_2\cdot] \gg W_i$) швидкість ланцюгового окиснення описується рівнянням (1.19):

$$W_{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_p[\text{RH}] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}} \quad (1.19)$$

де W_i – швидкість ініціювання, k_p – константа швидкості реакції продовження ланцюгів, k_t – константа швидкості обриву ланцюгів.

У присутності NHPI до класичного процесу додаються дві стадії, які й визначають ефективність дії каталізатора [199]:



Відповідно, змінюється рівняння загальної швидкості процесу, оскільки додається другий член, який описує каталітичне окиснення:

$$W_{ox} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}}[\text{RH}]\sqrt{W_i} + \frac{k_f}{\sqrt{2k_t}}[\text{R}_2\text{NOH}]\sqrt{W_i}, \quad (1.22)$$

де k_f – константа швидкості реакції (1.20).

Таким чином, швидкість окиснення залежить від трьох параметрів:

- а) концентрації NHPI;
- б) кореня квадратного зі швидкості ініціювання;
- в) зворотно залежить від кореня квадратного константи швидкості реакції обриву пероксильних радикалів.

Перші дві залежності були підтверджені експериментально на прикладі окиснення кумолу [30] в хлорбензолі, де отримано лінійну залежність між швидкістю поглинання кисню і каталітичною концентрацією NHPI. При великих

концентраціях залежність має нелінійний характер. У цій же роботі було показано, що швидкість окиснення при високих концентраціях субстрату (ізопропилбензолу) виходить на «плато». Використовуючи виміряні значення $W_i = 5,5 \times 10^{-9}$ моль/(л×с) і $2k_t = 1,6 \times 10^{-4}$ л/(моль×с) у хлорбензолі при 30 °С [30], було розраховано константу швидкості реакції відриву атома водню від ННРІ пероксильним радикалом ($k_f = 7,2 \times 10^3$ л/(моль×с)) [30]. Таке велике значення константи взаємодії ННРІ з RO_2^\bullet свідчить про дуже високу активність пероксирадикалів у реакції утворення PINO. Можна припустити, що реакція (1.20) буде зворотньою.

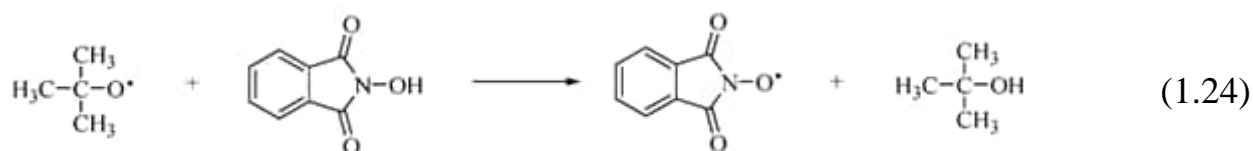
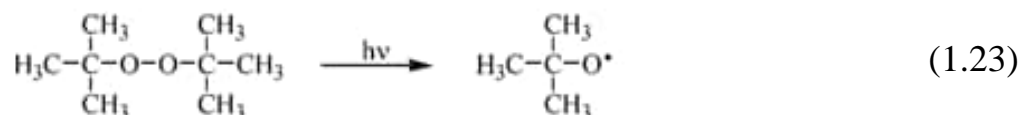
У роботі [200] було показано, що рівновага реакції (1.20) зміщена в бік утворення радикала PINO, який бере участь у стадії продовження ланцюгів і не бере участі в обриві.

Основним недоліком ННРІ, як каталізатора окиснення органічних сполук, є неефективний (з утворенням молекулярних продуктів) спонтанний розпад PINO [72]. Крім того, каталітична активність ННРІ різко знижується в полярних протонних розчинниках через утворення водневих зв'язків між молекулами розчинника і ННРІ [201]. Цей ефект не спостерігається при використанні неполярних розчинників, проте їхнє застосування обмежене внаслідок поганої розчинності ННРІ. У роботі [30] було показано, що утворення водневих зв'язків між гідроксильною групою ННРІ і ацетонітрилом приводить до зменшення реакційної здатності молекули каталізатора. Застосування неполярних розчинників можливе при використанні ліпофільних аналогів ННРІ як каталізаторів окиснення [202, 203].

1.6.1 Системи ННРІ/пероксид та ННРІ/азосполука для окиснення органічних субстратів

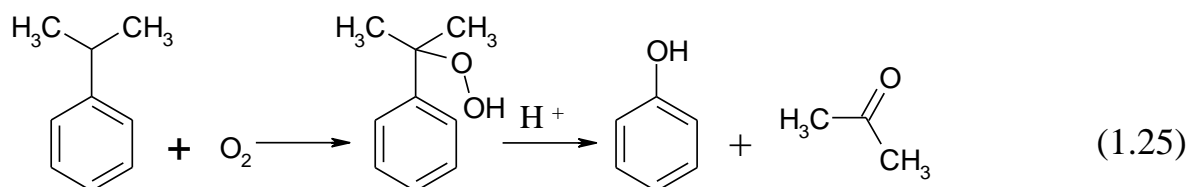
ННРІ широко використовується для одержання гідропероксидів, оскільки не каталізує їхній розпад, на відміну від інших каталізаторів окиснення.

Ефективні катализатори окиснення, які проявляють активність у реакціях ініціювання ланцюгів, повинні бути неефективними в реакціях радикального розпаду інтермедіатів. Висока каталітична активність більшості катализаторів, у тому числі солей металів змінної валентності, не дозволяє запропонувати селективні катализатори окиснення в гідропероксидах. Зазвичай, для отримання гідропероксидів радикал PINO генерують у результаті відриву атома водню від О-Н зв'язку *N*-гідроксифталіміду реакційноздатною частинкою, наприклад, радикалами, що утворилися при термічному розпаді азосполук, органічних пероксидів [204], або гідропероксидів [205].



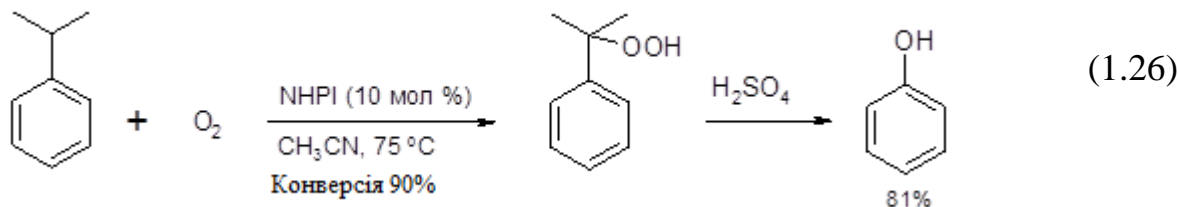
Системи NHPI/АІБН та NHPI/ПБ ефективні при окисненні алкіларенів [206] з утворенням відповідних гідропероксидів, наприклад, гідропероксиду кумілу з кумолу.

Основним промисловим методом отримання гідропероксиду кумілу є окиснення кумолу киснем при температурах вище 100 °С (Hock process) [207]. Методом Хокка одержують 95 % світового фенолу, попит на який з кожним роком зростає.



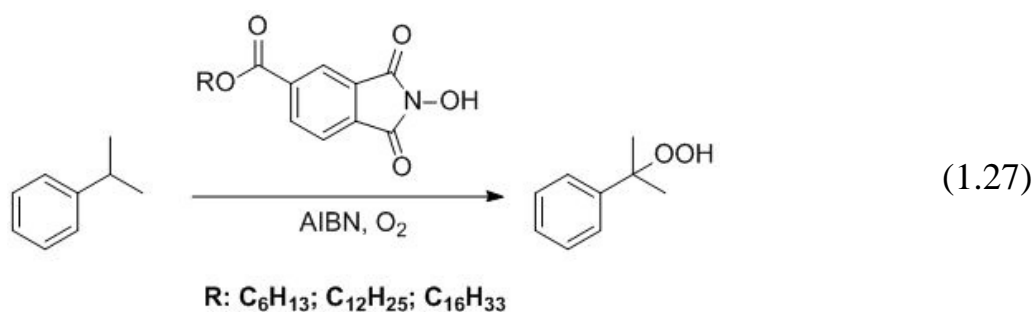
У 2001 р. І. Ішії та співавтори [206] запропонували новий метод окиснення кумолу в присутності NHPI (10 %) та азоініціатору (3 %) в гідропероксид з виходом 77 % (реакція (1.5)), процес перебігає при 75 °С протягом 6 годин. У

випадку використання NHPI мінімізується вплив побічних реакцій, тому швидкість окиснення можна не контролювати і проводити процес до глибоких ступенів конверсії.



При використанні каталітичної системи NHPI/CH₃CHO при 25 °С в ацетонітрилі за 6 годин отримували гідропероксид кумілу із селективністю 81 % (конверсія кумолу 36 %) [208].

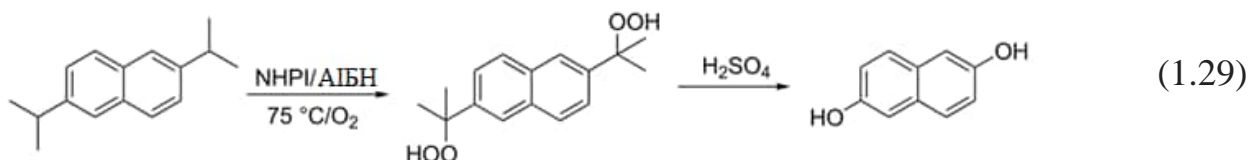
У роботі [203] описано синтез ліпофільних 4-алкілоксикарбоніл-*N*-гідроксифталімідів. Одержані сполуки застосували в якості каталізаторів при окисненні кумолу в полярному ацетонітрилі, неполярному трет-бутилбензолі та без розчинника.



Показано збільшення ефективності каталіза при проведенні окиснення у чистому кумолі.

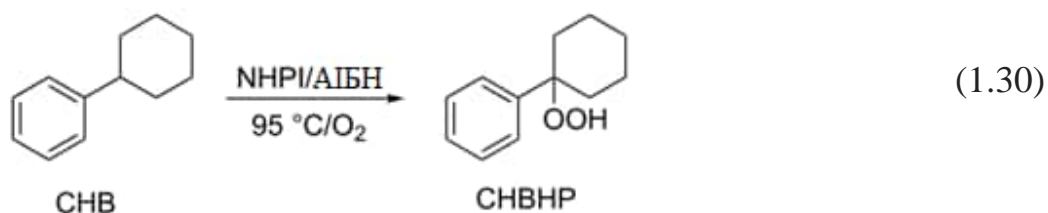
Одним із лімітуючих факторів використання NHPI є відновлення та рециклізація каталізатора з гомогенного середовища по завершенню окиснення. У роботі [192] представлено дослідження аеробного окиснення кумолу з методикою регенерації NHPI в промислових процесах. Одержані результати показали принципову можливість відновлення та повторного використання каталізатора зі зберіганням високого виходу отриманого продукту – гідропероксиду.

У присутності системи NHPI/АІБН окиснювали 1,3- і 1,4-діізопропилбензоли [209], 2,6- і 2,7-діізопропилнафталіни [210] (реакція (1.29)). При окисненні 2,6-діізопропилнафталіну киснем у присутності АІБН і NHPI утворюється відповідний дигідропероксид, який далі розкладається під дією сірчаної кислоти до 2,6-нафталіндіолів з 92 % виходом [210]:



Ця каталітична система була також застосована для оксигенації 1,3,5-триізопропилбензолу [211]. Але у цьому випадку перетворення усіх ізопропильних груп не вдалося досягти, основними продуктами стали монофеноли, а вихід бензол-1,3,5-тріолу був близьким до 1 %.

Р. Шелдон і його співавтори перевірили кілька комерційно доступних азосполук (у тому числі АІБН та 2,2'-азобіс(2,4-диметилвалеронітрил) як радикальних ініціаторів при каталітичному окисненні циклогексилбензолу (СНВ) до гідропероксиду (СНВНР). Спостерігається висока селективність окиснення третинного С-Н зв'язку в 1-положенні (реакція 1.30) [212], яка різко зменшується зі збільшенням конверсії і температури:



1.6.2 Біоміметичні системи за участю NHPI для окиснення органічних субстратів

В якості окисника для генерування PINO використовують органічні окисники, наприклад, антрахінон [213]. Хінони беруть участь у ланцюгах електронного переносу (SET) [216], і можуть активувати NHPI при розробці

моделей біоміметичної окиснення [217]. Окисно-відновний каталітичний цикл за участю антрахінона представлено на схемі:

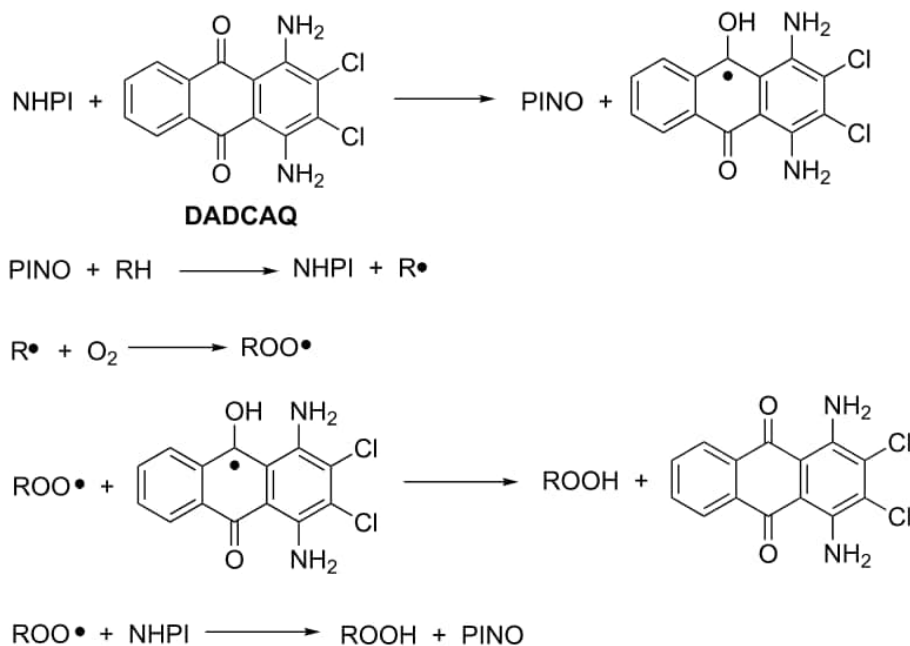


Схема 1.3 – Механізм каталітичної дії системи NHPI/антрахінон.

Система NHPI/антрахінони/цеоліт була успішно використана для окиснення етилбензолу до гідропероксиду [217]:

1,4-Діаміно-2,3-дихлорантрахінон у комбінації з NHPI – ефективна каталітична система для окиснення тетраліну, аценафтену, етилбензолу, циклогексану, толуолу [214]. Найбільша активність спостерігається для аценафтену та тетраліну з утворенням відповідних кетонів та спиртів.

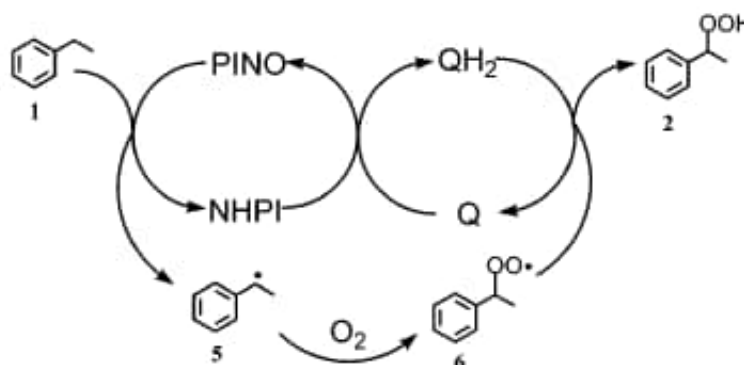


Схема 1.4 – Окиснення етилбензолу в присутності системи NHPI/антрахінон/цеоліт.

Альтернативою органічних і неорганічних окисників для одержання PINO є ензими. В якості ензимів використовують лакказу [6–18, 218], наприклад, в процесах окиснення бензилових спиртів у відповідні альдегіди [219], для окиснення молекулярним киснем лігніну [18, 220, 221].

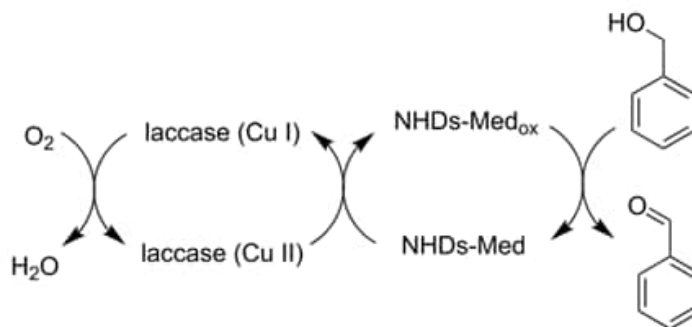


Схема 1.5 – Окиснення бензилового спирту в присутності системи *N*-гідроксиіміди (NHDs)/лаккази.

1.6.3 Системи NHPI/Meⁿ⁺ для окиснення органічних субстратів

Але найбільш розповсюдженими системами для генерації PINO та окиснення органічних сполук є так звані «системи Ішіі». І. Ішіі і співавтори показали, що комбінація NHPI із сполуками металів змінної валентності є дуже ефективними каталізаторами окиснення різних класів органічних сполук [222], наприклад, алканів [223–225], циклоалканів [65, 74, 226–229], алкілбензолів [230–235], бензилових спиртів [236] для отримання альдегідів, спиртів, кетонів, карбонових кислот.

Механізм каталізу NHPI в присутності солей кобальту при окисненні алкіларенів показано на схемі 1.6. Генерація PINO з NHPI відбувається *in situ* під впливом комплексу Co (III) – O₂, який утворюється при взаємодії солі Co (II) з киснем [237]. На схемі представлено можливий механізм окиснення толуолу, каталізованого системою NHPI/Co(OAc)₂.

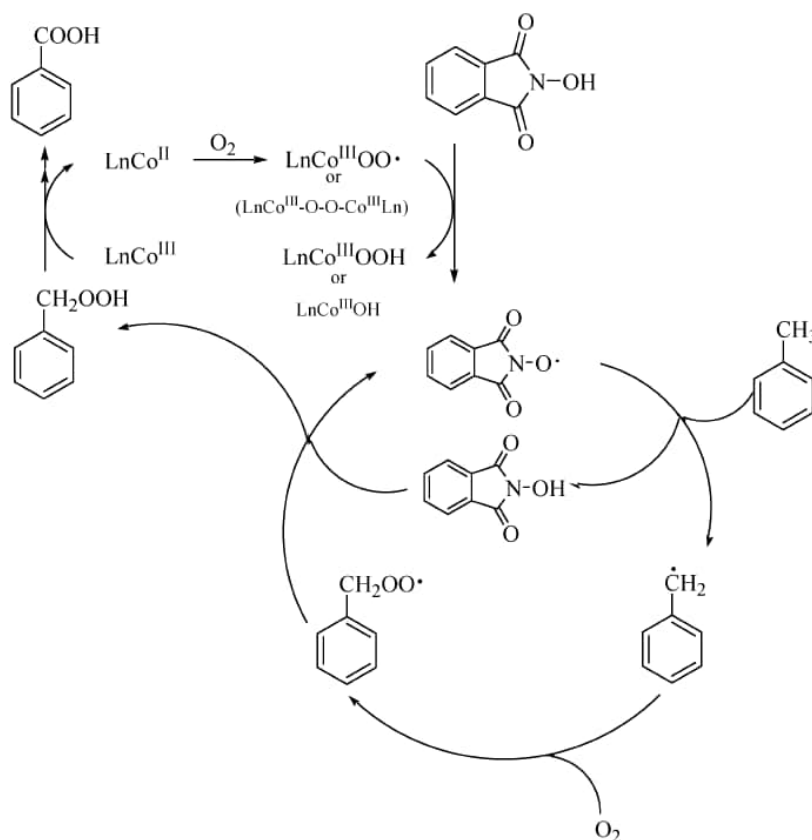
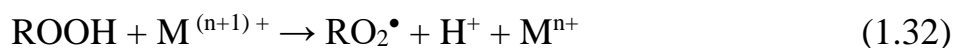


Схема 1.6 – Механізм аеробного окиснення толуолу в присутності системи NHPI/Co(OAc)₂.

Генерування радикала PINO шляхом взаємодії NHPI з оксокобальтом (III) – це ключова реакція процесу окиснення. Наступна стадія – відрив атома водню від молекули толуолу з утворенням бензильного радикала, який швидко реагує з киснем, генеруючи бензилпероксирадикал. У стадії продовження ланцюгів утворюється бензилгідропероксид, який далі трансформується в бензойну кислоту. В умовах каталіза ацетатом кобальту (II) бензиловий пероксирадикал перетворюється в бензальдегід, а в присутності NHPI селективно утворюється бензойна кислота.

Металічні каталізатори активно беруть участь у реакції розпаду гідропероксидів з утворенням радикалів, процес перебігає за механізмом Габера-Вейса [238]:





Реакція (1.31) відбувається в результаті переносу електрона з йона металу, наприклад, двовалентного кобальту на зв'язок О-О гідропероксиду, що приводить до окиснення йону і утворення вільного радикала [239–241]. Ці реакції впливають на склад продуктів і загальну швидкість процесу окиснення.

Дослідження взаємодії молекулярного кисню з координаційними сполуками перехідних металів мають як практичне, так і теоретичне значення. Такі процеси відбуваються в живому організмі, наприклад, ферментативне окиснення киснем, транспорт кисню та інші неферментативні каталітичні процеси за участю комплексів перехідних металів та кисню. До складу активних центрів природних ензимів входять мідь, залізо, марганець, які здатні активувати кисень [242, 243]. Кобальт також бере участь в окиснювальних процесах у складі кобаламіну – вітаміну В₁₂, який діє як кофактор. Ці чотири метали найбільш широко використовують у процесах каталітичного окиснення, що відбувається через утворення комплексів перехідних металів та кисню.

Існує велика кількість даних, які вказують на те, що каталіз окиснення солями металів змінної валентності включає утворення комплексів субстратів, гідропероксиду та кисню з йонами металів [244, 245]. Цілком очевидно, що в цьому випадку реакція буде залежати від окисно-відновного потенціалу металу, а також від кількості та природи лігандів в його координаційній сфері. Активація кисню, який знаходиться у триплетному стані, відбувається через утворення метал-кисневих комплексів [246, 247], які селективно реагують з органічними сполуками при кімнатних температурах [248, 249].

Відомо, що молекулярний кисень може координуватись з йонами перехідних металів різними шляхами [250, 251]. Механізми координації визначаються електронною конфігурацією металів та їхньою здатністю переносити електронну густину на молекулу кисню. Вперше комплекси Со були описані Альфредом Уорнером більше ніж 100 років тому і на сьогодні це найбільш вивчені комплекси металів змінної валентності з киснем [252]. Відомо

багато хелатних комплексів кобальту з киснем у формі супероксо- або пероксо-комплексів [253, 254]. Супероксокомплекси утворюються, коли йони металу віддають тільки один електрон на антизв'язуючу орбіталь кисню, у динуклеарних пероксо-комплексах обидва йони металу віддають по електрону молекулі кисню. П'ятикоординатний кобальт (II) з одним неспареним електроном і молекулярний кисень з іншим неспареним електроном утворюють ковалентний зв'язок, формуючи супероксо-комплекси у разі моноядерних часточок або μ -пероксобіядерні комплекси. На рис. 1.19 представлено діаграму молекулярних орбіталей супероксокомплексу кобальту.

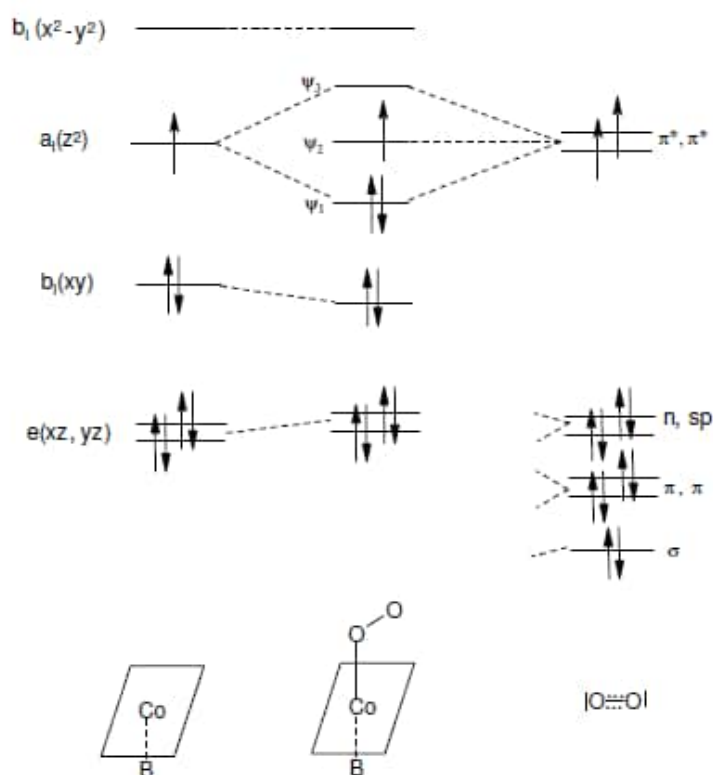


Рис. 1.19 – Діаграма молекулярних орбіталей супероксокомплексу кобальту [252].

У розчині бі- і монокомплекси кобальту знаходяться в рівновазі, яка залежить від рН, хімічної природи лігандів, тиску кисню, полярності розчинника, температури [255, 256].

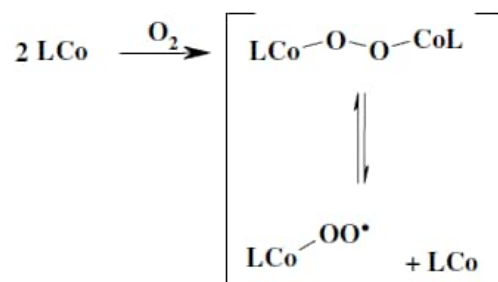


Рис. 1.20 – Рівновага між бінуклеарними μ -пероксокомплексамми та мононуклеарними супероксокомплексамми в розчині [252].

Прикладами нових сучасних ефективних каталітичних систем за участю комплексів йонів металів змінної валентності є металоорганічні каркаси, які представляють собою високопористі структури з великою площею поверхні, координаційними вузловими центрами яких є метали (Co, Fe, Cd та ін.), зв'язані органічними фрагментами [257]. Металоорганічні каркаси ефективно каталізують окиснення молекулярним киснем органічних сполук, а додавання ННПІ приводить до різкого збільшення селективності окиснення [258, 259]. Субстрат і ННПІ розміщаються в нанорозмірних порах, тобто виступають «гістьовими» молекулами [260, 261]. Радикал PINO утворюється шляхом відриву атома водню в результаті взаємодії з металкоординаційною структурою:

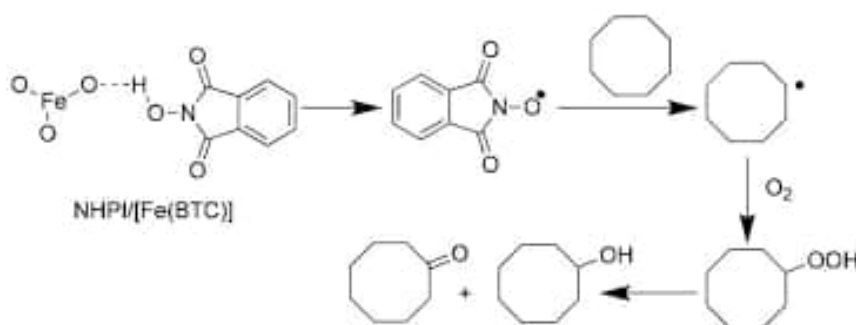


Схема 1.7 – Окиснення циклооктану молекулярним киснем з використанням каталітичної системи Fe-органічний каркас – ННПІ [261].

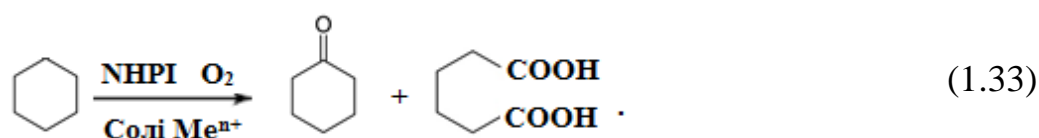
На сьогодні опубліковано багато методів окиснення різних класів органічних сполук з використанням систем на основі ННПІ та солей металів

змінної валентності – Co, Mn, Cu, W, тощо [1, 2, 64–66, 74, 262, 263]. Особлива увага приділяється розробці іноваційних каталітичних методів отримання високозатребуваних продуктів, таких як бензойна, терефталева, адипінова, нікотинова кислоти. Приклади застосування каталітичних систем на основі NHPI для отримання кисневмісних сполук наведені нижче.

Окиснення алканів

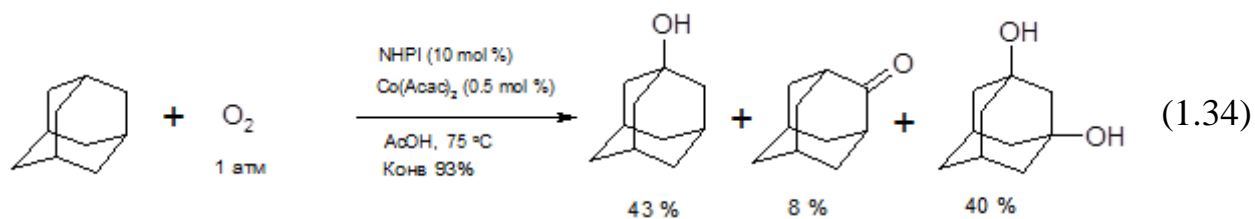
Типовими прикладами таких процесів є окиснення циклогексану з утворенням адипінової кислоти, яка є інтермедіатом у синтезі 6,6-нейлону. Промисловий метод [264] заснований на двостадійному процесі, що складається з аеробного окиснення циклогексану в присутності солі Co (II) в КС масло (суміш циклогексанолу/циклогексанону) і наступним окисненням його азотною кислотою в адипінову кислоту. Недоліки процесу – низька конверсія циклогексану на першій стадії і виділення великої кількості парникових газів на другій.

I. Ішіі і Diacel Chemical Company запатентували метод прямого аеробного окиснення циклогексану в адипінову кислоту з використанням NHPI та солей перехідних металів. При варіюванні умов можна досягти 73 % конверсії циклогексану з 73 % селективності по адипіновій кислоті [226].



Через низьку розчинність NHPI в неполярних розчинниках реакцію проводять у полярних розчинниках, таких як оцтова кислота, ацетонітрил, етилацетат. Синергетичний ефект дії Co-Mn у присутності NHPI використано для отримання адипінової кислоти із селективністю більше ніж 95 % при температурі 80 °C [265].

Селективне окиснення адамантану в адамантанол, -діол і -тріол [266], каталізоване NHPI (10 мол. %) і Co(acac)₂ (1.34) – ще один приклад успішної реалізації каталітичного окиснення алканів молекулярним киснем:



Окиснення алкілбензолів

Окиснення алкілбензолів молекулярним киснем є дуже важливим процесом для важкого і тонкого органічного синтезу, наприклад, виробництва бензойної і терефталевої кислот. Окиснення толуолу та *n*-метокситолуолу з використанням NHPI, іммобілізованого на полістиролі, описано в роботі [267], а в [268] запропоновано метод селективного окиснення толуолу, каталізованого системою металопорфірин / *N*-гідроксифталімід / цетилтриметиламоній бромід.

Терефталева кислота (ТК) є високозатребуваним продуктом, попит на неї зростає з кожним роком, оскільки вона є сировиною для виробництва поліетилентерефталату. ТК одержують методом «Амосо» [269], який представляє собою аеробне окиснення *n*-ксилолу в умовах високого тиску та температури з використанням Co/Mn/Vr каталізатора.

Проведені дослідження з аеробного окиснення *n*-ксилолу, каталізованого системами на основі NHPI та солей Co та Mn [270–275] показали, що окиснення відбувається в м'яких умовах з високою селективністю. При використанні каталітичної системи NHPI/Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂ при 100 °C окиснення протягом 14 годин приводить до утворення терефталевої кислоти з виходом 82 %. Вилучення Mn(OAc)₂ із реакційної суміші знижує вихід кислоти до 3 % [232]. *N*-ацетоксифталімід (NAPI) показав високу активність при значно менших концентраціях, ніж NHPI (див. схему 1.8).

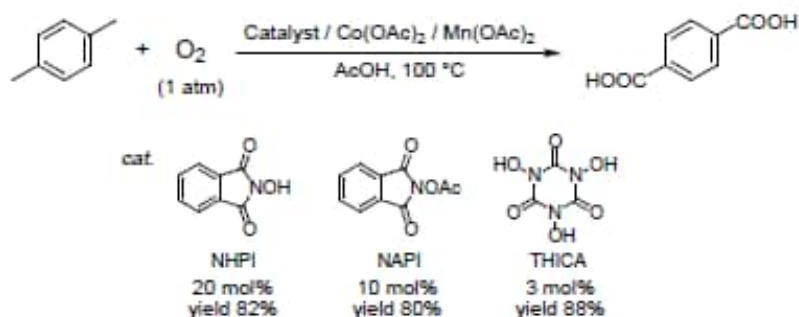
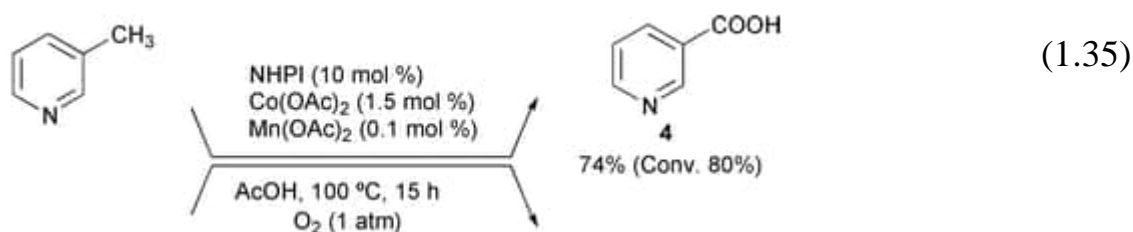


Схема 1.8 – Аеробне окиснення *p*-ксилолу до терефталевої кислоти.

Дослідження арилзаміщених NHPI в реакціях окиснення *p*-ксилолу показало, що активність зменшується в ряду NHPI > 3-F-NHPI > 4-Me-NHPI [271].

Окиснення піколінів та хінолінів

Піколіни та хіноліни до відповідних карбонових кислот зазвичай окислюють сильними неорганічними окисниками, такими як азотна кислота і перманганати. Використовуючи систему I. Ішії, можна одержувати кислоти [276, 277] з високим виходом при 100 °C і 1 атм кисню (1.35):



Окиснення спиртів

В останні роки розробляються нові ефективні екологічні методи окиснення спиртів молекулярним киснем, який попередньо активують каталізаторами. NHPI для окиснення спиртів вперше був запропонований у 1983 році [278] при електрохімічному окисненні вторинних спиртів до відповідних карбонільних сполук.

Різноманітні каталітичні системи на основі NHPI для окиснення спиртів запропоновано в роботах [64, 279–283], у тому числі без використання металів.

Опромінення *N*-алкоксифталіміду ($\lambda > 300$ нм) ртутною лампою приводить до гомоліза О-С-зв'язку з утворенням PINO, який ідентифікували за сигналом ЕПР [284].

Новий напрям використання систем на основі ННПІ в останні роки – це окиснення природних сполук, у першу чергу, рослинних жирів, вуглеводів, лігніну, похідних фурану, терпенів [285, 286] з метою отримання мономерів, біологічно активних речовин, лікарських засобів, тощо. Приклад такого процесу – селективне окиснення ацетату холестерину до 7-кетохолестеролу ацетату – проміжного продукту при синтезі вітаміну D₃ [287, 288].

ННПІ здатний каталізувати перекисне окиснення ліпідів [289], що дозволяє запропонувати його в якості прооксидантного агента при лікуванні пухлин [290]. Через невисоку розчинність ННПІ не може проникати через клітинні мембрани, тому було знайдено оригінальне рішення: в якості «ліпофільного» плота для перенесення ННПІ через мембрану використано циклодекстрини із вбудованими ННПІ фрагментами.

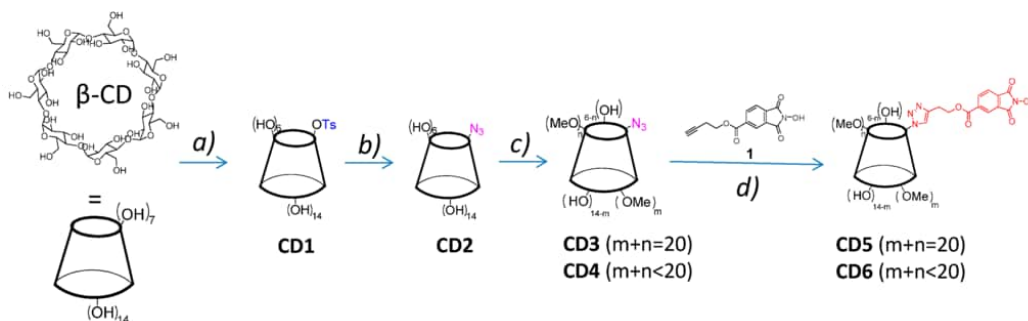


Схема 1.9 – Модифікація циклодекстрину *N*-гідроксифталімідом [290].

1.6.4 Відрив Н-атома фталімід-*N*-оксильним радикалом від С-Н зв'язків

У реакціях $X^{\bullet} + \text{НУ} \rightarrow \text{НХ} + Y^{\bullet}$ відбувається переміщення водню від Y до X. Багато факторів може впливати на енергію активації цієї реакції. У першу чергу:

- 1) Термодинамічний фактор. Енергія активації залежить від енергії зв'язку Н-У, що рветься, та Н-Х, що утворюється, та описується рівнянням Еванса–Полянї.
- 2) Полярний фактор – вплив полярних структур у перехідному стані – є дуже важливим для цих реакцій.
- 3) Стеричні затруднення біля радикального центру та реакційного зв'язку молекули субстрату.
- 4) Вплив середовища, який здійснюється через утворення комплексів між компонентами реакційної суміші.

Ефективність каталізатора NHPI в реакціях окиснення по С-Н зв'язках значною мірою визначається активністю радикала PINO в реакції відриву атома водню від С-Н зв'язку субстрату, тому дослідження кінетики реакції (PINO + RH), та факторів, що впливають на швидкість цієї реакції, є необхідною умовою для з'ясування перспектив застосування NHPI в конкретних системах [291].

Кінетика цієї реакції детально досліджувалась [30, 32, 72, 75, 231,292] за допомогою ЕПР- та УФ-видимої спектроскопії.

Для прикладу в таблиці 1.5 наведені отримані константи швидкості реакції PINO з різними субстратами.

Таблиця 1.5 – Константи швидкості реакцій відриву атома водню пероксильними радикалами та PINO

RH	Константа швидкості, л/(моль×с) при 25 °С		
	ROO• (k_p)	PINO (k_H)	
		PhH/10 % CH ₃ CN [30]	HOAc [32]
PhCH ₃	0,08	0,21	0,13
PhCH ₂ CH ₃	0,65	2,7	1,1
PhCH(CH ₃) ₂	0,18	26,6	3,25
PhCH ₂ OH	2,4	5,7	14,2
c-C ₆ H ₁₂	0,53(60 °С)	0,05	0,002

Порівняння констант продовження ланцюгів ($\text{ROO}^\bullet + \text{RH}$) і констант відриву атома водню від субстрату радикалом PINO свідчить на користь останнього, що може пояснювати високий каталітичний ефект NHPI.

Однією з причин такої високої активності радикала є ентальпійний фактор. Енергія C-H зв'язку, що зазнає атаки в реакціях окиснення, лежить у межах (350-410) кДж/моль. Міцність зв'язку O-H у NHPI повинна бути у тих самих межах, тому відрив атома водню від молекули вуглеводню є термонеутральним або екзотермічним з невисокими значеннями ентальпії реакції (ΔH). BDE O-H зв'язку в гідропероксиді дорівнює 368 кДж/моль, і приблизно таке ж значення має енергія O-H зв'язку в NHPI (375 кДж/моль) [30], тобто при безсумнівному впливі ентальпійного фактору є інші чинники, які будуть визначати каталітичну активність NHPI.

Як правило, можна очікувати, чим більше значення BDE O-H зв'язку в гідроксиламіні, тим активніший відповідний нітрокисильний радикал у реакціях відриву атома водню. Це дійсно підтверджується прикладами. У таблиці 1.6 зібрані дані для O-центрованих радикалів, вказані енергії O-H зв'язку в молекулах їхніх попередників та константи відриву атома водню від молекули етилбензолу ($\text{BDE}_{\text{C-H}}$ 357 кДж/моль [293]).

Таблиця 1.6 – Константи швидкості реакцій відриву атома водню радикалами та $\text{BDE}_{\text{O-H}}$ в $>\text{NO-H}$

Радикал	$\text{BDE}_{\text{O-H}}$, кДж/моль [29, 30, 293]	k_{H} , л/(моль×с) (27 °C) [31, 294–296]
HO^\bullet	497	2×10^9
$t\text{-BuO}^\bullet$	435	1×10^6
PINO	375	1,1
$t\text{-BuOO}^\bullet$	352	0,2
$(\text{CF}_3)_2\text{NO}^\bullet$	351	0,3
TEMPO ¹⁾	288	$\sim 10^{-9}$

¹⁾ Константа для TEMPO розраховано за рівнянням Арреніуса.

З наведених даних добре простежується залежність реакційної здатності радикалів у реакціях переносу водню від енергії O-H зв'язку в >NO-H.

Стеричні перешкоди в радикалі TEMPO можуть робити свій внесок у величину константи. Наприклад, константи відриву атома водню від N-H зв'язків похідних аніліну (BDE_{N-H} 355–364 кДж/моль) [297] в 50 разів нижче для TEMPO, ніж для індолінон-1-оксил радикалу, який має значно менші стеричні утруднення, а BDE_{NO-H} для цих двох радикалів практично однакові [29, 298].

Для нітроксильних радикалів треба також враховувати сольватаційні ефекти, які можуть зменшувати їхню реакційну здатність. Спостерігається зниження констант відриву атома водню в полярних протонних розчинниках [299, 300].

Для реакцій переносу водню важливе значення має полярний фактор через вплив полярних структур із розділенням зарядів у перехідному стані. На сьогодні накопичено експериментальні дані та проведено теоретичні дослідження [301, 302] з впливу структури субстрату на швидкість реакції PINO з органічними сполуками. Значення констант швидкості та їхні співвідношення для реакцій взаємодії PINO і пероксильних радикалів із заміщеними субстратами демонструють, що вплив полярного фактора в більшій мірі виявляється для PINO порівняно з ROO^\bullet , не зважаючи на те, що обидва радикали є електрофільними: чим більш електронодонорний характер замісника в субстраті, тим більше співвідношення констант швидкості k_{PINO}/k_{ROO^\bullet} .

У роботі [32] досліджено взаємодію PINO із заміщеними толуолами ($\rho = -1,3$), бензиловими спиртами ($\rho = -0,41$) та бензальдегідами ($\rho = -0,91$). Представлені дані демонструють хорошу кореляцію Гаммета ($\lg k_H$ від σ^+) з високим значенням ρ , що свідчить про високу полярність перехідного стану. У роботі [303] дослідили реакції заміщених фенолів з PINO і показали, що полярний фактор для цих реакцій є визначальним.

Досліджувався також вплив структури *N*-гідроксифталімідів на швидкість реакцій переносу водню (НАТ). Серія арилзаміщених *N*-гідроксифталімідів, що

містять у бензольному кільці електроноакцепторні (4-CH₃OCO, 3-F) або електронодонорні групи (4-CH₃, 4-CH₃O, 3-CH₃O, 3,6-(CH₃O)₂), була використана в якості каталізаторів в аеробному окисненні первинних і вторинних бензилових спиртів [64]. Показано, що окрім ентальпійного фактора, полярні ефекти також відіграють значну роль у процесі НАТ.

Таблиця 1.7 – Енергії дисоціації О-Н зв'язку арилзаміщених *N*-гідроксифталімідів (X-NHPIs), константи Гаммета ρ і кінетичні ізотопні ефекти k_H/k_D , отримані в результаті окиснення заміщеного бензилового спирту при використанні системи X-NHPIs/Co(II)/O₂ в розчині MeCN при 25 °C [64]

Гідроксифталімід	BDE _{O-H} , кДж/моль	ρ	k_H/k_D
NHPI	368	-0,68	16
4-MeOC(O)-NHPI	372	-0,70	14
3-F-NHPI	370	-0,69	-
3-MeO-NHPI	367	-0,60	-
4-Me-NHPI	369	-0,67	
4-MeO-NHPI	365	-0,60	18
3,6-диMeO-NHPI	364	-0,54	20

У роботі [75] отримано дуже високі значення кінетичних ізотопних ефектів (k_H/k_D) в реакціях PINO + RH для *n*-ксилолу (25,0), толуолу (27,1), бензальдегіду (27,5) бензилового спирту (16,9) при 25 °C. Різниця енергій активації для протій-та ізотопнозаміщеного *n*-ксилолу-D₆ складає (12,6 ± 0,8) кДж/моль, а відношення передекспоненційних факторів A(H)/A(D) – (0,17 ± 0,05). Ці результати показують, що квантове тунелювання відіграє важливу роль у цих реакціях [301].

КІЕ, виміряний для прямої і зворотної реакції PINO та 4-Me-NHPI, дорівнює 11,0 і є доказом того, що реакція відбувається по механізму переносу водню, а не двостадійним поступовим переносом електрона-протона [75].

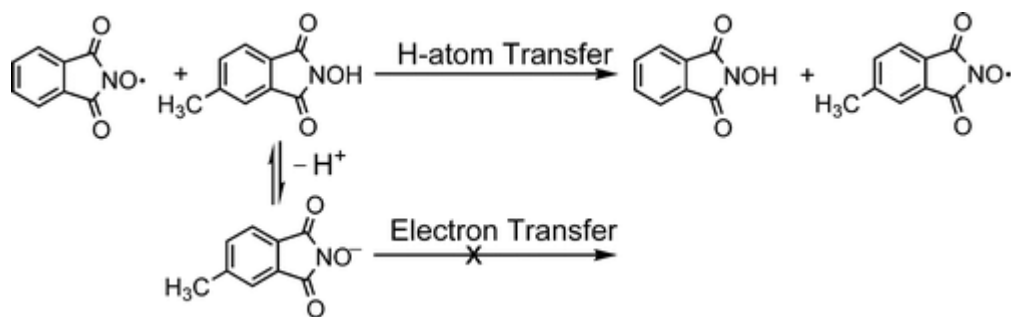


Схема 1.15 – Взаємодія PINO з 4-метил-*N*-гідроксифталімідом.

Висновки з огляду літератури

Активні дослідження *N*-гідроксифталімідів та фталімід-*N*-оксильних радикалів інтенсивно розвиваються з 1995 року, коли японські дослідники на чолі з І. Ішії запропонували використовувати NHPI як органічний каталізатор аеробного окиснення широкого кола органічних сполук [2]. За 22 роки, що минули з того часу, опубліковано величезну кількість робіт з дослідження *N*-гідроксифталімідів, були синтезовані нові каталізатори на основі NHPI, вивчалася їхня структура, досліджувались нові співкаталізатори для окиснення різноманітних класів органічних сполук. Інтерес до цього каталізатора не зменшується, його відносять до нового класу селективних органічних каталізаторів для процесів, в яких відбувається функціоналізація субстратів прямим введенням кисню в С-Н зв'язок. Але області застосування NHPI поширюються, з'являються нові підходи. Аналіз наукових досліджень, пов'язаних з NHPI, за 2014–2016 роки показує, що стабільним залишається інтерес до використання NHPI для оксигенації органічних сполук [192, 304–309], особливо при застосуванні нових неметалічних, біоміметичних методів генерування радикала [10, 310–313], з використанням йонних розчинників [314], наноспівкаталізаторів [315–317]. Створюються нові каталітичні системи на основі *N*-гідроксифталіміду та металоорганічних каркасів для селективного аеробного окиснення органічних сполук [318–320].

Продовжуються експериментальні та теоретичні дослідження з впливу структури ННРІ на його каталітичні властивості, зокрема, замісників у бензольному кільці сполуки [321– 323]. Розширюється коло субстратів за рахунок сировини, що отримують з біомаси [285, 324, 325], з'явилися роботи з використання ННРІ в тонкому органічному синтезі для отримання біологічно активних речовин, лікарських засобів [326], у медичних дослідженнях в якості прооксидантних агентів для терапії раку [290, 327]. Для вирішення проблеми розчинності ННРІ в неполярних розчинниках та субстратах синтезуються ліпофільні аналоги ННРІ [328, 267], для рециклізації каталізатора застосовують іммобілізацію ННРІ на полімерах [329–331].

Вивчення кінетики і механізмів ланцюгових процесів за участю фталімід-*N*-оксильного радикала стимулює розвиток низки важливих науково-технологічних напрямів. Але для широкого використання та масштабування процесів за участю ННРІ необхідне комплексне систематичне дослідження його реакційної здатності, актуальним залишається питання щодо чинників, які впливають на високу селективність процесу, не досліджені його реакції за подвійним зв'язком, не з'ясовані механізми ініціювання. Вирішення цих проблем необхідне для розробки та технологічного вдосконалення процесів, що реалізуються в промислових масштабах, в основі яких лежать ланцюгові перетворення; для створення нових ефективних каталізаторів, здатних регулювати швидкість ланцюгових процесів; вивчення багатьох основоположних біохімічних процесів і патогенезу різних захворювань; створення лікарських сполук нового покоління.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Очистка речовин

N-гідроксифталімід

N-гідроксифталімід використовували фірми «Fluka» без додаткової очистки: $t_{\text{пл.}} = 233 \text{ }^\circ\text{C}$.

Тетрагідрофуран використовували фірми «Labscan», $t_{\text{кип.}} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ацетонітрил

Розчинник, попередньо висушений над безводним CaCl_2 , переганяли над оксидом фосфору з дефлегматором з високим флегмовим числом. Після цього дистилят кип'ятили зі зворотним холодильником над тонко розмеленим CaH_2 не менше години і переганяли, збираючи фракцію з $t_{\text{кип.}} = 81,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,3444$ [332]. Використовували лише свіжоперегнаний ацетонітрил.

Бензонітрил

Бензонітрил очищали перегонкою у вакуумі (20 мм. рт. ст.) над P_2O_5 .

Хлорбензол

Розчинник декілька разів промивали концентрованою сірчаною кислотою, після цього водним розчином гідрокарбонату натрію і водою з подальшою сушкою над безводним CaCl_2 , далі переганяли над P_2O_5 , збираючи фракцію з $t_{\text{кип.}} = 131,7 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,5248$ [333].

Хлороформ

Хлороформ промивали 5–6 разів водою, потім концентрованою сірчаною кислотою і знову водою до нейтральної реакції середовища. Після цього розчинник сушили над безводним CaCl_2 і двічі переганяли над P_2O_5 , фізичні характеристики: $t_{\text{кип.}} = 31,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,4463$ [332].

Етилацетат

Етилацетат переганяли при атмосферному тиску, потім сушили над п'ятиокисом фосфору, знову переганяли, відбираючи фракцію з $t_{\text{кип.}} = 77,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_D = 1,36979$ [332].

α,α -Діізобутиронітрил (АІБН)

2 г АІБН розчиняли в 100 мл етилового спирту при нагріванні до 35 °С, відфільтровували від домішок, які не розчинилися. Розчин охолоджували в холодильнику протягом 4–5 годин. Кристали, що випали в осад ($t^{\circ}_{\text{пл.}} = 103\text{-}105$ °С), сушили над безводним CaCl_2 у вакуумному ексикаторі.

Пероксид бензоїлу

2 г пероксиду бензоїлу розчиняли в 100 мл етилового спирту при нагріванні, відфільтровували від нерозчинених домішок через великопористий підігрітий фільтр Шотта. Потім розчин охолоджували в холодильнику. Кристали пероксиду бензоїлу, що випали із розчину, відфільтровували і сушили в ексикаторі до постійної ваги над CaCl_2 [334]. Вміст основної речовини (99,6 %) контролювали йодометричним титруванням.

Оцтова кислота

До оцтової кислоти додавали невелику кількість оцтового ангідриду і оксиду хрому (VI), суміш кип'ятили із зворотним холодильником протягом однієї години, після цього відганяли чисту оцтову кислоту. Отримана «льодяна» оцтова кислота відповідала фізичним властивостям: $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 118$ °С, $n_D = 1,36995$ [334].

Ізопропіловий спирт

Ізопропіловий спирт використовували марки «ч.д.а.» без додаткової очистки. $t_{\text{кип}} = 82,4$ °С; $n_D^{20} = 1,3776$ [335].

Гідроксид калію

Гідроксид калію використовували марки «ч. д. а.» без додаткової очистки.

Метилметакрилат, стирол, α -метилстирол, метилакрилат, акрилонітрил

Мономери промивали кілька разів 10 %-м розчином NaOH , щоб позбутися інгібітору (поки водяний шар не перестане забарвлюватись), потім промивали дистильованою водою до нейтральної реакції, сушили над CaCl_2 і переганяли при зниженому тиску в струмі аргону. Чистоту мономерів контролювали за допомогою ЯМР-спектрів та показниками заломлення: $n_D = 1,414$

(метилметакрилат), $n_D = 1,547$ (стирол), $n_D = 1,536$ (α -метилстирол), $n_D = 1,404$ (метилакрилат), $n_D = 1,393$ (акрилонітрил) [333].

Аценафтен

20 г аценафтену розчиняли в 100 мл етанолу при нагріванні; відфільтровували від домішок, що не розчинилися, після цього розчин охолоджували в холодильнику. Кристали аценафтену ($t_{\text{топ.}}^{\circ} = 96^{\circ}\text{C}$), що випали в осад, відфільтровували і сушили в ексікаторі до постійної ваги над CaCl_2 [333].

Тетралін, етилбензол, циклогексан

Субстрати послідовно промивали порціями концентрованої сірчаної кислоти доти, доки шар кислоти не перестав забарвлюватися. Після цього субстрат промивали 10 %-м розчином карбонату натрію і переганяли з водяною парою. Потім сушили над сульфатом кальцію з подальшим фільтруванням, перегонкою зі зворотним холодильником і фракційною перегонкою при зниженому тиску над оксидом барію. Тетралін, який отримали, відповідав характеристикам: $n_D = 1,1513$; етилбензол: $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 136,2^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,4933$; циклогексан: $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 80,7^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,42354$, толуол: $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 110,6^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,49413$ [333].

Ацетофенон

Ацетофенон сушили над безводним CaCl_2 протягом трьох днів з подальшою перегонкою при зниженому тиску над P_2O_5 ($t_{\text{кип.}}^{\circ} = 202^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,5342$) [333].

Циклогексанон

Циклогексанон сушили над сульфатом кальцію з подальшою перегонкою. Отриманий циклогексанон відповідав характеристикам: $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 155,7^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,451$ [333].

Ксилоли

Ксилоли очищали перегонкою. Отримані ксилоли відповідали фізичним характеристикам: *m*-ксилол – $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 139,1^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,49464$; *o*-ксилол – $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 144,4^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,50292$; *n*-ксилол – $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 138,3^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,49325$ [332].

1,2,4,5-Тетраізопропилбензол

1,2,4,5-Тетраізопропилбензол використовували фірми «Aldrich» без додаткової очистки: $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 117 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Циклогексилбензол

Циклогексилбензол очищали за допомогою перегонки, збираючи фракцію з $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 238,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,5258$ [333].

Дибензил

Дибензил очищали за допомогою перекристалізації з етанолу. Чистоту контролювали за температурою плавлення: $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 52,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [333].

1,3,5-Триметилбензол

1,3,5-Триметилбензол чистили за допомогою перегонки при зниженому тиску. Отриманий 1,3,5-триметилбензол відповідав характеристикам: $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 164,72 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_D = 1,49937$ [333].

Кумол

Кумол очищали від гідропероксиду пропусканням через оксид алюмінію. Чистоту субстрату контролювали за показником заломлення: $n_D = 1,48892$ [332] та аналізом на пероксиди.

Дифенілметан

Дифенілметан очищали перекристалізацією з етилового спирту. Отриманий дифенілметан відповідав фізичним характеристикам: $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 25,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [333].

Флуорен

Флуорен очищали перекристалізацією з 95 %-го етилового спирту. Чистоту контролювали за температурою плавлення: $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [333].

Трифенілметан

Трифенілметан використовували фірми «Aldrich» без додаткової очистки: $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 92\text{--}94 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $d = 1,014 \text{ г/см}^3$.

n-Метоксибензиловий спирт

Спирт використовували фірми «Aldrich» без додаткової очистки: $d = 1,109 \text{ г/см}^3$; $t^{\circ}_{\text{пл.}} = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t^{\circ}_{\text{кип.}} = 258,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Фенол

Фенол використовували фірми «Aldrich» без додаткової очистки:
 $d = 1,07 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл.}}^{\circ} = 40,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип.}}^{\circ} = 181,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ацетат кобальту (II)

Для отримання безводної солі, комерційний ацетат кобальту (II), який представляє собою тетрагідрат, сушили у вакуумі ($80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 мм. рт. ст.) протягом 60 годин [333].

2.2 Виділення полімерів та продуктів реакцій

2.2.1 Виділення продуктів окиснення *n*-ксилолу

n-Толуїлова кислота

Окиснення *n*-ксилолу проводили при $66 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$. Після завершення процесу окиснення *n*-ксилолу, отриманий осад відфільтровували, у фільтрат додавали холодну дистильовану воду. Осад, який випав, також відфільтровували і з'єднували з першим, кілька разів промивали дистильованою водою (розчинність *n*-толуїлової кислоти у воді $< 0,01 \text{ г/100 мл}$ при $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Перекристалізовували із суміші вода : етанол 1:1 відповідно до методики [333]. Потім сушили до постійної маси при температурі $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t_{\text{пл}} = 179 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Продукт ідентифікували методом ^1H ЯМР спектроскопії (приведено в обговоренні результатів).

Терефталева кислота

Після завершення процесу окиснення *n*-толуїлової кислоти, осад, який утворився, відфільтровували [275] (розчинність терефталевої кислоти в оцтовій кислоті $0,013 \text{ г/100 мл}$ $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [336]) і промивали дистильованою водою. Потім сушили до постійної маси при температурі $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t_{\text{пл}} = 427 \text{ }^{\circ}\text{C}$ з розкладанням). Продукт ідентифікували методом ^1H ЯМР спектроскопії.

2.2.2 Виділення та очищення високомолекулярних сполук

Для дослідження будови гомополімеру ММА полімеризацію проводили в атмосфері аргону в запаяних ампулах при концентрації мономеру 2,33 моль/л, ініціатору – 2×10^{-2} моль/л у розчині, об'єм реакційної суміші становив 4 мл. Отриманий полімер двічі висаджували з хлороформу в метанол, потім сушили у вакуумі (40 °С, 25 мм. рт. ст.) до постійної ваги. При $t = (40-60)$ °С полімеризацію проводили до 95 % конверсії мономеру, при $t = 16$ °С – до 60 % конверсії і при $t = -6$ °С – до 10 %. Ступінь конверсії визначали по виходу поліметилметакрилату (РММА). Чистоту полімеру контролювали за відсутністю в ЯМР-спектрі сигналів протонів мономеру і розчинника.

Полімеризацію стиролу вели до 5 % конверсії мономеру при 66 °С в ацетонітрилі. Гомополімер стиролу двічі переосаджували з толуолу в надлишок метанолу. Чистоту полімеру контролювали за відсутністю мономеру за допомогою ЯМР-спектроскопії.

Поліпероксиди вінільних мономерів отримували в результаті оксидативної полімеризації мономеру (метилметакрилату, стиролу, акрилонітрилу, α -метилстіролу) протягом 12 годин при 50 °С у реакторі барботажного типу при швидкості подачі кисню 30 л/г. Поліпероксид виділяли шляхом осадження метанолом з оксидату і повторним осадженням в системі $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$. Кополімер поліпероксиду метилметакрилату і поліметилметакрилату отримували в результаті оксидативної полімеризації метилметакрилату протягом 12 г при 50 °С, у реакторі барботажного типу при швидкості подачі кисню 30 л/г, потім подачу кисню припиняли і при температурі 25 °С оксидат витримували 3 доби. Полімер висаджували гексаном, відмивали водою і переосаджували кілька разів з хлороформу гексаном.

2.2.3 Аналіз продуктів окиснення аценафтену

Продукти окиснення аценафтену визначали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках «Silufol». В якості елюенту використовували суміш толуолу і етилацетату (5:1 за об'ємом), плями проявляли при освітленні УФ-лампюю. R_f компонентів суміші порівнювали з R_f індивідуальних речовин аценафтенону-9, аценафтенолу-9 і аценафтен хінону.

1.3 Синтез речовин

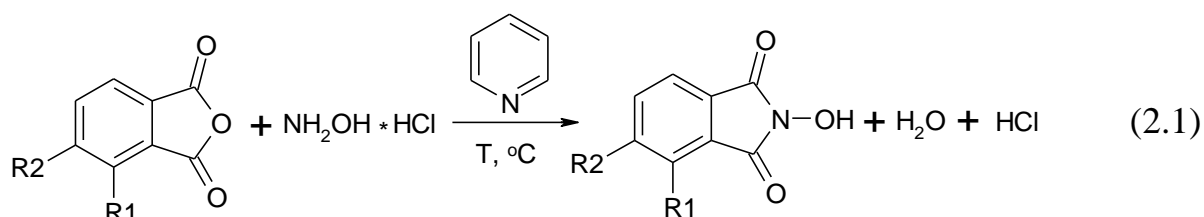
2.2.1 Синтез солей кобальту

Стеарат кобальту (II), марки ч. д. а. використовували без подальшого очищення.

Синтез солей кобальту валеріанової і каприлової кислот проводили за реакцією відповідних карбонових кислот з хлоридом кобальту відповідно до стандартної методики [337]. Ацетилацетонат кобальту був отриманий шляхом взаємодії ацетилацетону з хлоридом кобальту за методикою [338]. Продукти ідентифікували методом ІЧ-спектроскопії.

1.3.2 Синтез *N*-гідроксиімідів

Заміщені *N*-гідроксифталіміди синтезували за реакцією відповідних фталевих ангідридів з гідроксиламіну гідрохлоридом за модифікованими методиками.



Індивідуальність синтезованих сполук доводили за допомогою ІЧ- та ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії, елементного аналізу. ІЧ-спектри сполук у таблетках KBr записували на спектрометрі Perkin-Elmer Spectrum BX в області $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Спектри ЯМР ^1H і ^{13}C реєстрували на спектрометрі Bruker BioSpin (робоча частота $399,9\text{ МГц}$ по атому ^1H і $100,61\text{ МГц}$ по атому ^{13}C) з використанням внутрішнього стандарту ТМС і розчинників CDCl_3 і DMCO-d_6 . Елементний аналіз проводили за класичним методом.

N-гідрокситетрафенілфталімід (ННТРПІ) [339].

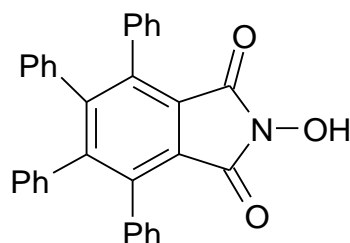


Рис. 2.1 – Структура ННТРПІ.

$t_{\text{пл}} = 295\text{--}296,5\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. ч.: 7,19–7,07 (м, 10 H), 6,90–6,87 (м, 6 H), 6,74–6,69 (м, 4 H), 1,8 (bs, 1 H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. ч.: 163,4, 147,9, 139,5, 137,8, 135,1, 130,6, 129,8, 127,3, 127,2, 126,9, 126,3, 125,1. ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3255, 3061, 1777, 1731, 1444, 1092. Знайдено, %: С 82,34; Н 4,34; N 3,01. $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$. Розраховано, %: С 82,23; Н 4,5; N 2,99.

4-трет-бутил-*N*-гідроксифталімід (*4*-*t*-BuNHPI)[340]

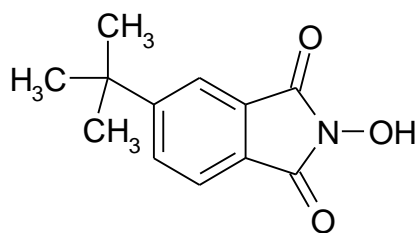


Рис. 2.2 – Структура *4*-*t*-BuNHPI.

$t_{пл} = 37 \text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м. ч.: 7,85 - 7,73 (m 3H Ar-H), 1,35 (9H CH₃), 10,7 уш. (s, NO-H). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м.ч.: 164,3 (C=O), 164,0 (C=O), 158,1 (C_{Ar}), 131,2 (CH_{Ar}), 128,9 (CH_{Ar}), 126,1 (CH_{Ar}), 122,9 (C_{Ar}), 119,8 (C_{Ar}), 35,3 (C(CH₃)₃), 30,6 (C(CH₃). ІЧ спектр (CCl₄), ν , cm^{-1} : 1715, 1783, 2955. Знайдено, %: С 66,15; Н 5,38; N 7,77. С₁₂Н₁₃О₃Н. Розраховано, %: С 65,75; Н 5,93; N 6,39.

4,5-дихлор-*N*-гідроксифталімід (4,5-Cl-NHPI)

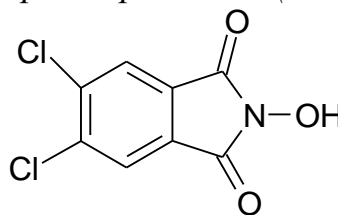


Рис. 2.3 – Структура 4,5-Cl-NHPI.

$t_{пл} = 202\text{--}205 \text{ }^\circ\text{C}$ (літ. 198–200 $^\circ\text{C}$ [341]). Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6): δ , м. д.: 11,05 уш. (s, 1H, N-OH), 8,12 (s, 2H, Ar-H). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6): δ , м. д.: 162,4 (C=O), 137,2, 128,8 (C_{Ar}), 125,2 (CH_{Ar}). ІЧ спектр (KBr), cm^{-1} : 3362, 2907, 1774, 1716. Розраховано для С₈Н₃Cl₂NO₃, %: С 41,41; Н 1,30; N 6,04. Знайдено, %: С 41,50; Н 1,39; N 5,99.

4-карбокси-*N*-гідроксифталімід (4-carb-NHPI)[203]

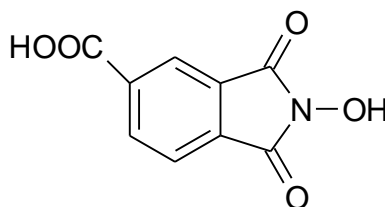


Рис. 2.4 – Структура 4-carb—NHPI.

$t_{пл} = 239\text{--}242 \text{ }^\circ\text{C}$ (Літ 230-231[203]). Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м. д.: 13,41 (bs, 1H, C-OH) 11,12 (bs, 1H, N-OH), 8,32 (dd, 1H, Ar-H), 8,15 (m, 1H, Ar-H), 7,92 (d, 1H, Ar-H). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6), δ , м. д.: 165,76 (C=O), 163,37

($\underline{C=O}$), 136,18 ($\underline{C_{Ar}}$), 135,34 ($\underline{CH_{Ar}}$), 132,23 ($\underline{C_{Ar}}$), 129,27 ($\underline{C_{Ar}}$), 123,34 ($\underline{CH_{Ar}}$), 122,86 ($\underline{CH_{Ar}}$). ІЧ-спектр (KBr), cm^{-1} : 3451, 2758, 1767, 1672. Знайдено, %: С 52,11; Н 2,49; N 6,69. $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$. Розраховано, %: С 52,19; Н 2,43; N 6,76.

N-гідроксибензтриазол (НВТ)

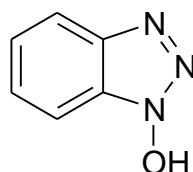


Рис. 2.5 – Структура НВТ.

$t_{\text{пл}} = 145\text{ }^\circ\text{C}$. ІЧ-спектр (KBr), cm^{-1} : 3286, 2705, 1384, 1158. Знайдено, %: С 53,54; Н 3,65; N 32,09. $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3$. Розраховано, %: С 53,33; Н 3,73; N 31,10.

N,N-дигідроксипіромелітімід (NDHPI) [271]

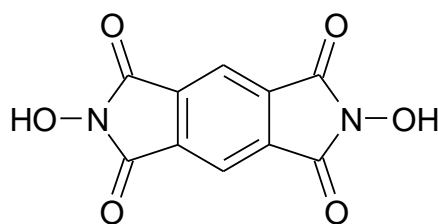


Рис. 2.6 – Структура NDHPI.

$t_{\text{пл}} = 339\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. ч.: 11,18 уш. (s 2H, N-OH); 8,13 (s 2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6), δ , м. ч.: 162,56 ($\underline{C=O}$), 134,27 ($\underline{C_{Ar}}$), 117,02 ($\underline{CH_{Ar}}$). ІЧ-спектр (KBr), cm^{-1} : 1715, 1783, 2955. Знайдено, %: С 42,5; Н 2,7; N 9,91. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Розраховано, %: С 42,27; Н 2,84; N 9,86.

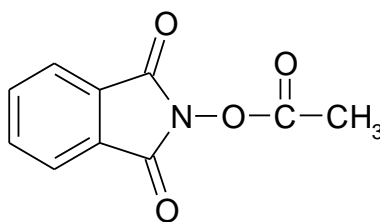
N-ацетоксифталімід (NAPI) [271]

Рис. 2.7 – Структура NAPI.

$t_{пл} = 167-169$ °С. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м. ч.: 7,84 (d 2H, Ar-H), 7,9 (d 2H, Ar-H), 2,36 (s, 3H, CH₃). Знайдено, %: С 58,44; Н 3,09; N 7,95. C₁₀H₇O₄N. Розраховано, %: С 58,50; Н 3,42; N 7,83.

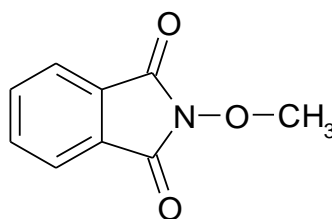
N-метоксифталімід (NMPI) [271]

Рис. 2.8 – Структура NMPI.

$t_{пл} = 133$ °С. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м. ч.: 8,00 (d 2H, Ar-H), 7,9 (d 2H, Ar-H), 3,94 (3H, s, CH₃). Знайдено, %: С 61,9; Н 3,98; N 7,87. C₉H₇O₃N. Розраховано, %: С 61,01; Н 3,95; N 7,91.

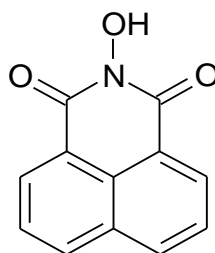
N-гідроксинафталімід (NHNI).

Рис. 2.9 – Структура NHNI.

$t_{пл} = 280\text{--}283\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м. д.: 10,72 (s 1H, N-OH), 8,52–8,42 (m 4H Ar-H) 7,5 (d, 2H Ar-H), 8.4 (d, 1H), 7,8 (t, 1H). ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3107, 2925, 1706, 1584, 1496. Знайдено, %: C 66,98; H 3,34; N 6,79. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Розраховано, %: C 67,61; H 3,28; N 6,57.

3- NO_2 -гідроксифталімід (3- NO_2 -NHPI) [342]

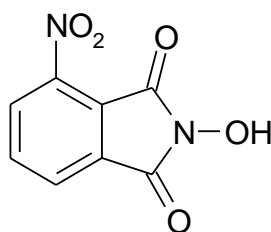


Рис. 2.10 – Структура 3- NO_2 -NHPI.

$t_{пл} = 209\text{--}213\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6), δ , м. ч.: 11,79 (s 1 H, N-OH), 8.25 (d 1H, Ar-H), 8.11 (d 1H, Ar-H), 8.03 (t 1H, Ar-H). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6):, δ , м. ч.: 167,18, 164,59 ($\text{C}=\text{O}$), 144,28, 136,05 (C_{HAr}), 134,56, 128,09, 126,72 (C_{Ar}), 123,79 (C_{HAr}). ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3421, 3146, 3060, 2714, 1763, 1698. Знайдено, %: C 45,98; H 1,84; N 13,79. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$. Розраховано, %: C 46,15; H 1,92; N 13,46.

2.2.3 Синтез [1,1,2,2-D]-аценафтену

Дейтерований аценафтен синтезували за допомогою основно-каталітичного обміну із вихідного аценафтену. Аценафтен (1,02 г, 6,61 ммоль) розчиняли в 10 мл диметилсульфоксиду- d_6 і трохи нагрівали, щоб прискорити розчинення. Після охолодження до кімнатної температури додавали гідрид натрію (дисперсія 60 %; 52,2 мг; 1,31 ммоль) і нагрівали реакційну суміш при $78\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 22 годин. Потім додавали воду (5 мл) і соляну кислоту (1 моль/л, 5 мл). Аценафтен випадає з розчину у вигляді сірого осаду, який збирали на

вакуумному фільтрі. Шляхом сублимації (0,02 мм рт. ст., на бані 50–60 °С) отримали білі голки аценафтену-*d*₄.

2.2.4 Синтез йодбензол діацетату

Йодбензол діацетат синтезували згідно з методикою [343].

У стакан із дистильованою водою (160 мл), в який помістили термометр, крапельну воронку та механічну мішалку, вносили розчин концентрованої соляної кислоти (60 мл). При охолодженні льодом при -5-0 °С повільно до кислоти додали 18,6 г свіжоперегнаного аніліну. При цьому анілін утворює солянокислу сіль, яка частково випадає в осад. До розчину краплинами додавали розчин – 15 г нітриту натрію у 60 мл води, і слідкували за тим, щоб температура реакційної суміші не піднімалася вище 5 °С. Закінчення реакції перевіряли за допомогою йод-крохмального паперу. Отриманий розчин солі діазонія перенесли в круглодонну колбу та додавали водний розчин йодиду калію (33 г йодиду калію у 33 мл води).. Суміш залишалась 2 години в льодяній бані. Потім її повільно нагрівали зі зворотним холодильником до повного припинення виділення бульбашок азоту. Після охолодження до суміші додавали 40 %-ий розчин гідроксиду натрію до сильнолужної реакції та переганяли йодбензол з водяною парою. Потім відділяли від води, сушили із сульфатом натрію і переганяли, збираючи фракцію 185–189 °С. Вихід 35 г (87 %).

Далі проводили наступну операцію: обережно змішували 120 мл оцтового ангідриду та 30 мл 30 %-го пероксиду водню. Суміш витримували при 40 °С та інтенсивному перемішуванні 4 години. Потім додавали 20 г йодбензолу, перемішували ще 1,5 години і витримували ніч при кімнатній температурі. Реакційну суміш розбавляли подвійним об'ємом води із льодом. Осад, що випав, відфільтровували, сушили на повітрі та перекристалізовували з оцтової кислоти. Вихід фенілійододіацетату 32 г (85 %). На рис. 2.11 наведено Н¹-ЯМР спектр отриманого йодбензол діацетату.

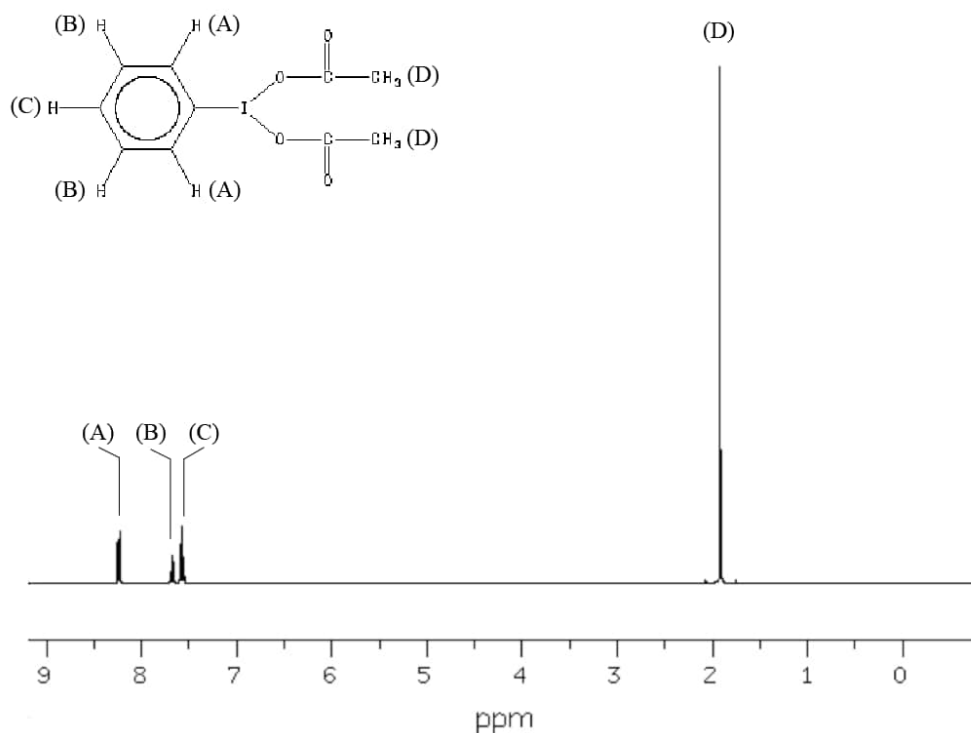


Рис. 2.11 – ^1H -ЯМР спектр йодбензол діацетату (0,040 г) в $\text{DMCO-}d_6$ (0,5 мл).

ЯМР ^1H -спектр реєстрували на спектрометрі Bruker BioSpin 400 з робочою частотою 399.9 МГц за атомом ^1H . Як внутрішній стандарт використовували ТМС.

2.3 Методи експерименту

2.3.1 УФ-спектроскопія

УФ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Analytic Jena SPECORD S300 (ширина оптичної щілини 1 нм) у кюветі ($l = 1$ см) з термостатуванням ($\pm 0,1$ °C).

2.3.2 ІЧ-спектроскопія

ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі Perkin-Elmer Spectrum BX (роздільність 1 або 4 cm^{-1}). Калібрування приладу проводили по спектру

поглинання еталонного зразка. Абсолютна похибка вимірювання частот не перевищувала $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, а інтенсивності $\pm 1\%$. Спектри зразків речовин реєструвалися в таблетці KBr. Порошок досліджуваної речовини перетирали в ступці разом з порошком KBr спектроскопічної чистоти фірми Sigma-Aldrich, концентрація досліджуваних порошоків за масою становила 1 %. Однакова кількість змішаних порошоків поміщали в пресформу, і при одноосьовому тиску 100 МПа отримували таблетки.

2.3.3 ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопія

^1H і ^{13}C ЯМР-спектри реєструвалися на спектрометрі Bruker BioSpin 400 з робочою частотою 399,9 МГц по атому ^1H . В якості внутрішнього стандарту використовували тетраметилсилан (ТМС). Розчинники – CDCl_3 , DMCO-d_6 і ацетон- d_6 .

2.3.4 ЕПР-спектроскопія

Спектри ЕПР реєстрували на спектрометрі Bruker ER-200D у трисантиметровому діапазоні (~ 9300 МГц). Напруженість магнітного поля вимірювали за допомогою вбудованого в прилад ЯМР-магнетометра ER 035M з точністю $\pm 0,02$ Гс. Частоту СВЧ випромінювання в резонаторі вимірювали частотомером ЧЗ-46 з точністю $\pm 0,1$ МГц. Налаштування приладу: амплітуда модуляції 0,1 Гс; діапазон розгортки магнітного поля 20 Гс.

Як еталон використовувався Mn^{55} у кристалічній ґратці MgO , спінове квантове число якого дорівнює 5/2. Спектр ЕПР цього еталона складається з шести ліній, далеко віддалених одна від одної. Сигнали ЕПР вільних радикалів при одночасному записі цього еталона з досліджуваним зразком розташовуються між третьою і четвертою лініями в спектрі йона двовалентного марганцю. Відстань між цими лініями дорівнює 86,7 Ерстед. Для визначення g-фактора

проводили запис сигналу ЕПР Mn^{2+} досліджуваного зразка при одночасному введенні в робочий резонатор зразка та еталона.

Розрахункова формула:

$$g_x = g_3 g \frac{x_1 + x_2}{g_3 x_1 + g_4 x_2}, \quad (2.2)$$

де x_1 і x_2 – відстані в мм між компонентами отриманого сигналу ЕПР,

g_3 – значення g -фактора третьої лінії еталона (2,0314),

g_4 – значення g -фактора четвертої лінії еталона (1,9812).

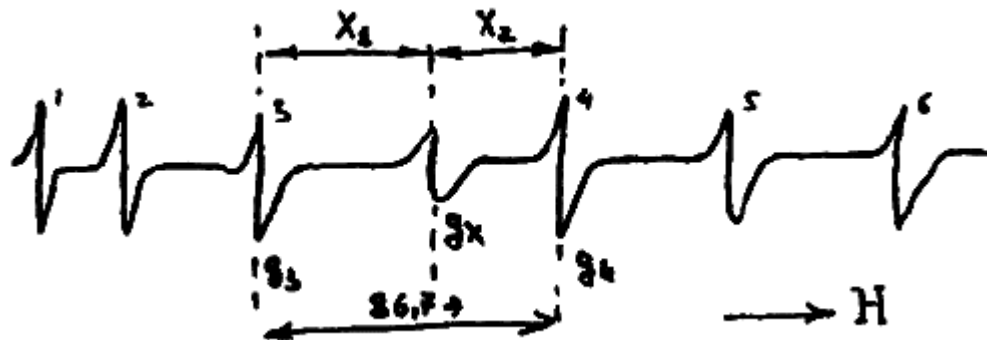


Рис. 2.12 - Спектр ЕПР Mn^{55} у кристалічній ґратці MgO .

2.3.5 Газоволюмометричний метод вимірювання поглинання кисню

Метод вимірювання швидкості окиснення за поглинанням кисню широко використовується при дослідженні окиснення на неглибоких стадіях процесу, коли впливом продуктів окиснення на кінетику реакції можна знехтувати. Для вимірювання швидкості поглинання кисню звичайними методами зазвичай використовують установки, в яких реакція протікає при постійному тиску. Схему такої установки наведено на рисунку 2.2.

Перед експериментом реактор 1 з окиснювальною речовиною продували киснем до певного тиску і за допомогою крана 7 від'єднували від системи. Газову бюретку 3, що термостатується, та регулятор тиску 5, що містить ртуть, також

заповнювали киснем. Реактор розміщували у термостаті 2 і при постійному струшуванні поєднували з бюреткою і лівим кінцем регулятора тиску, платинові контакти 8 і 9 якого через підсилювач струму з'єднані з електролітичною коміркою 4.

Об'єм речовини, що окиснюється, дорівнював 2–5 мл, коливання температури у термостатованих об'ємах не перевищувало 0,1 °С. Установа дозволяє вимірювати швидкості поглинання кисню від 10^{-7} до 10^{-4} моль/(л·с) з мінімальною глибиною перетворення від 0,01 до 0,1 %. Похибка вимірювань складає 1–3 %.

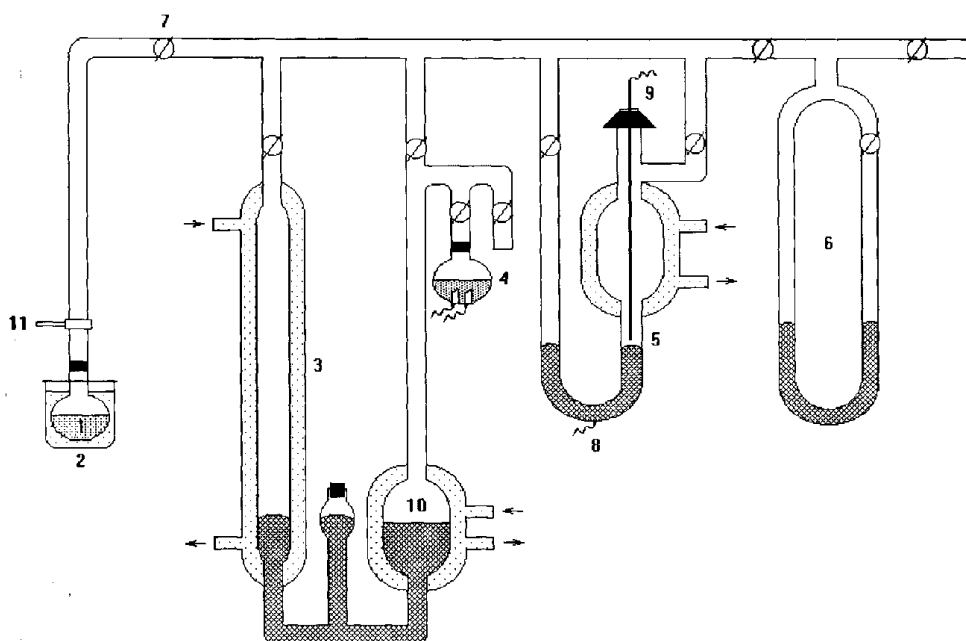


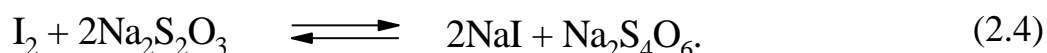
Рис. 2.13 – Схема манометричної установки з автоматичним регулюванням тиску для вимірювання кількості поглиненого кисню: 1 – реакційна ємність, 2 – термостат, 3 – бюретка для вимірювання об'ємів, 4 – електролітична комірка, 5 – регулятор тиску, 6 – манометр, 7 – кран, 8, 9 – платинові контакти, 10 – термостатований об'єм, 11 – мішалка.

2.3.6 Йодометричне визначення пероксидів

Метод ґрунтується на відновленні гідрпероксидної групи йодид-іоном:



Йод, що утворюється, визначали титруванням розчином тіосульфату натрію відомої концентрації:



Стандартний розчин тіосульфату натрію готували за допомогою фіксаналу, вміст якого розчиняли в 1 л свіжопрокип'яченої і охолодженої дистильованої води. Воду кип'ятили для видалення CO_2 , щоб запобігти подальшій зміні титру розчину тіосульфату. До отриманого розчину додавали біля 0,1 г карбонату натрію. Перед титруванням розчин витримували 1–2 доби.

Концентрацію робочого розчину тіосульфату натрію визначали за допомогою біхромату калію. Вагу наважки біхромату для визначення титру тіосульфату натрію розраховували за формулою:

$$g = \frac{N_T \cdot V_T \cdot 49,03}{1000}, \quad (2.5)$$

де N_T – нормальність тіосульфату натрію; V_T – об'єм тіосульфату натрію; 49,03 – еквівалент біхромату калію.

Готували 5–6 точних наважок біхромату калію. До окремо взятої проби додавали 1 мл розчину йодиду калію. Пробу витримували у темряві протягом 5 хвилин, потім вміст розводили водою і титрували тіосульфатом натрію. Як індикаторний використовували платиновий електрод, а електродом порівняння служив хлорсрібний електрод. Паралельно визначали вміст йоду в холостій пробі.

Розчин йодиду калію готували так: 6 г йодиду калію розчиняли у 20 мл дистильованої води і додавали 50 мл 20 % розчину сірчаної кислоти. Розчин охолоджували і зберігали у темній склянці. Для титрування використовували лише свіжоприготований розчин. Титр розчину тіосульфату натрію розраховували за формулою:

$$T_T = \frac{g \cdot 1000}{V_X \cdot 49,03} \quad (2.6)$$

де V_X – об'єм розчину, що витратили на титрування.

Визначення концентрації аценафтіл-9-гідропероксиду проводили за наступною методикою. До колби з капіляром вносили 10 мл ізопропілового спирту і 1 мл льодяної оцтової кислоти. Суміш продували через капіляр аргонном протягом 3-х хвилин. Потім подавання аргону припиняли, додавали 0,1 мл розчину гідропероксиду і 1 мл насиченого спиртового розчину йодиду натрію. Реакційну суміш нагрівали протягом 15 хвилин, додавали ізопропіловий спирт до загального об'єму 30 мл і титрували розчином тіосульфату натрію. Електродною парою служили платиновий та хлорсрібний електроди. Паралельно проводили холості досліді.

Концентрацію гідропероксиду розраховували за формулою:

$$C_{пер.} = \frac{T_{cp} \cdot V_X}{2 \cdot V} \quad (2.7)$$

де V – аліквота розчину, що аналізується, в мл. Похибка визначення гідропероксиду складає 5 %.

2.3.7 Визначення ступеня конверсії субстратів методом газорідинної хроматографії

Конверсію субстратів визначали методом газорідинної хроматографії з використанням хлорбензолу в якості внутрішнього стандарту. Аналіз проводили

з використанням детектора іонізації полум'ям, розміри колонки 2,5 мм × 2 мм (Superphase - INERTON N-AW).

2.3.8 Термогравіметричний аналіз пероксидів

Термогравіметричні залежності (ТГ) термічного розпаду гомополімеру і поліпероксидів вінільних мономерів були отримані на дериватографі MLM-120 в потоці азоту. Стандартною речовиною служив оксолат кальцію. Наважки масою 20 мг поміщали в платиновий тигель і нагрівалися зі швидкістю 10 °С/хв у температурному інтервалі від 20 до 450 °С.

2.3.9 Дилатометрична методика вивчення кінетики реакцій полімеризації

Кінетику полімеризації метилметакрилату (ММА), ініційованої різними системами ініціаторів: АІБН, NHPI, ПБ та його сумішами, вивчали дилатометрично до 3 % конверсії мономеру.

Полімеризацію ММА в ацетонітрилі проводили при 30 °С у дилатометрі, який представляє собою ампулу місткістю 5 мл, до якої припаяна калібрована трубка (піпетка на 1 мл). Ціна одного ділення 0,01 мл.

Реакційну суміш готували наступним чином: колбу з плоским дном зважували і додавали послідовно наважку ММА і розчин ініціатору в ацетонітрилі. Загальний обсяг реакційної маси становив 10 мл. Колбу зважували і поміщали в холодильник при $t \sim 0$ °С. Масу розчину в колбі визначали в холодному стані і заливали в попередньо зважений дилатометр через капілярну воронку. Дилатометр заповнювали так, щоб під час термостатування об'єм суміші не досягав неградуйованої частини дилатометра. Визначали масу дилатометра з реакційною сумішшю і розраховували масу мономера, що міститься в ній. Реакційну суміш продували аргоном 5 хвилин. Потім дилатометр поміщали в термостат. За контракцією полімеризаційної системи спостерігали за допомогою катетометра В-630.

Глибину конверсії розраховували за рівнянням

$$S = \frac{\Delta V}{g \left(\frac{1}{d_M} - \frac{1}{d_n} \right)} \cdot 100, \quad (2.8)$$

де S – глибина полімеризації, %; ΔV – контракція полімеризаційної суміші за певний час, мл; g – маса завантаженого мономеру, г; d_M и d_n – густина мономеру і полімеру, відповідно, г/см³.

Швидкість полімеризації в %/хв і в %/г розраховували за тангенсом кута нахилу залежності глибина полімеризації – час і перераховували в моль/(л×с):

$$W_{\text{пол}} (\text{моль}/(\text{л} \times \text{с})) = W_{\text{пол}} (\%/\text{час}^{-1}) \times A, \quad (2.9)$$

$$A = [(d_M(1-S) + d_{\text{П}}S)\omega M_2 + d_{\text{АН}}(\omega M - \omega M)] / 360 \text{ ММ}, \quad (2.10)$$

де d_M – густина мономеру (для ММА 0,92908 г/см³ при 30 °С); $d_{\text{П}}$ – густина полімеру (1,2116 г/см³ для ПММА); $d_{\text{АН}}$ – густина ацетонітрилу (визначали пікнометричним методом і дорівнює 1,0937 г/см³ при 30 °С); ω_M – масова доля мономеру у вихідному розчині; ММ – молекулярна маса (для ММА = 100,118).

2.3.10 Методика генерування PINO і визначення констант швидкості реакції відриву атома водню радикалом PINO від молекул RH

Для визначення константи швидкості реакції взаємодії PINO з молекулою субстрату радикал генерували шляхом окиснення *N*-гідроксифталіміду йодбензол діацетатом (PhI(OAc)₂) в ацетонітрилі. Розчин, що містить 7,15×10⁻³ моль/л NHPI і 7,15×10⁻⁴ моль/л PhI(OAc)₂ в ацетонітрилі, поміщали в кювету і продували протягом 15 хвилин аргоном, після чого продування припиняли і записували УФ-спектр отриманого розчину. Протягом декількох хвилин, поки протікає реакція окиснення, спостерігається підвищення оптичної

густини розчину. Максимальне поглинання при $\lambda_{\max} = 382$ нм складає 0,5 і відповідає концентрації PINO $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($\varepsilon = 1,46 \times 10^3$ л/(моль×см)).

Потім до кювети додавали розчин субстрату в ацетонітрилі. Кінетику реакції взаємодії PINO із RH вивчали в умовах псевдопершого порядку у надлишку субстрату. За зміною оптичної густини розчину, що відповідає концентрації PINO, слідували спектрофотометрично при 382 нм. Реакцію проводили безпосередньо в кюветі спектрофотометра. Усі кінетичні вимірювання здійснювали, використовуючи свіжоприготовані розчини.

Залежність оптичної густини розчину (A) від часу описується рівнянням:

$$\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_o - A_\infty} = -k_{obs}t, \quad (2.11)$$

де A_t – оптична густина розчину в момент часу t ; A_∞ – оптична густина розчину після повного протікання реакції; A_o – оптична густина розчину на початку реакції; k_{obs} – спостережувана константа швидкості реакції взаємодії PINO із молекулою субстрату, s^{-1} .

Отримана спостережувана константа швидкості k_{obs} описується рівнянням:

$$k_{obs} = k_d + 2k_H[RH], \quad (2.12)$$

де k_d – константа швидкості реакції першого порядку спонтанного розпаду PINO, s^{-1} ; k_H – константа швидкості реакції взаємодії PINO з молекулою вуглеводню, л/(моль×с); $[RH]$ – концентрація субстрату. Коефіцієнт 2 перед k_H враховує швидку реакцію рекомбінації PINO ($>10^7$, л/(моль×с)) з алкільними радикалами субстрату (R^\bullet) з утворенням аддукту PINO-R.

Із залежності спостережуваної константи швидкості від концентрації субстрату визначається константа швидкості k_H (тангенс кута нахилу лінійної залежності).

2.3.11 Методика визначення констант приєднання фталімід-*N*-оксильного радикалу до вінільного мономеру

Для визначення швидкості приєднання PINO до π -зв'язку мономерів, радикал генерували шляхом окислення *N*-гідроксифталіміду тетрацетатом свинцю в оцтовій кислоті. Розчин, що містить $1,5 \times 10^{-4}$ моль/л $Pb(OAc)_4$ і $1,5 \times 10^{-3}$ моль/л NHPI в оцтовій кислоті, поміщали в кювету і продували аргоном 15 хв, потім припиняли продування і записували УФ-спектр отриманого розчину. Протягом декількох хвилин, поки йде реакція окислення, спостерігається збільшення оптичної густини розчину. Максимальне поглинання при $\lambda_{\max} = 382$ нм становить 0,3 і відповідає концентрації $PINO = 2,2 \times 10^{-4}$ моль/л ($\epsilon = 1,36 \times 10^3$ л/(моль \times см)).

Потім безпосередньо в кювету додавався розчин мономеру в оцтовій кислоті. Кінетику реакції $PINO + >C=C<$ вивчали в умовах псевдопершого порядку при надлишку мономеру. За зміною концентрації PINO стежили спектрофотометрично при 382 нм. Реакцію проводили безпосередньо в кюветі спектрофотометра при 20 °С. Всі кінетичні вимірювання здійснювали, використовуючи свіжоприготовані розчини.

Залежність поглинання A від часу описується рівнянням:

$$\ln \frac{(A_t - A_\infty)}{(A_o - A_\infty)} = -(k_d + 2k_{\text{add}}[M])t \quad (2.13)$$

де k_{add} ($PINO + >C=C<$, л/(моль \times с)) – константа швидкості приєднання PINO до молекули субстрату.

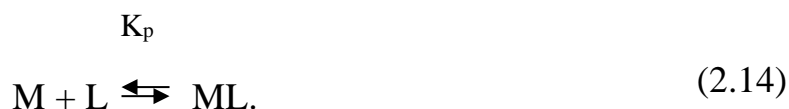
2.3.12 Визначення констант комплексоутворення

Для дослідження рівноваги комплексоутворення був використаний метод зсуву, заснований на тому, що при утворенні зв'язку з металом відбувається

зміщення сигналів ліганда в комплексі відносно вільного ліганда, а наявність швидкого обміну приводить до усереднення цих сигналів.

Дослідження рівноваги комплексоутворення проводилося по зсуву усередненого сигналу ліганда при зміні співвідношення метал : ліганд.

Зсув сигналу при збільшенні мольного співвідношення металу до ліганда обумовлено збільшенням концентрації комплексу. Зміна величин зсувів сигналів при зміні концентрації металу (M) і ліганда (L) дозволяє визначити константу рівноваги утворення комплексів:



Визначений експериментально з усередненого спектра хімічний зсув сигналу $\Delta\text{ppm}_{\text{експ}}$ відносно того ж сигналу вільного ліганда пов'язаний з хімічним зсувом сигналу Δppm_0 в комплексі співвідношенням:

$$\Delta\text{ppm}_{\text{експ}} = \Delta\text{ppm}_0 [\text{ML}] / [\text{L}]. \quad (2.15)$$

При умові $[\text{M}] \ll [\text{L}]$ маємо:

$$[\text{ML}] = \frac{K_p [\text{M}] [\text{L}]}{1 + K_p [\text{L}]} . \quad (2.16)$$

Підставляючи (2.16) в (2.15), одержуємо:

$$\Delta\text{ppm}_{\text{експ}} = \Delta\text{ppm}_0 \alpha [\text{L}] / (1 + K_p [\text{L}]), \quad \alpha = [\text{M}] / [\text{L}]. \quad (2.17)$$

Рівняння (2.17) можна представити у вигляді:

$$1 / \Delta\text{ppm}_{\text{експ}} = 1 / \Delta\text{ppm}_0 \alpha + 1 / \Delta\text{ppm}_0 \alpha K_p [\text{L}]. \quad (2.18)$$

Залежність $1 / \Delta\text{ppm}_{\text{експ}}$ від $1 / [\text{L}]$ при $\alpha = \text{const}$ дозволяє розрахувати величину K_p із тангенса кута нахилу прямої в координатах $1 / \Delta\text{ppm}_{\text{експ}} - 1 / [\text{L}]$ [344, 345].

Спрямлення експериментальної залежності $\Delta\text{ppm}_{\text{експ}}$ від $[\text{L}]$ у зворотних координатах зазвичай розглядається як доказ одностадійності процесу

координації. Однак, як показано в [346, 347], при виконанні умови термодинамічної та структурної еквівалентності різних координаційних місць у координаційній сфері металу більш складний багатостадійний процес також буде приводити до залежності (2.16), де під $[M]$ слід розуміти не загальну концентрацію металу, а загальну концентрацію координаційних місць.

2.3.13 Визначення стехіометричного складу комплексу методом Жоба

Метод безперервних змін (метод Жоба) заснований на припущенні, що йон металу утворює з лігандом єдиний комплекс

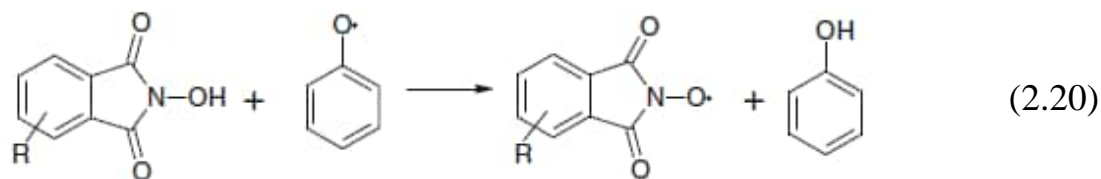


Вимірювання проводили на серії розчинів, в яких сума загальних концентрацій йону металу і ліганда постійна, а їхнє співвідношення безперервно змінюється. Максимальна концентрація комплексу утворюється при змішуванні компонентів у пропорції, рівної відношенню їхніх стехіометричних коефіцієнтів. Відношення стехіометричних коефіцієнтів відповідає точці максимуму на графіку залежності зміни концентрації комплексу (або зміни будь-якого параметру, пропорційного концентрації) від відношення концентрації ліганда до суми загальних концентрацій йону металу і ліганда [348, 349].

2.3.14 Квантово-хімічні розрахунки

Квантово-хімічні розрахунки проводилися з використанням GAMESS-US 2010 R1 [350]. Геометрія молекул і відповідних радикалів, отриманих методами DFT B3LYP з використанням базисного набору 6-31G (d, p), оптимізовані без урахування констант симетрії [351].

Енергію дисоціації O-H зв'язку NHPI розраховували за ізодесмічною реакцією [352]:



Абсолютні значення були отримані шляхом додавання відносних енергій дисоціації О-Н зв'язку NHPI до експериментального значення BDE фенолу (371,3 кДж/моль) [353].

2.3.14 Математична обробка результатів експерименту

Значення вимірюваної величини швидкості окиснення оцінювали за формулою:

$$X = \bar{X} \pm t_\alpha \sqrt{\frac{S^2}{n(n-1)}}, \quad (2.21)$$

де \bar{X} – середнє значення оцінюваної величини, розраховане з декількох визначень; t_α – коефіцієнт Ст'юдента, що визначається за таблицями для заданої довірчої ймовірності ($\alpha = 0,95$); n – число вимірювань; S^2 – середнє квадратичне відхилення.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТАЛІМІД-*N*-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

Унікальність NHPI полягає в можливості простежити за його «життям» у радикально-ланцюгових процесах, оскільки активною формою каталізатора є фталімід-*N*-оксильний радикал, який має досить простий ЕПР-спектр, а також поглинає в УФ/*vis* області спектра. Опубліковані на сьогодні кінетичні дані стосовно реакцій радикала PINO, були одержані за допомогою УФ/*vis*- та ЕПР-спектроскопії.

3.1 ЕПР-спектр фталімід-*N*-оксильного радикала

Для спектроскопічних кінетичних досліджень реакцій за участю радикала PINO дуже важливим є підбір методики генерування. У літературі наведено багато препаративних способів отримання радикала – зазвичай, з використанням неорганічних окисників, які ефективно перетворюють NHPI в PINO. Не зважаючи на певну схожість способів генерування фталімід-*N*-оксильного радикала, спостерігаються деякі особливості радикально-ланцюгових процесів за його участю, які обумовлені природою застосованого окисника.

Одним з найбільш поширених способів генерування PINO є окислення NHPI тетраацетатом свинцю. Утворення фталімід-*N*-оксильного радикала в результаті взаємодії NHPI та $Pb(OAc)_4$ і реєстрацію спектра ЕПР (рисунок 3.1) проводили наступним чином. При кімнатній температурі змішували 0,5 мл 0,028 моль/л розчину NHPI і 0,6 мл 0,011 моль/л розчину $Pb(OAc)_4$ в оцтовій кислоті. Отриманий розчин (0,2 мл) розбавляли оцтовою кислотою (1,8 мл) в 10 разів, відбирали в ампулу і реєстрували спектр ЕПР. Для запису спектрів використовували кварцеві ампули (внутрішній діаметр 2 мм, висота 20 см, висота

стовпчика рідини біля 15 мм). ЕПР-спектр записували на спектрометрі CMS8400. Як еталон використовувався Mn^{55} у кристалічній ґратці MgO .

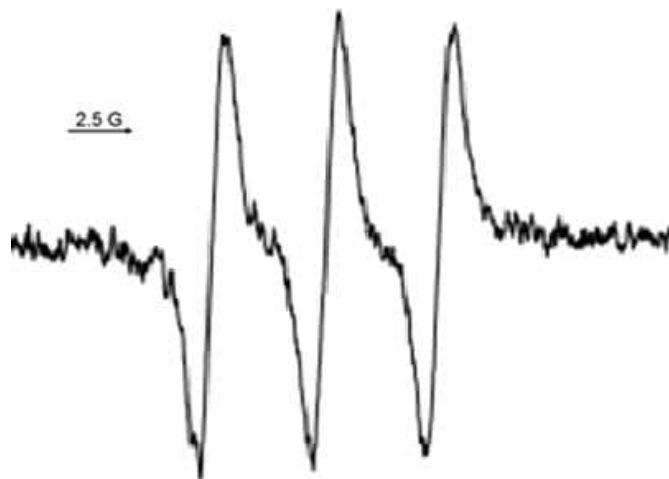
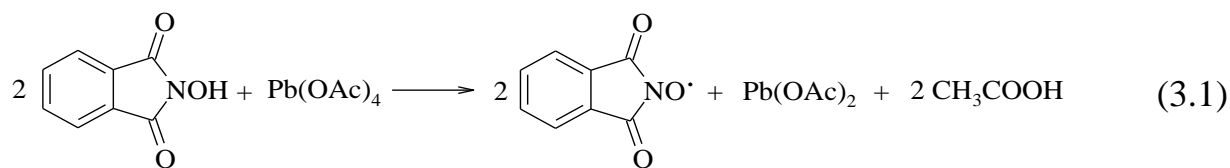


Рис. 3.1 – ЕПР-спектр PINO ($g = 2,0073$, $a_N = 4,7$ Гс), одержаного при додаванні розчину $Pb(OAc)_4$ до NHPI в оцтовій кислоті. $T = 25$ °С.

Отриманий ЕПР-спектр (рис. 3.1) представляє собою триплет через взаємодію спіна неспареного електрона зі спіном ядра атома азота з g -фактором $2,0073$ та константою надтонкої взаємодії $a_N = 4,7$ Гс.

Запропонований спосіб має низку недоліків. По-перше, необхідність проводити реакцію в льодяній оцтовій кислоті, що викликає певні технічні труднощі при спектроскопічних дослідженнях. Другим суттєвим недоліком є висока токсичність тетраацетату свинцю (IV).

При генеруванні радикала PINO шляхом окиснення NHPI нітратом $Cu(II)$ спостерігається уширення ліній, і спектр ЕПР у цьому випадку представляє собою синглет з $g = (2,0073 \pm 0,0002)$. Відсутність надтонкої структури обумовлена зміною магнітного оточення неспареного електрона через його взаємодію з парамагнітним ядром $Cu(II)$.

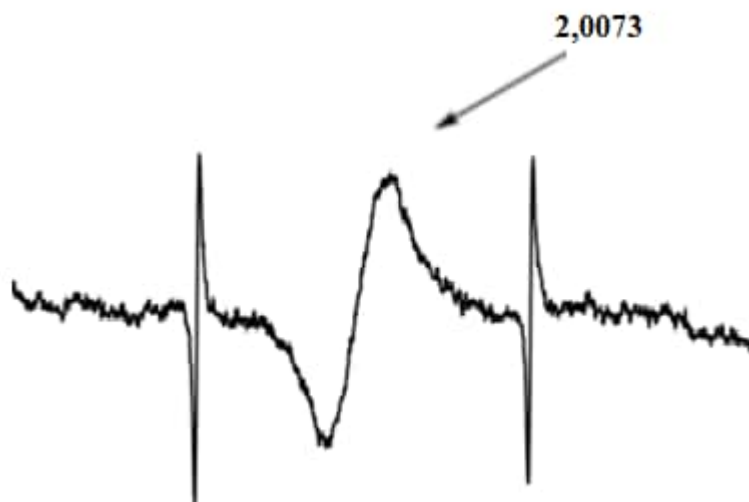


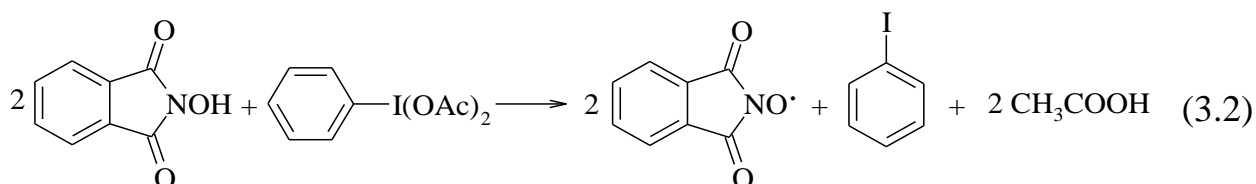
Рис. 3.2 – ЕПР-спектр PINO ($g = 2,0073$), одержаного при додаванні розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ до NHPI в ацетонітрилі. $[\text{NHPI}]_0 = [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,04$ моль/л, $25\text{ }^\circ\text{C}$.

В якості еталона використовували Mn^{55} у кристаличній ґратці MgO , тому в спектрі ЕПР, представленому на рис. 2, спостерігаються два сигнали: сигнал парамагнітного йону Mn^{2+} з мультиплетністю 6, що відповідає надтонкому розщепленню на ядрі ^{55}Mn , спінове квантове число якого дорівнює $5/2$, і синглетний сигнал фталімід-*N*-оксильного радикала. Сигнал ЕПР радикала PINO розташований між третьою та четвертою лініями спектра ($g_3 = 2,0314$, $g_4 = 1,9812$) двовалентного Mn . Синглетний сигнал має значення g -фактора = $2,0073$, як і сигнал PINO, отриманий із NHPI під дією $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в оцтовій кислоті (рис. 3.1), що підтверджує віднесення синглетного сигналу в спектрі ЕПР (рис. 3.2) до PINO.

Отже, при застосуванні солей металів змінної валентності для генерування радикала при ЕПР-спектроскопічних дослідженнях спостерігається утворення парамагнітних комплексів, які змінюють спектральні характеристики радикала і знижують роздільну здатність спектрів.

З метою покращення роздільної здатності спектра та одержання додаткової інформації щодо електронної будови радикала PINO нами був розроблений новий метод генерації радикала з використанням безметалічного окисника

йодбензол діацетату. $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ добре розчинний в органічних розчинниках, його використання не призводить до уширення ліній, дає змогу записувати спектри ЕПР високої роздільності, а також проводити кінетичні дослідження витрати та накопичення радикала PINO.



PINO генерували додаванням 1 мл розчину йодбензол діацетату (4,83 мг, 0,015 ммоль у 10 мл бензонітрилу) до 1 мл розчину NHPI (2,45 г, 0,015 ммоль у 10 мл бензонітрилу). Отриманий розчин поміщали в кварцеву ампулу для спектроскопії ЕПР. Перший зразок записували в присутності кисню, у другому зразку реакційну суміш продували аргоном, що дозволило суттєво зменшити ширину ліній в спектрах і, відповідно, покращити роздільну здатність та підвищити їхню інформативність. Ампули потім закривали і реєстрували спектр ЕПР; проміжок часу від моменту змішування розчинів NHPI і $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ до реєстрації спектра складав 10-20 хвилин. Експерименти проводились при температурі 20 °С.

ЕПР-спектри реєстрували на спектрометрі Брукер ER-200D у трисантиметровому діапазоні (~9300 МГц). Напруженість магнітного поля вимірювали за допомогою вбудованого в прилад ЯМР магнетометра ER 035M з точністю $\pm 0,02$ Гс. Частоту СВЧ випромінювання в резонаторі вимірювали частотомером ЧЗ-46 з точністю $\pm 0,1$ МГц. Налаштування приладу: амплітуда модуляції 0,1 Гс; діапазон розгортки магнітного поля 20 Гс. В якості еталона використовували ТЕМПО.

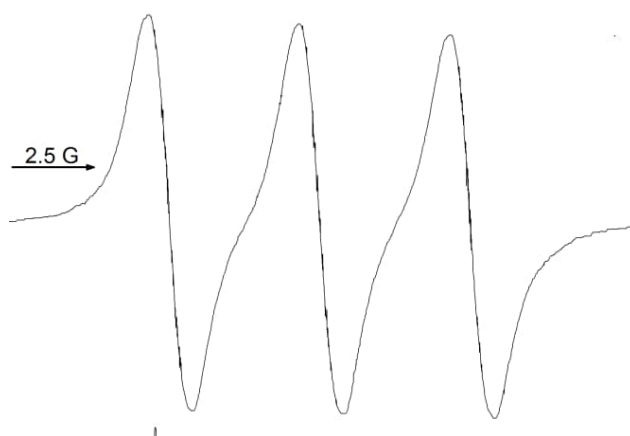


Рис. 3.3 – ЕПР-спектр радикала PINO, отриманого шляхом окиснення NHPI йодбензол діацетатом у бензонітрилі в присутності кисню.

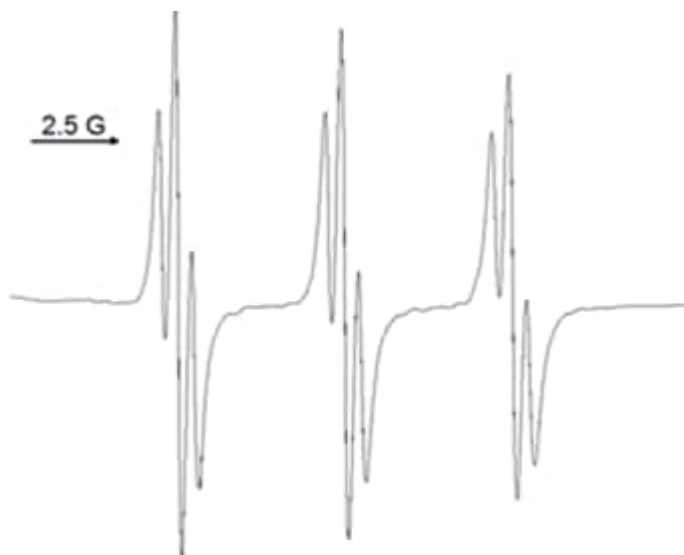


Рис. 3.4 – ЕПР-спектр радикала PINO, отриманого шляхом окиснення NHPI йодбензол діацетатом у бензонітрилі при продуванні розчину аргоном.

g -Фактор радикала PINO дорівнює 2,0073, а константа надтонкого розщеплення на ядрі ^{14}N – 4,63 Гс. Крім того, спостерігається триpletне НТ розщеплення кожної азотної компоненти на триplet з інтенсивностями 1:2:1, обумовлене взаємодією неспареного електрона з протонами бензольного кільця з $a_{\text{H}} = 0,46$ Гс, тобто спектр фталімід- N -оксильного радикала представляє собою

триплет триплетів через розщеплення на ядрі ^{14}N та двох еквівалентних протонах, якими можуть бути пара протонів в положенні 3 і 6 («ближчі» до імідного фрагмента) або пара протонів у положенні 4 і 5 («дальні»). Для з'ясування розподілу спінової густини у структурі радикала, було одержано 4,5-дихлор-*N*-оксильний радикал і записано його ЕПР-спектр.



Рис. 3.5 – ЕПР-спектр 4,5-дихлор-*N*-оксильного радикала ($g = 2,0074$, $a_{\text{N}} = 4,42$ Гс).

Якби розщеплення відбувалось на ближніх протонах, то спостерігався б триплет триплетів і в цьому випадку. Однак, спектр 4,5-дихлор-*N*-оксильного радикала представляє собою звичайний триплет з параметрами $g = 2,0074$, $a_{\text{N}} = 4,42$ Гс, що свідчить про те, що спінова густина в радикалі PINO розподілена переважно між *N*-O фрагментом та протонами в 4 та 5 положеннях бензольного кільця.

3.2 УФ-спектроскопічні дослідження *N*-гідроксифталіміду та фталімід-*N*-оксильного радикала

Електронний спектр NHPI в ацетонітрилі має дві смуги поглинання: інтенсивну в області 210–245 нм з $\lambda_{\text{max}} = 228$ нм та слабку смугу при 280–320 нм з $\lambda_{\text{max}} = 295$ нм.

При додаванні до ацетонітрильного розчину NHPI йодбензол діацетату ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) інтенсивність смуги поглинання при $\lambda_{\text{max}} = 238$ нм зменшується і

через певний час спостерігається поява смуги поглинання в області 300–420 нм з $\lambda_{\max} = 382$ нм. На рис. 3.6 представлено електронні спектри розчинів NHPI в ацетонітрилі в присутності і без йодбензол діацетату в області 340–490 нм, а на рис. 3.7 кінетика накопичення радикала PINO:

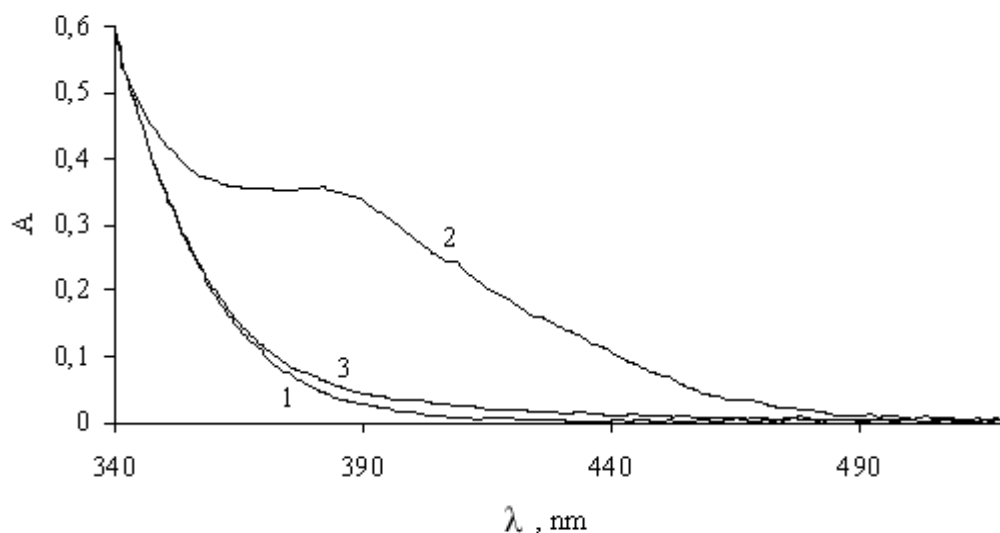


Рис. 3.6 – УФ-спектри розчинів NHPI в ацетонітрилі. $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{NHPI}]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$ моль/л. 1 – NHPI; 2 – NHPI, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, через 1100 с; 3 – NHPI, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, через 7200 с.

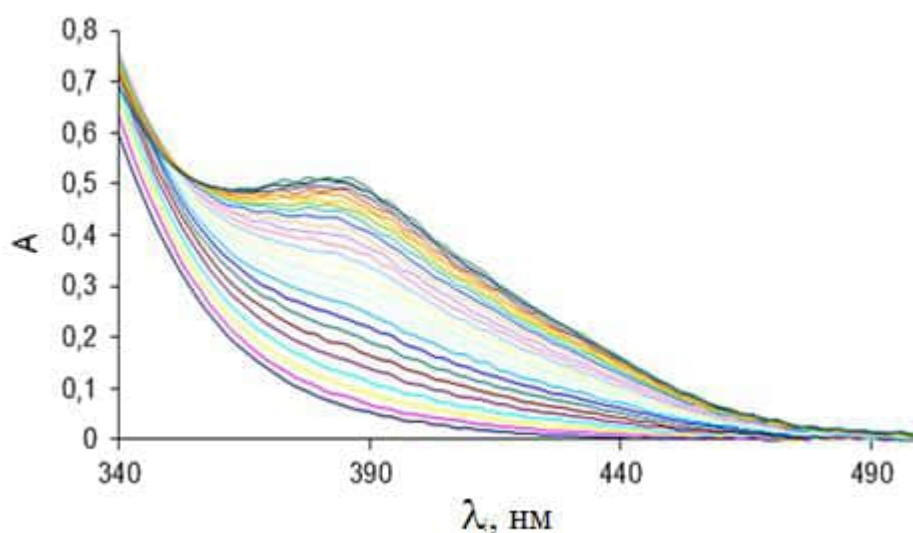


Рис. 3.7 – Кінетика накопичення фталімід-*N*-оксильного радикала в ацетонітрилі. $[\text{NHPI}]_0 = 7,15 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]_0 = 7,15 \times 10^{-4}$ моль/л; 25 °С

Побічні продукти взаємодії NHPI і PhI(OAc)₂ – йодбензол та оцтова кислота, що утворюються при генерації PINO за рівнянням (3.2), не поглинають у цій області.

Вимірний коефіцієнт екстинкції розчину PINO відповідає літературним даним ($\epsilon = 1,46 \times 10^3$ л/моль×см) [72].

3.3 Розпад фталімід-*N*-оксильного радикала

З часом інтенсивність поглинання розчином падає (див. рис 3.6), що свідчить про те, що PINO розкладається [75]. Дані про механізм і константи швидкостей наведені в літературі є суперечливими. У роботах [32, 73] наводяться константи швидкостей реакції другого порядку, автори роботи [30] вважають, що процес є мономолекулярним.

Точне знання механізму розпаду PINO важливе для врахування цієї реакції при обробці даних із взаємодії радикала з досліджуваними субстратами. У випадку здійснення обох маршрутів швидкість реакції буде описуватись рівнянням:

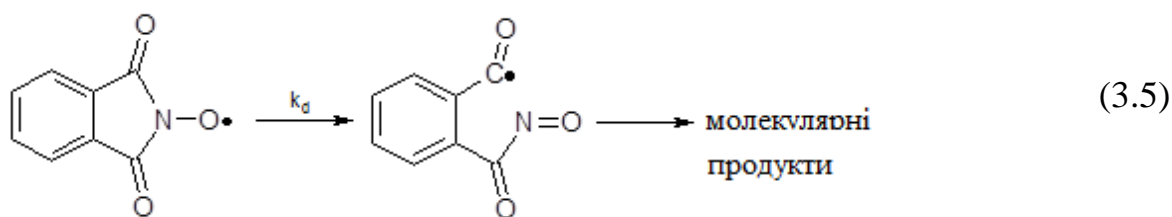
$$-\frac{d[\text{PINO}]}{dt} = k_1[\text{PINO}] + k_2[\text{PINO}]^2, \quad (3.3)$$

де k_1 і k_2 - константи швидкості, відповідно, першого і другого порядку.

УФ-дослідження розпаду PINO проводили при концентраціях радикала $\sim 10^{-4}$ моль/л. Можна очікувати, що при такій низькій концентрації *N*-оксильного радикала переважно буде відбуватись мономолекулярна реакція, що і підтверджується кінетичними дослідженнями. У наших умовах кінетична крива розходування PINO лінеаризується в координатах:

$$\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_o - A_\infty} = -k_d t, \quad (3.4)$$

де A – поглинання розчином PINO, k_d – константа швидкості розпаду радикала PINO.



Точка відліку в кінетичних вимірюваннях ($t=0$) відповідає максимальному поглинанню радикала. На рис. 3.8 та 3.9 представлено кінетичну криву розходування радикала при генерації PINO шляхом окиснення NHPI тетраацетатом свинцю в оцтовій кислоті при 25 °С (рис. 3.8) та напівлогарифмічну анаморфозу (рис. 3.9). Значення константи дорівнює $(1,30 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

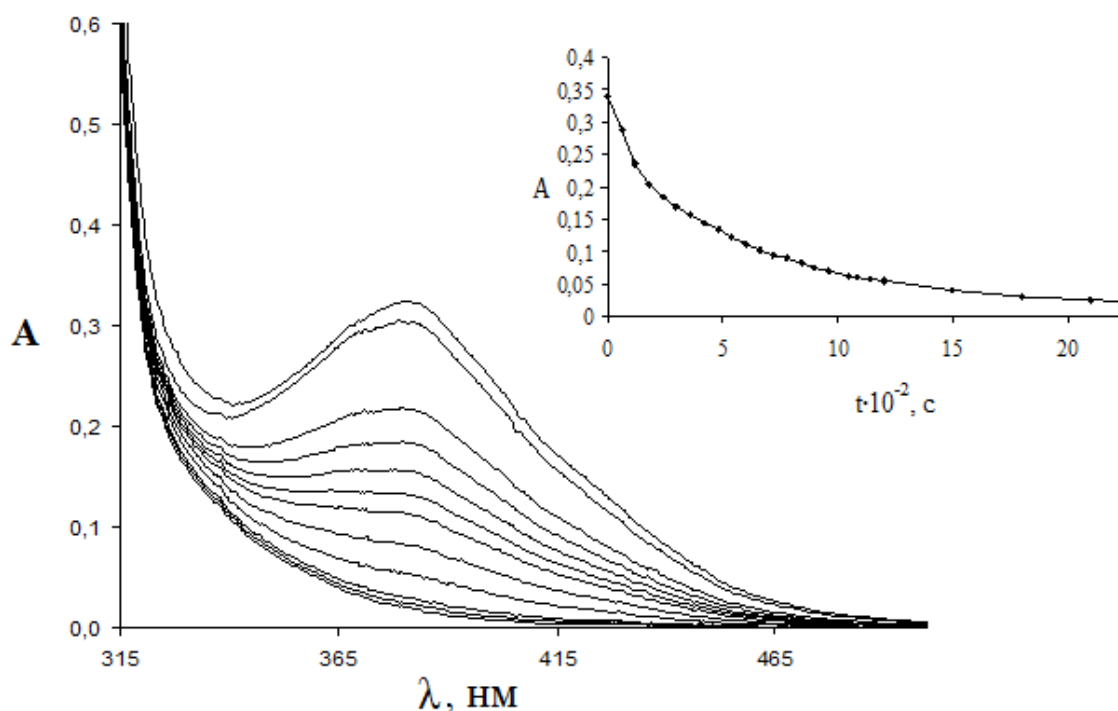


Рис. 3.8 – Зміна оптичної густини розчину PINO у часі в оцтовій кислоті. 25 °С; $\lambda = 382 \text{ нм}$ ($[\text{NHPI}]_0 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$; $[\text{Pb}(\text{OAc})_4]_0 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$).

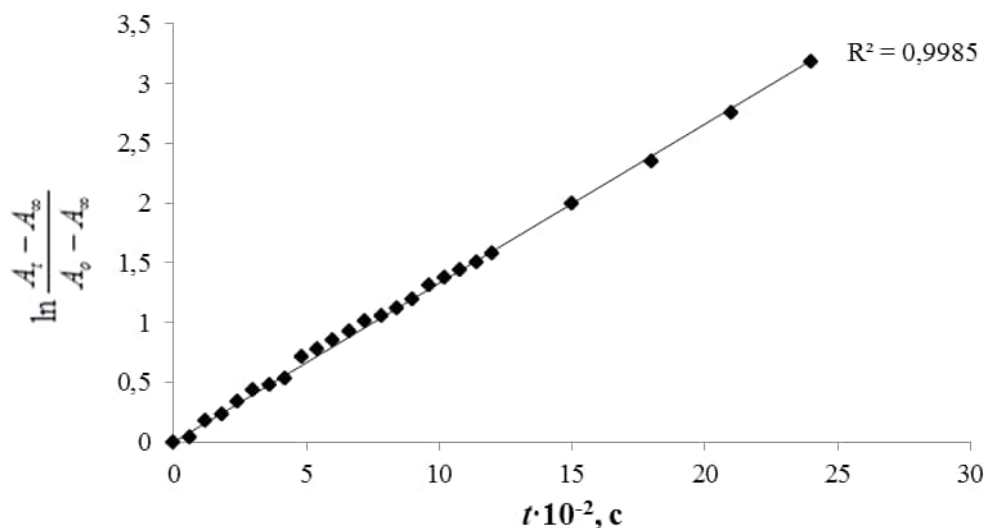


Рис. 3.9 – Залежність $\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$ від часу для реакції спонтанного розпаду

PINO в оцтовій кислоті при 25 °C; $\lambda = 382 \text{ нм}$.

Розрахована константа швидкості реакції 1-го порядку в ацетонітрилі дорівнює $(5,0 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (рис. 3.10).

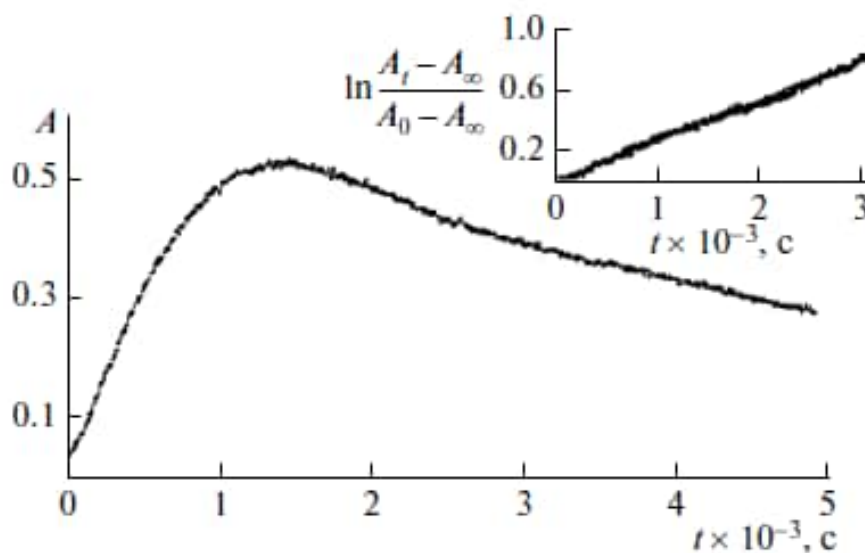


Рис. 3.10 – Зміна оптичної густини розчину PINO у часі в ацетонітрилі та напівлогарифмічна анаморфоза кінетичної кривої реакції розпаду радикала. 25 °C; $\lambda = 382 \text{ нм}$; $[\text{NHPI}]_0 = 3,5 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$; $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$.

З метою вивчення впливу розчинника на процес розпаду PINO були виміряні константи швидкості реакції розпаду радикала в різних середовищах.

У табл. 3.1 наведені значення отриманих констант, PINO генерували шляхом окиснення NHPI йодбензол діацетатом при 25 °C ($[NHPI]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[PhI(OAc)_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4}$ моль/л).

Таблиця 3.1 - Константи швидкості k_d реакції розпаду радикала PINO при 25 °C в різних розчинниках і їхні фізико-хімічні характеристики

Розчинник	$k_d \times 10^4, \text{с}^{-1}$	ϵ	DN	AN
Ацетонітрил	5 ± 2	37,5	14,1	18,9
Етилацетат	7 ± 2	6	17,1	9,3
Оцтова к-та	8 ± 2	6,2	15	52,9
Бензонітрил	20 ± 3	25,2	11,9	15,5
Нітрометан	38 ± 3	38,6	2,7	20,5
Хлорбензол/Ацетонітрил (2:1)	11 ± 2	2,6	2,3	-

Аналізуючи дані таблиці 3.1, можна простежити залежність величини константи швидкості від донорного числа (DN) розчинника, як показано на рис 3.11. У розчинниках з високим донорним числом – ацетонітрилі, етилацетаті, оцтовій кислоті, константи реакцій розпаду мають невисокі значення і змінюються в межах похибки від 5×10^{-4} до $8 \times 10^{-4} \text{с}^{-1}$. Але в нітрометані, який має низьке донорне число, швидкість розпаду різко зростає, що буде призводити до зменшення каталітичної активності каталізатора.

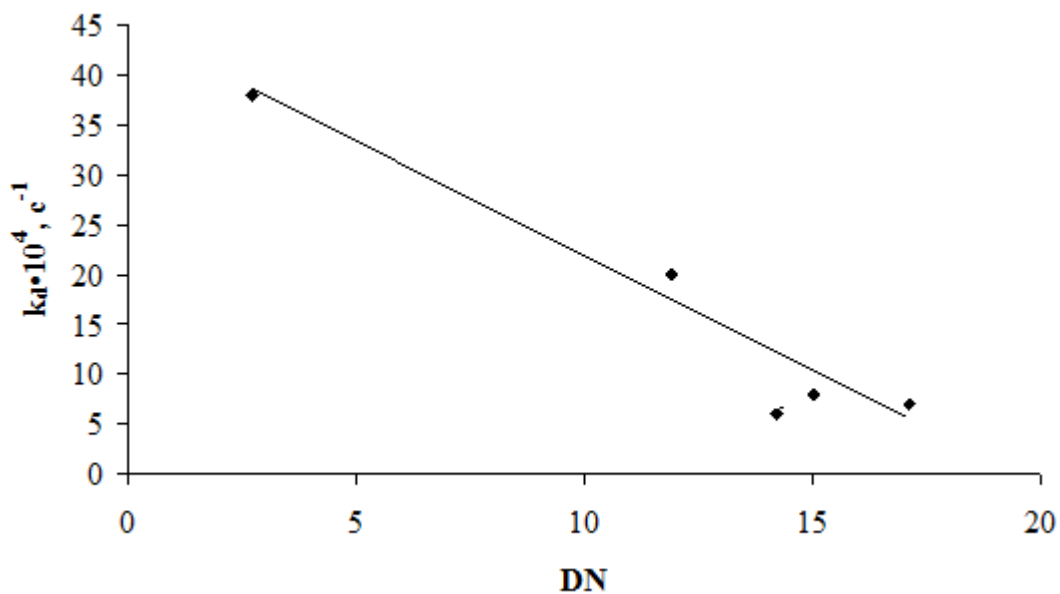


Рис. 3.11 – Залежність константи швидкості реакції спонтанного розпаду PINO від донорного числа розчинника.

Можна припустити утворення молекулярних комплексів (сольватів) між радикалом PINO і молекулою розчинника. Чим вище донорне число розчинника, тим більше сольватований радикал PINO, що перешкоджає його спонтанному розпаду.

РОЗДІЛ 4

ДІЯ *N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ В ПРОЦЕСАХ РАДИКАЛЬНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

4.1 Полімеризація вінільних мономерів у присутності *N*-гідроксифталіміду

Дослідження нітрокисільних радикалів у процесах радикальної полімеризації в останні роки сконцентровані в області контрольованої «псевдоживої» полімеризації. В основі механізму «псевдоживої» полімеризації лежить оборотна взаємодія радикалів росту зі стабільними нітрокисільними радикалами різної структури. Цей тип полімеризації в англійській літературі має назву Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) [354]. Стабільні нітрокисільні радикали типу TEMPO не можуть самостійно ініціювати полімеризацію та продовжувати полімерний ланцюг, але вони здатні взаємодіяти з макрорадикалом по типу оберненого інгібування.

З'ясування ролі NHPI та PINO в процесах радикальної полімеризації включає дослідження кінетики, продуктів полімеризації, а також вивчення окремих стадій процесу.

Об'єктами для дослідження були обрані вінільні мономери, полімери яких мають значний промисловий потенціал. Детально кінетику та механізм досліджено на прикладі метилметакрилату. Поліметилметакрилат (ПММА) дуже широко використовують у будівельній, автомобільній, авіаційній промисловості, при виробництві електронних пристроїв, у медичному секторі. Великий попит та посилення конкуренції на світовому ринку створює необхідність оптимізації процесів з метою отримання полімерів з певними фізико-хімічними властивостями полімеру, тому актуальним є пошук нових ініціаторів полімеризації, які впливають на перебіг процесу та властивості отриманого полімеру.

Методом дилатометрії було виміряно початкові швидкості полімеризації ММА в присутності ПБ, АІБН, NHPI і систем ПБ – NHPI, АІБН – NHPI в ацетонітрилі. У таблиці 4.1 представлено кінетичні криві.

Таблиця 4.1 – Швидкості радикальної полімеризації ММА в ацетонітрилі в присутності різних ініціюючих систем: $[MMA]_0 = 2,34$ моль/л, 66 °С.

$[NHPI]_0 \times 10^3$, моль/л	$[ПБ]_0 \times 10^3$, моль/л	$[АІБН]_0 \times 10^3$, моль/л	$W_{пол.} \times 10^5$, моль/(л×с)
5,0			$4,21 \pm 0,04$
	10,0		$8,1 \pm 0,1$
		5,0	$9,8 \pm 0,1$
5,0	10,0		$10,00 \pm 0,02$
5,0		5,0	$11,6 \pm 0,1$

Експеримент показав, що при додаванні NHPI разом з радикальними ініціаторами (АІБН, ПБ) до реакційної суміші спостерігається підвищення швидкості процесу. За відсутності радикальних ініціаторів NHPI здатний також викликати полімеризацію, але з меншою швидкістю, ніж АІБН та ПБ при однакових концентраціях.

В умовах стаціонарності швидкість радикально-ланцюгової полімеризації в присутності двох ініціаторів описується наступним рівнянням:

$$W_{пол\Sigma} = k_p / (2k_t)^{1/2} \cdot [M] \cdot (f_{In1}k_{d1} [In_1] + f_{In2}k_{d2} [In_2])^{1/2} \quad (4.1)$$

$$= k_p / (2k_t)^{1/2} \cdot [M] (W_{In1}^2 + W_{In2}^2)^{1/2},$$

де $W_{0\Sigma}$ – загальна швидкість полімеризації, W_{In} – швидкість ініціювання; k_d – константа швидкості реакції розпаду ініціатора; f – ефективність ініціювання; k_p

– константа швидкості реакції продовження ланцюгів; k_t – константа швидкості реакції обриву ланцюгів, $[M]$ – концентрація мономеру.

Експериментальні швидкості полімеризації при ініціюванні окремими ініціаторами та їхньою сумішшю відповідають рівнянню (4.1). Спостерігається адитивність сумарної швидкості полімеризації, що є характерним при ініціюванні, а не каталітичній дії. Якщо підставити в рівняння (4.1) значення швидкості полімеризації ММА в присутності тільки АІБН ($9,8 \times 10^{-5}$ моль/(л×с)) або NHPI ($4,21 \times 10^{-5}$ моль/(л×с)), то розраховане значення швидкості полімеризації при сумарній дії ініціаторів повинно дорівнювати $10,7 \times 10^{-5}$ моль/(л×с), а експериментально було отримано $W_{0\Sigma} = 11,6 \times 10^{-5}$ моль/(л×с). Аналогічні результати спостерігаються для суміші ПБ з *N*-гідроксифталімідом. Таким чином, можна зробити припущення, що NHPI в реакціях полімеризації проявляє типові властивості ініціатора, а не каталізатора. Головне питання, яке виникає при дослідженні полімеризації ММА, ініційованої NHPI, за яким механізмом відбувається ініціювання.

З метою з'ясування механізму стадії ініціювання *N*-гідроксифталімідом детально вивчено кінетику полімеризації ММА в його присутності. Для розрахунку енергії активації полімеризації, ініційованої NHPI, вимірювали швидкість полімеризації ММА при різних температурах. Одержані залежності конверсії мономеру від часу наведені на рис. 4.1.

Енергія активації полімеризації при ініціюванні NHPI становить (52 ± 4) кДж/моль. Були також виміряні швидкості полімеризації ММА, ініційованої АІБНом при різних температурах, і розраховано енергію активації, яка дорівнює (84 ± 4) кДж/моль. Відбувається зниження енергії активації полімеризації ММА в присутності *N*-гідроксифталіміду на 32 кДж/моль. Залежності швидкостей полімеризації від температури в координатах рівняння Арреніуса при ініціюванні як АІБНом, так і NHPI, представлено на рис. 4.2. З рисунка чітко видно, що при температурах 60–75 °С швидкості полімеризації ММА в присутності АІБНу значно вище, ніж в присутності NHPI, але вже при

50 °С швидкості полімеризації за значеннями стають рівними. Це означає, що ці два ініціатори мають різні робочі температурні інтервали – NHPI може використовуватися як ефективний низькотемпературний ініціатор, що є важливим для радикальної полімеризації.

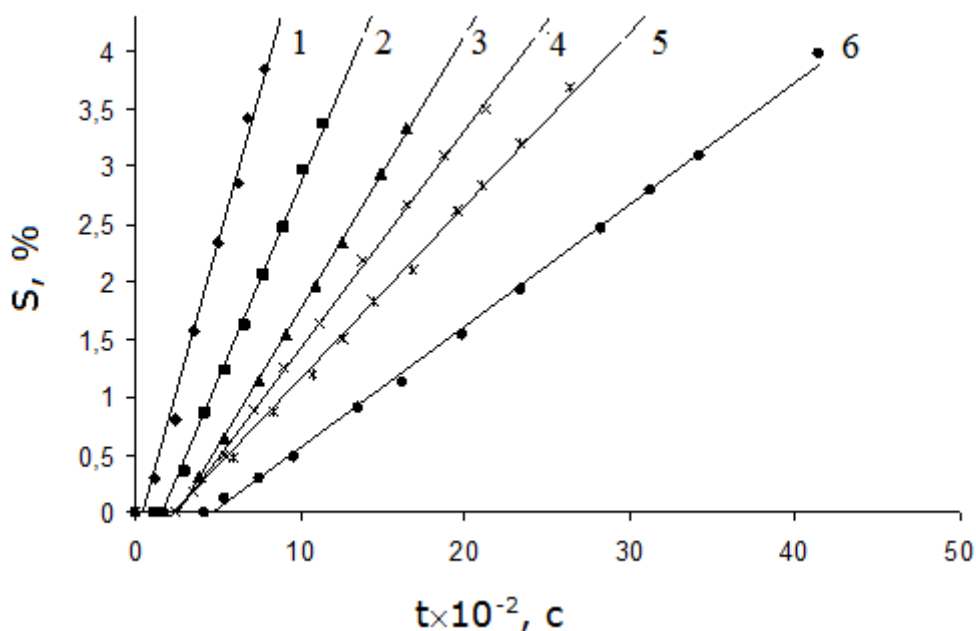


Рис. 4.1 – Конверсія MMA від часу при різних температурах. Розчинник – ацетонітрил, $[MMA]_0 = 2,34$ моль/л, $[NHPI]_0 = 0,005$ моль/л. t , °С: 1) 75; 2) 68; 3) 64; 4) 60; 5) 53; 6) 48,3.

Виміряна енергія активації полімеризації при ініціюванні NHPI складає (52 ± 4) кДж/моль. Це бруто величина, яку можна представити у вигляді:

$$E_{\text{акт}\Sigma} = 1/2 E_{\text{ін.}} + E_p - 1/2 E_o, \quad (4.2)$$

де $E_{\text{ін.}}$ – енергія активації стадії ініціювання, у випадку АІБНа – це енергія активації розпаду ініціатора; E_p – енергія активації стадії продовження ланцюгів; E_o – енергія активації реакції обриву.

$$E_{\text{акт. АІБН}} - E_{\text{акт. NHPI}} = 1/2 (E_{\text{ін. АІБН}} - E_{\text{ін. NHPI}}), \quad (4.3)$$

$$E_{\text{ін. NHPI}} = 125 - 2(84 - 54) = 64 \text{ кДж/моль}. \quad (4.4)$$

Енергія активації реакції мономолекулярного розпаду АІБНу дорівнює 125 кДж/моль [355], а розрахована енергія активації стадії ініціювання *N*-гідроксифталімідом – 64 кДж/моль. Такі величини є характерними для бімолекулярної реакції.

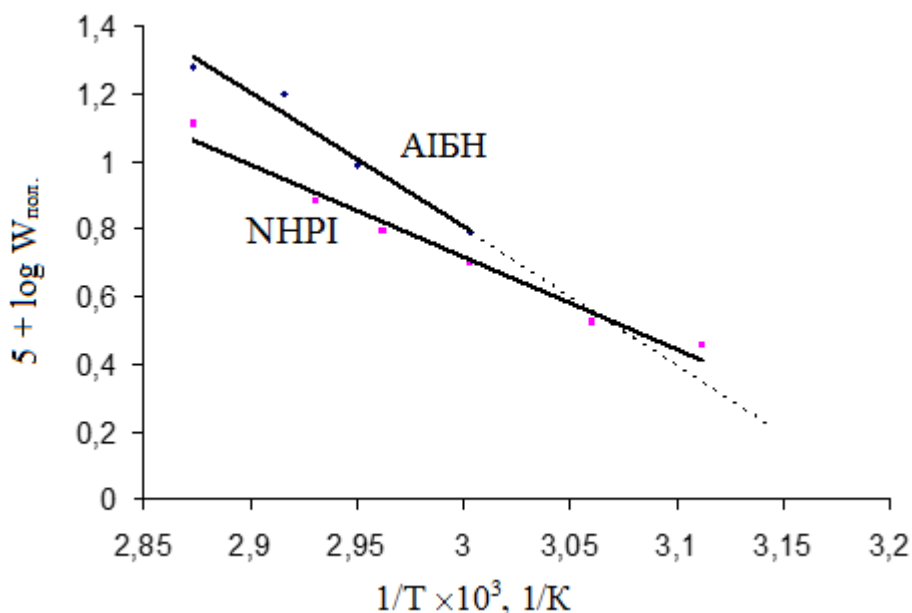


Рис. 4.2 – Залежність швидкості полімеризації ММА від температури в координатах рівняння Арреніуса. $[MMA] = 2,24$ моль/л; $[NHPI] = 0,005$ моль/л; $[AIBN] = 0,005$ моль/л; розчинник – ацетонітрил.

Для подальшого з'ясування механізму ініціювання полімеризації в присутності NHPI було детально вивчено кінетику процесу полімеризації ММА в присутності NHPI – отримано залежності швидкості полімеризації від концентрації NHPI (рис. 4.3) і мономеру (рис.4.4).

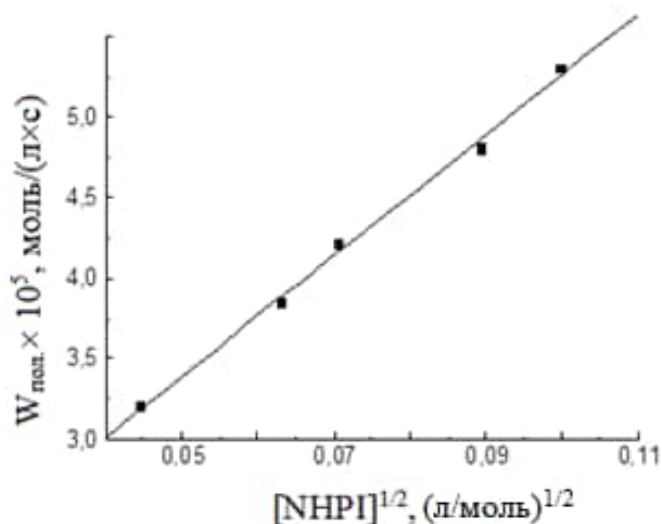


Рисунок 4.3 – Залежність швидкості полімеризації ММА від концентрації ініціатору. $[\text{MMA}]_0 = 2,34$ моль/л; $[\text{NHPI}]_0$, моль/л: 1 – 2×10^{-3} ; 2 – 4×10^{-3} ; 3 – 5×10^{-3} ; 4 – 8×10^{-3} ; 5 – 10×10^{-3} ; розчинник – ацетонітрил; 66 °С.

Швидкість полімеризації при постійній концентрації мономеру пропорційна кореню квадратному концентрації ініціатора, тобто виконується перший порядок по NHPI в стадії ініціювання, і обрив ланцюгів здійснюється в результаті рекомбінації поліметилметакрилатних ланцюгів.

Для визначення порядку реакції за мономером вимірювались швидкості полімеризації ММА залежно від концентрації мономеру при постійній концентрації ініціатора. Отриману залежність представлено на рисунку 4.4, звідки видно, що швидкість полімеризації лінійно залежить від концентрації ММА в ступені 3/2. Причиною такої залежності може бути вплив комплексоутворення між ініціатором та мономером на швидкість полімеризації.

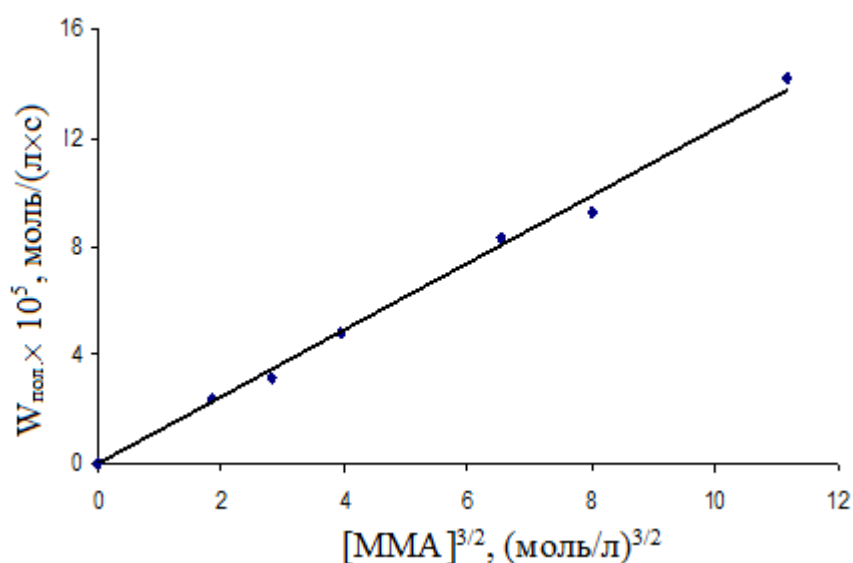


Рис. 4.4 – Залежність швидкості полімеризації ММА від концентрації мономеру. 66 °С; [NHPI]₀ = 0,005 моль/л.

Одержані експериментальні кінетичні залежності можна пояснити наступною схемою полімеризації:



де r_i^\bullet - радикали, що утворюються в стадії ініціювання, P_n^\bullet і P_{n+1}^\bullet - макрорадикали полімеру.

А загальне рівняння швидкості полімеризації метилметакрилату, яке відповідає рівнянням (4.5)–(4.8), виглядає наступним чином:

$$W_{\text{пол}} = k_p \cdot k_i^{0.5} (2k_t)^{-0.5} \cdot [M]^{1.5} \cdot [\text{In}]^{0.5}. \quad (4.9)$$

Було також досліджено ініціюючу здатність NHPI при полімеризації стиролу і акрилонітрилу та показано, що кінетичні закономірності щодо MMA виконуються і для цих мономерів. Рівняння (4.5)–(4.9) є загальними для полімеризації вінільних мономерів у присутності NHPI.

На рис. 4.5 представлено кінетичні криві процесу полімеризації стиролу, ініційованого NHPI і АІБНом.

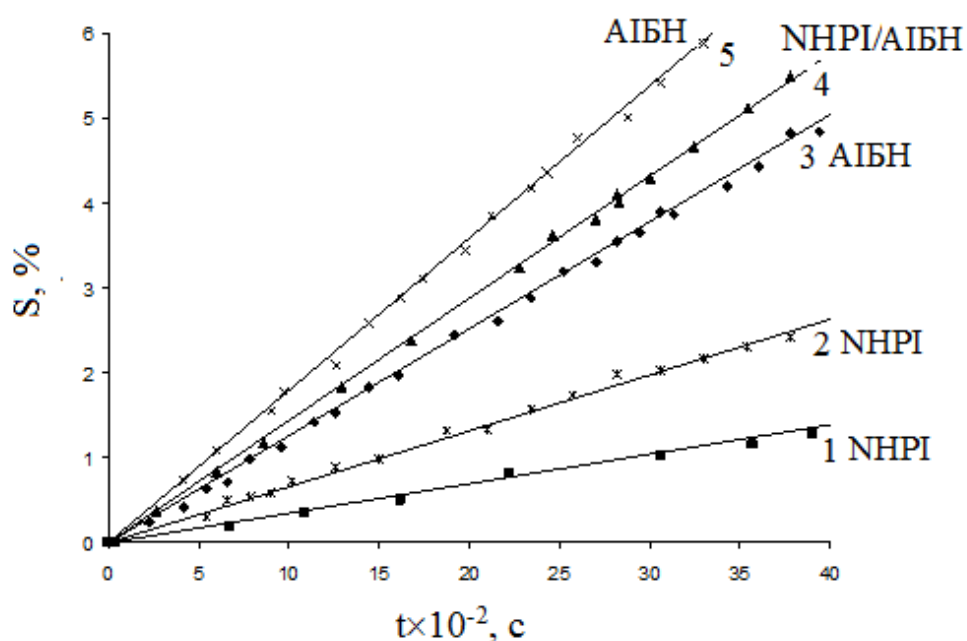


Рис. 4.5 – Конверсія стиролу в реакціях полімеризації, ініційованих NHPI і АІБНом. $[Ст]_0 = 2,4$ моль/л; 1, 3, 4 – в ацетонітрилі; 2, 5 – в етилацетаті; $T = 66$ °C; $[NHPI]_0 = 2,0 \times 10^{-2}$ моль/л; $[АІБН]_0 = 2,0 \times 10^{-2}$ моль/л.

Швидкість полімеризації стиролу в присутності NHPI в декілька разів нижча, ніж швидкість полімеризації MMA в таких же умовах, але зміна розчинника з ацетонітрилу на полярний складний ефір збільшує швидкість полімеризації.

Вінільні мономери при температурах нижче 100 °C здатні утворювати комплекси з органічними сполуками за рахунок водневих зв'язків або за участю

π -зв'язку. Наведені вище кінетичні дані свідчать про те, що в стадії ініціювання процесів полімеризації вінільних сполук бере участь NHPI.

Таблиця 4.2 – Швидкості радикальної полімеризації стиролу в ацетонітрилі і етилацетаті в присутності різних ініціюючих систем. $[St]_0 = 2,4$ моль/л, $[ACN]_0 = 2,27$ моль/л, $66\text{ }^\circ\text{C}$.

$[NHPI] \times 10^2$, моль/л	$[AIBN] \times 10^2$, моль/л	Розчинник	$W \times 10^6$, моль/(л \times с)
2,0		Ацетонітрил	7,9
2,0	2,0	Ацетонітрил	33,3
	2,0	Ацетонітрил	27,7
2,0		Етилацетат	13,9
	2,0	Етилацетат	34,3
		Ацетонітрил	0

Можна припустити, що на першій стадії між молекулами NHPI і мономеру утворюється комплекс, розпад якого в подальшому приводить до утворення радикалів. Наступні факти підтверджують це:

1) Низьке значення енергії активації стадії ініціювання процесу полімеризації MMA за участю NHPI (62 кДж/моль), що свідчить про бімолекулярний механізм ініціювання.

2) Експериментальна залежність швидкості полімеризації від концентрації MMA: при високих концентраціях мономеру спостерігається вихід залежності на «плато», що є характерним при утворенні комплексу за участю мономеру.

3) Особливості впливу природи розчинника на швидкість процесу та вихід полімеру. Етилацетат позитивно впливає на процес полімеризації, оскільки може утворювати комплекси за рахунок водневих зв'язків з молекулою

мономеру. Комплекси розпадаються на радикали, які далі беруть участь у зародженні ланцюгів.

4) У випадку полімеризації стиролу спостерігається значне зниження швидкості полімеризації. Це можна пояснити тим, що стирол утворює комплекси з ННРІ за рахунок ароматичного кільця, такі комплекси є більш слабкими, тобто їхня концентрація невисока, і це призводить до значного зниження швидкості ініціювання і, як наслідок, загальної швидкості окиснення.

Усі ці експериментальні факти свідчать на користь комплексоутворення в системі, але це непрямі докази. Наступним етапом дослідження стало вивчення прямої взаємодії ННРІ та мономеру за допомогою ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії – зміна хімічних зсувів ядер атомів мономеру у разі комплексоутворення може дати цінну інформацію щодо центрів комплексоутворення та стабільності комплексів. Як правило, сигнали протонів, що беруть участь в утворенні водневих зв'язків зміщуються в слабке поле.

Через дуже низьку розчинність ННРІ в неполярних розчинниках, його важко використовувати в ЯМР-дослідженнях. Щоб вирішити проблему розчинності, був синтезований більш розчинний аналог *N*-гідроксифталіміду з чотирма фенільними замісниками в бензольному кільці – *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталімід (ННТРРІ). Попередні досліди показали, що ННТРРІ є також ефективним ініціатором полімеризації ММА, він добре розчиняється в CDCl_3 , тому його використали для ЯМР-досліджень взаємодій ініціатора та мономеру.

Молекула ММА має три функціональні групи $-\text{C}=\text{C}-$, $\text{C}=\text{O}$ і $\text{O}-\text{CH}_3$, тобто може утворювати, як π -, так і H -комплекси. На рис. 4.6 представлені ^1H ЯМР-спектри розчинів ММА і суміші ММА та ННТРРІ. В ПМР-спектрах розчинів ММА спостерігаються зсуви сигналів протонів вінільної, α -метил- і метоксигруп, тобто взаємодія між ННТРРІ і молекулою ММА відбувається за реакційними центрами $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)-$ та $\text{O}-\text{CH}_3$. Взаємодію ННТРРІ з групою $\text{C}=\text{O}$ доведено за допомогою спектрів ^{13}C (див. табл. 4.3).

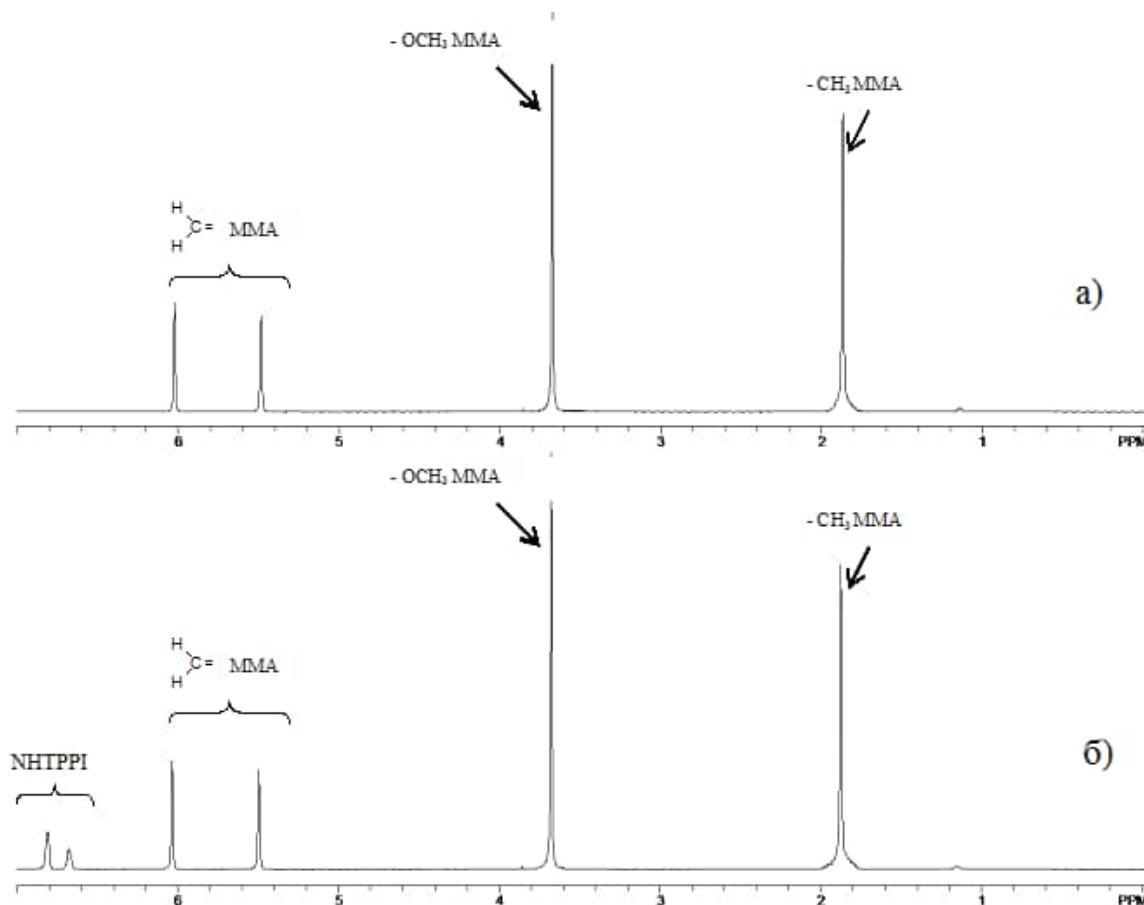


Рис. 4.6 – ^1H ЯМР спектри MMA (а) і суміші MMA і ННТРРІ (б) в CDCl_3 .
 $[\text{MMA}] = 0,94$ моль/л, $[\text{ННТРРІ}] = 0,1$ моль/л.

Таблиця 4.3 – Зміна хімічних зсувів ядер ($\Delta\delta$, ppm) ^1H та ^{13}C MMA при додаванні ННТРРІ. $[\text{MMA}]_0 = 0,94$ моль/л; $[\text{ННТРРІ}]_0 = 0,1$ моль/л; розчинник CDCl_3 , стандарт – тетраметилсилан

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

Із представлених даних видно, що при додаванні ННТРРІ до розчину ММА спостерігається зсув у слабке поле сигналів протонів та ядер ^{13}C , що беруть безпосередню участь в утворенні водневих зв'язків між реагентами. Найбільша зміна хімічних зсувів спостерігається для ядер ^{13}C карбонільної групи в молекулі ММА ($\Delta\delta = + 0,243$ ppm).

Вірогідним центром комплексоутворення в молекулі ННРІ може бути гідроксильна група. Для перевірки цього припущення використали наступні результати. Був синтезований NMPI – метиловий ефір ННРІ – і виміряно швидкість полімеризації ММА в присутності ННРІ ($W_{\text{пол}} = 4,21 \times 10^{-5}$ моль/(л×с)) і, для порівняння, в присутності NMPI.

Таблиця 4.4 – Швидкості полімеризації мономерів у присутності ННРІ та NMPI в розчині ацетонітрилу. Умови полімеризації ММА: $[\text{ММА}]_0 = 2,23$ моль/л; $[\text{ініціатор}]_0 = 0,05$ моль/л; $66\text{ }^\circ\text{C}$. Умови полімеризації стиролу: $[\text{Ст}]_0 = 2,4$ моль/л; $[\text{ННРІ}]_0 = 0,02$ моль/л; $66\text{ }^\circ\text{C}$.

Мономер	Ініціатор	$W_{\text{пол.}} \times 10^5$, моль/(л×с)
Метилметакрилат		$4,21 \pm 0,04$
Метилметакрилат		$< 0,03$
Стирол		$0,79 \pm 0,01$

Як видно з даних табл. 4.4, полімеризація ММА в присутності NMPI практично зупиняється: ННТРРІ ініціатор, у якого гідроксильна група заміщена

на метоксигрупу, не здатний ініціювати полімерні ланцюги. Полімеризація стиролу, який може утворювати тільки π -комплекс, перебігає в присутності NHPI з дуже малою швидкістю ($W_{\text{пол}} = 0,79 \times 10^{-5}$ моль/(л \times с)), що свідчить про слабкі взаємодії за подвійним зв'язком.

Таким чином, експериментальні дані показують, що між NHPI (протонодонор) і мономером (протоноакцептор) утворюються комплекси за участю активних центрів NHPI і молекули мономеру (кисні карбонільної і естерної груп, π -зв'язок). На рис. 4.6 представлено схему формування комплексу з утворенням зв'язку між воднем гідроксильної групи молекули NHPI і киснем карбонільної групи метилметакрилату (структура 1). Розпад комплексів з утворенням активних радикалів ініціатора 3 і мономеру 4, здатних ініціювати полімеризацію, відбувається через біполярну структуру 2, яка приводить до зниження енергії активації.

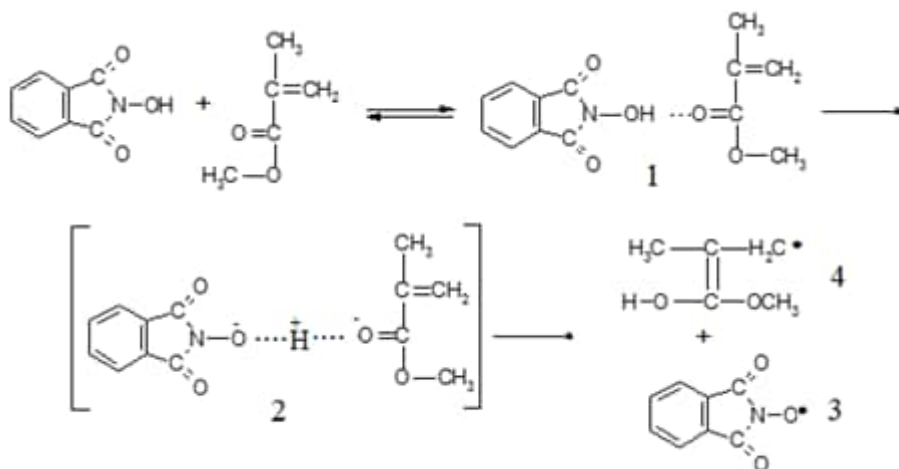


Рис. 4.6 – Шлях утворення радикалів при взаємодії MMA та NHPI.

На основі одержаних експериментальних даних, загальна схема процесу полімеризації вінілових мономерів у присутності NHPI може бути описана рівняннями (4.10)– (4.14):





Полімер, що утворюється при використанні ННПІ в якості ініціатора, є телехелічним з α або ω -кінцевими функціональними групами PINO [356], які були ідентифіковані за допомогою ^1H ЯМР-спектроскопії, як показано на рис. 4.7. У даному випадку використовували 3,4,5,6-тетрафеніл-*N*-гідроксифталімід (ННТРПІ). (^1H ЯМР-спектр ННТРПІ (CDCl_3) $\delta = 7.21\text{-}7.18$ (m, 6H), 7.11-7.08 (m, 4H), 6.90-6.88 (m, 6H), 6.74-6.71 (m, 4H).

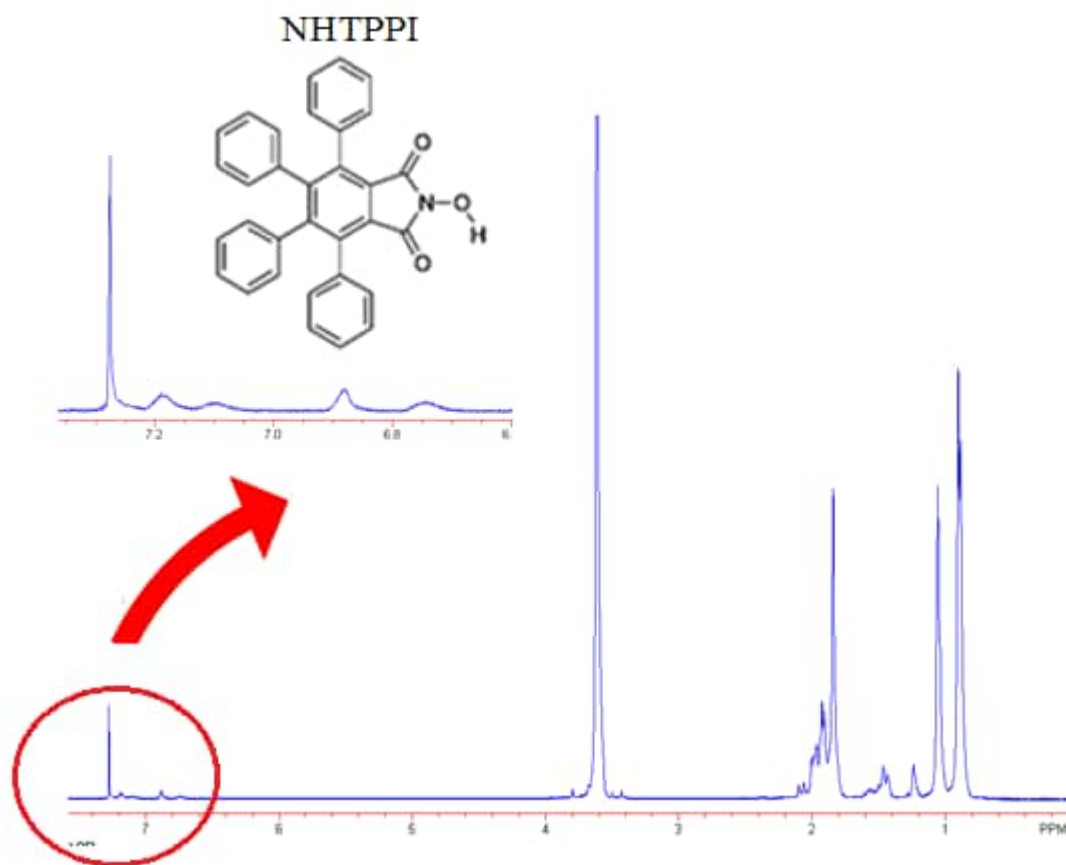


Рис. 4.7 – ^1H ЯМР-спектр ПММА, одержаного при ініціюванні ННТРПІ.

При дії гідразину кінцеві групи PINO трансформуються у високореакційні $-\text{ONH}_2$ групи [357].

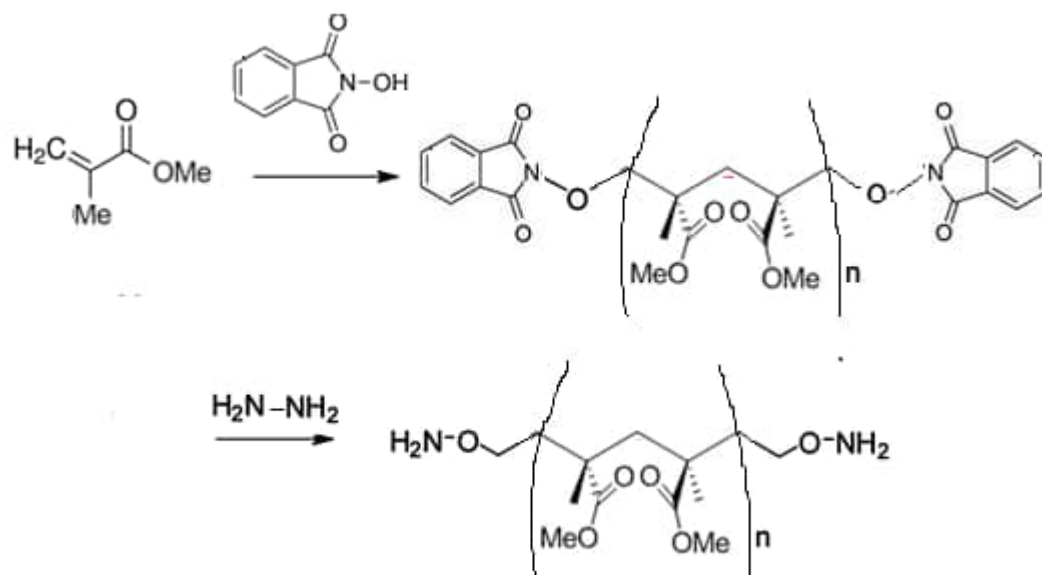
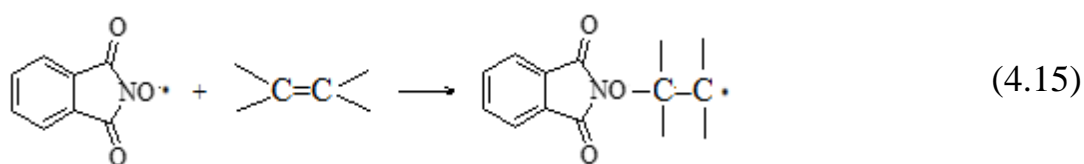


Рис. 4.8 – Схема утворення телехелічного поліметилметакрилату.

Таким чином, NHPI ефективно ініціює радикально-ланцюгову полімеризацію вінільних мономерів по бімолекулярній реакції з мономером. Низьке значення енергії активації стадії ініціювання дозволяє припустити її перспективність при проведенні реакцій радикальної полімеризації з утворенням телехелічних полімерів (рис. 4.8) при температурах більш низьких, ніж ті, де використовуються класичні ініціатори.

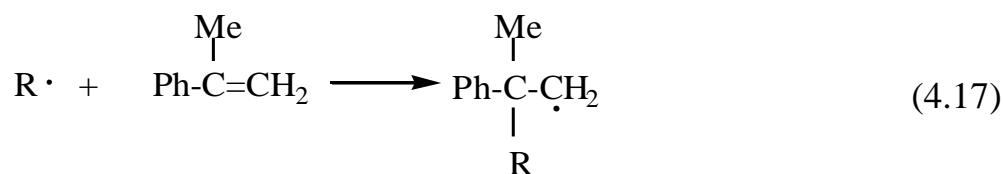
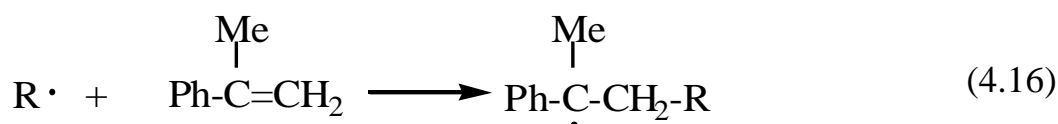
4.2 Реакції приєднання фталімід-*N*-оксильного радикала до подвійного зв'язку вінільних мономерів

У розділі 4.1 було показано, що NHPI ініціює полімеризацію вінільних мономерів шляхом приєднання радикала PINO, що утворюється *in situ*, до подвійного зв'язку ненасиченої сполуки:



Дослідження цієї реакції необхідне для з'ясування механізму полімеризації вінільних мономерів у присутності NHPI та оптимізації умов полімеризаційного процесу.

Відомо [88–100], що в реакціях радикального приєднання на швидкість реакції та регіоселективність впливають ентальпійний, полярний та стеричний фактори. Домінуючу роль того чи іншого чинника визначають будова радикала та алкену. У даному дослідженні вивчались вінільні олефіни, у яких просторові ефекти не можуть грати вирішальну роль [100], тому переважна орієнтація приєднання вільного радикала до монозаміщених або 1,1-дизаміщених алкенів є незаміщений кінець подвійного зв'язку [100] за винятком деяких реакцій, як, наприклад, приєднання трет-бутоксирадикала до дифторетилену [85]. Такий «неправильний шлях» реакції у даному випадку пояснюється наявністю високополярних замісників у молекулі алкену. Для з'ясування напряму приєднання радикала PINO до π -зв'язку вінільних сполук було проведено квантово-хімічні розрахунки з використанням програми GAMESS-US 2010 R1 методом функціонала густини B3LYP і базису 6-311 + G (D, P) на прикладі реакції приєднання PINO до хвоста (реакція (4.16)) та голови (реакція (4.17)) α -метилстиролу в ацетонітрилі. Проведені розрахунки показують, що ентальпії реакцій приєднання PINO до α -метилстиролу в реакціях (4.16) і (4.17) дорівнюють -190,4 і -94,6 кДж/моль, відповідно, тобто можна зробити висновок, що атакується кінцева CH_2 група.



Методику вивчення кінетики реакції за допомогою УФ-видимої спектроскопії описано в експериментальній частині. За витратою радикала спостерігали по зміні інтенсивності смуги поглинання радикала при 382 нм. Залежність поглинання A від часу t описується рівнянням (2.13):

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

де A – поглинання розчину, k_d – константа швидкості розпаду PINO, k_{add} (PINO + >C=C<, л/(моль×с)) – константа швидкості приєднання PINO до молекули субстрату.

На рисунках 4.9-4.12 приведені залежності $\ln (A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$ від часу при різних концентраціях мономерів, які брали в надлишку по відношенню до радикала.

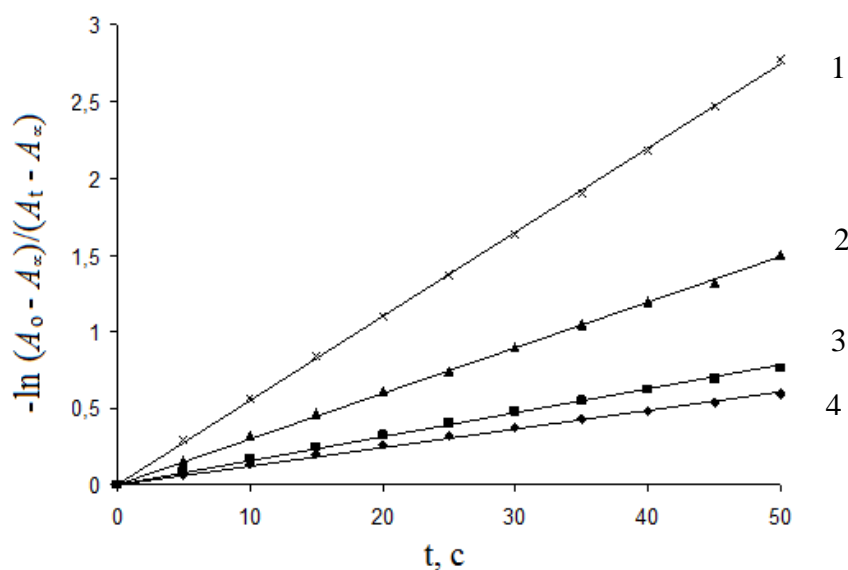


Рисунок 4.9 – Залежність $\ln (A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$ від часу для реакцій приєднання PINO до MMA при різних концентраціях метилметакрилату в оцтовій кислоті при 25 °C: $[MMA]_0 \times 10^3$, моль/л: 1) 4,6; 2) 2,3; 3) 1,2; 4) 0,7.

Наявність електроноакцепторних замісників в молекулі мономеру призводить до різкого зменшення швидкості реакції, як це видно на прикладі акрилонітрилу (рис. 4.10).

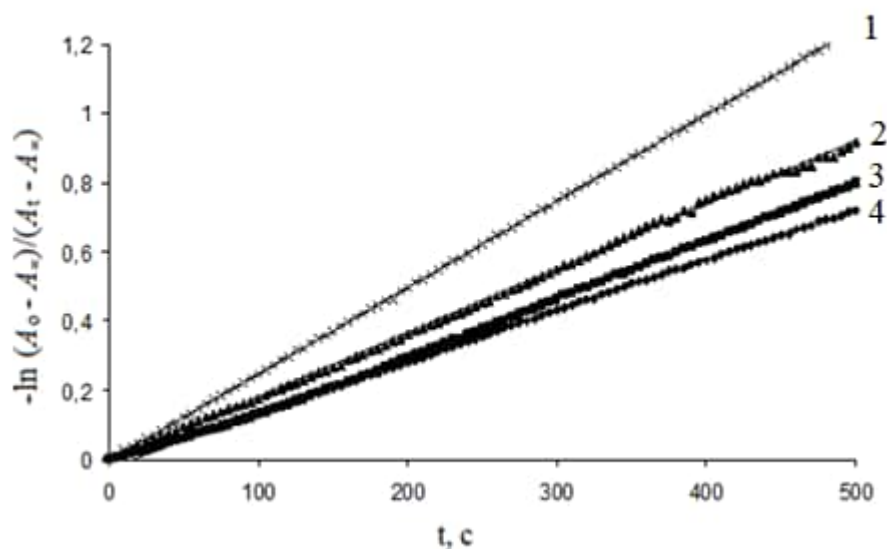


Рис. 4.10 – Залежність $\ln(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$ від часу для реакцій приєднання PINO до акрилонітрилу при різних концентраціях мономеру в оцтовій кислоті при 25 °С: $[AcN]_0 \times 10^3$, моль/л: 1) 15,2; 2) 7,6; 3) 2,5; 4) 1,2.

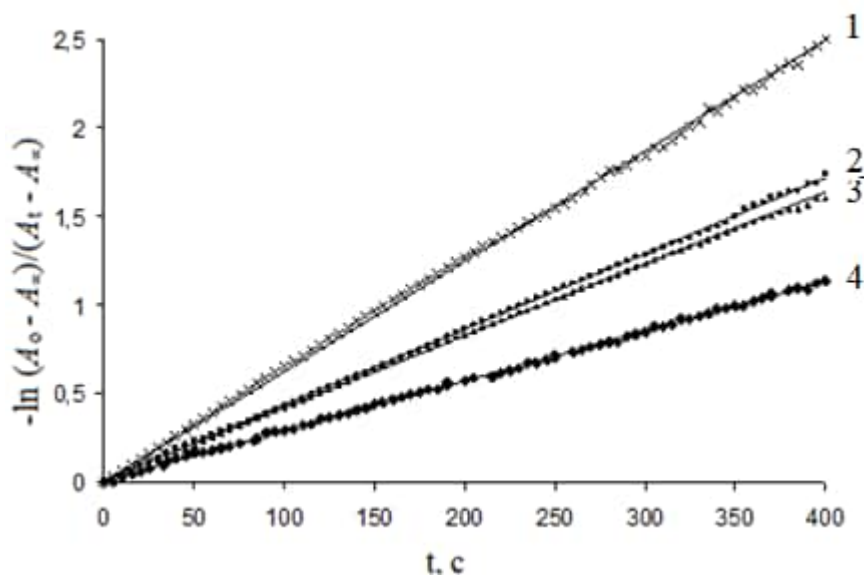


Рис. 4.11 – Залежність $\ln(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$ від часу для реакцій приєднання PINO до метилакрилату при різних концентраціях мономеру в оцтовій кислоті при 25 °С: $[MA]_0 \times 10^3$, моль/л: 1) 14,1; 2) 12,3; 3) 9,5; 4) 6,9.

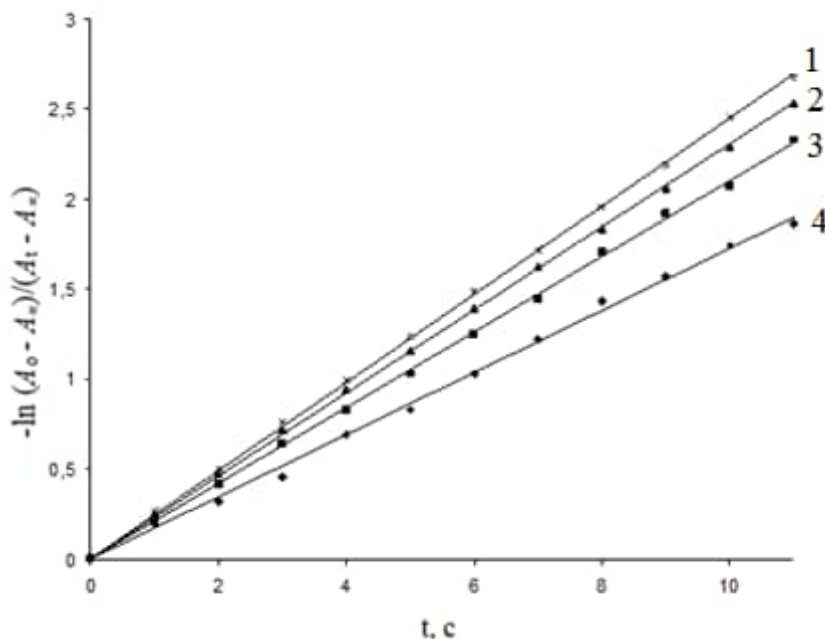


Рис. 4.12 – Залежність $\ln(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)$ від часу для реакцій приєднання PINO до стиролу при різних концентраціях мономеру в оцтовій кислоті при 25 °С: $[C_t]_0 \times 10^3$, моль/л: 1) 1,0; 2) 0,9; 3) 0,8; 4) 0,6.

За допомогою рівняння (2.13) визначали спостережувану константу швидкості k_{obs} ($k_d + 2k_{add}[M]$, s^{-1}). Коефіцієнт 2 перед k_{add} враховує витрату другого радикала PINO в результаті швидкої рекомбінації PINO ($>10^7$, л/(моль×с)) з алкільними радикалами мономеру з утворенням аддукту PINO-M.

На рисунку 4.13 спостережувана константа швидкості k_{obs} представлена як функція концентрації мономеру, який брали в надлишку. Відрізок, що відсікається на осі ординат ($0,0013 \pm 0,0002$), дорівнює по величині константі швидкості розпаду PINO, яку отримали експериментально ($1,3 \times 10^{-3} s^{-1}$).

З представлених на рис. 4.13 залежностей розраховані константи швидкості приєднання радикала PINO до субстратів (k_{add} , л/(моль×с)), які наведені в таблиці 4.5.

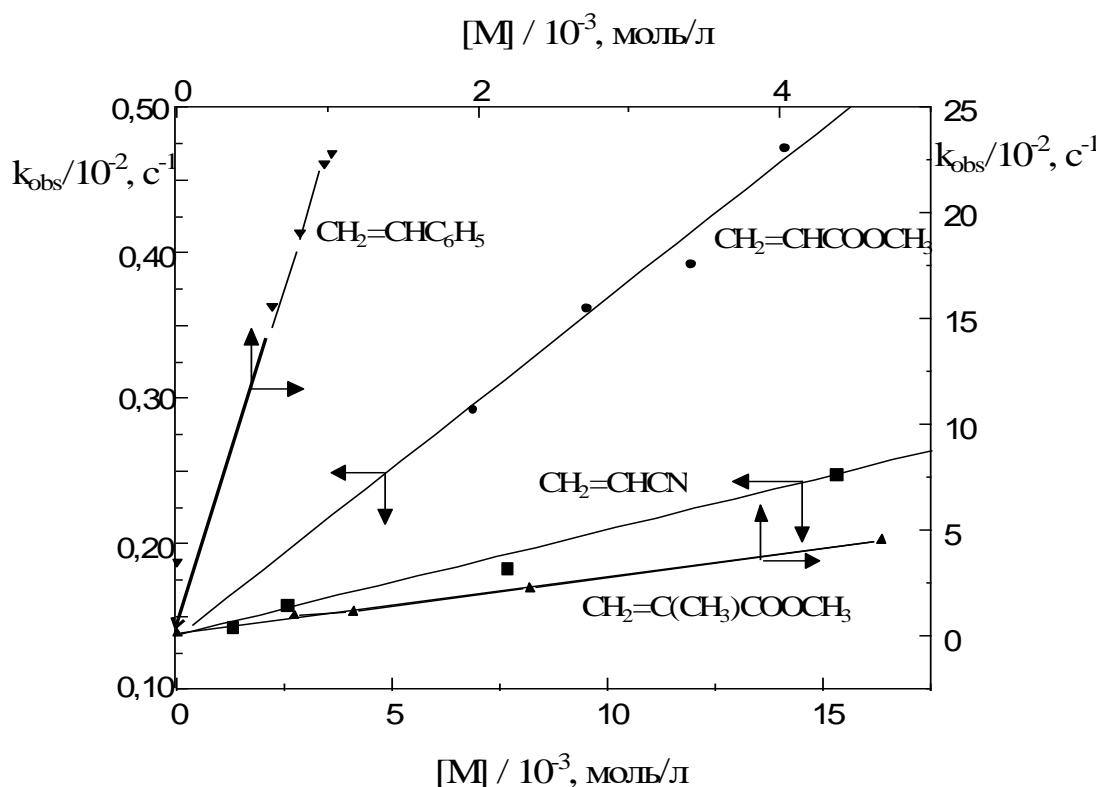


Рис. 4.13 – Залежність спостережуваної константи швидкості витрачання радикала PINO при 25 °С від концентрації вінільних мономерів.

Таблиця 4.5 – Константи швидкості приєднання PINO до π -зв'язків вінільних сполук та потенціали іонізації мономерів [358, 359]

Мономер	$k_{\text{add}}^{1)}$, л/(моль×с)	IP , eV
α -Метилстирол	$>> 120^{1)}$	8,5
Стирол	$(115 \pm 1)^{1)}$	8,5
Метилметакрилат	$(4,6 \pm 0,1)^{1)}$	9,7
Акриламід	$(0,39 \pm 0,01)^{2)}$	10,0
Метилакрилат	$(0,114 \pm 0,006)^{1)}$	10,7
Акрилова кислота	$(0,10 \pm 0,01)^{2)}$	10,6
Акрилонітрил	$(0,035 \pm 0,009)^{1)}$	10,9

¹⁾ PINO генерували при додаванні $1,5 \times 10^{-4}$ моль/л $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ до $1,5 \times 10^{-3}$ моль/л NHPI в оцтовій кислоті;

²⁾ PINO генерували при додаванні 5×10^{-4} моль/л $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ до $1,5 \times 10^{-3}$ моль/л NHPI в ацетонітрилі.

Дані таблиці показують, що зміна константи швидкості приєднання радикала PINO до вінільної сполуки антибатна потенціалу іонізації мономерів, тобто в реакції приєднання радикала до π -зв'язку важливу роль відіграють донорно-акцепторні взаємодії між реагентами, про що свідчить задовільна кореляція залежності, представлена на рис. 4.14.

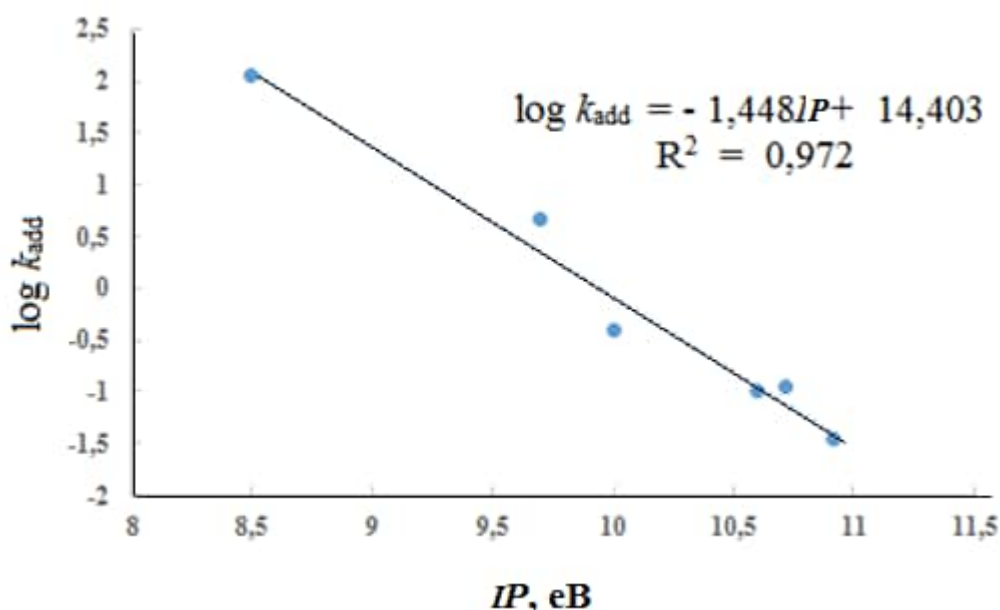
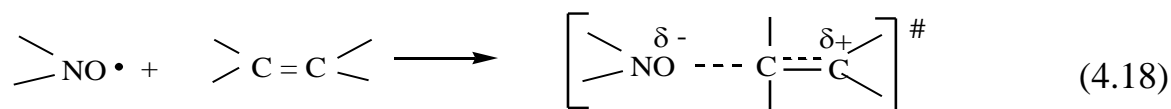


Рис. 4.14 – Залежність констант швидкості приєднання радикала PINO до подвійного зв'язку вінільних мономерів від потенціалу іонізації алкенів.

Мономери, що містять донорні замісники, набагато швидше реагують з PINO, ніж мономери з акцепторними замісниками. Цей факт свідчить про електрофільний характер PINO в реакціях приєднання до подвійного зв'язку вінільних сполук. При переході від α -метилстиролу до акрилонітрилу значення k_{add} дуже різко знижується. Реакційна здатність мономерів в елементарній стадії приєднання радикала PINO зменшується в ряді: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 > \text{CH}_2=\text{CHCONH}_2 > \text{CH}_2=\text{CHCOOH} > \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3 > \text{CH}_2=\text{CHCN}$. Такі експериментальні результати свідчать про те, що реакції приєднання PINO до подвійного зв'язку перебігають через полярний перехідний стан зі стабілізацією часткових зарядів:



Свого часу С. Інгольд [360] ввів терміни «електрофільність» і «нуклеофільність» для класифікації електронодефіцитних та електрононадлишкових молекул та йонів. На відміну від нейтральних молекул та йонів, електрофільний і нуклеофільний характер радикалів не може бути визначений на основі їхніх структур. «Фільність» радикалів – це кінетична характеристика, яка визначається специфікою взаємодії пари радикал – молекула, тобто нуклеофільність або електрофільність радикала не є абсолютною, притаманною йому властивістю, як, наприклад, для йонів, а є функцією електронної структури системи радикал – субстрат і принципово має відносний характер [361, 362]. Активний радикал одночасно може мати нуклео- та електрофільні властивості і, в залежності від природи реагентів у конкретній реакції, виступати як амбіфіл, нуклеофіл або електрофіл.

Ґрунтуючись на роботі А. Майнарда та інших [363], та в рамках концепції теорії функціонала густини DFT, Р. Парр [364] ввів для радикалів індекс ω глобальної електрофільності:

$$\omega = \mu^2/2\eta, \quad (4.19)$$

де μ – електронний хімічний потенціал, який описує напрям та кількість заряду, що передається в результаті хімічної взаємодії, η – хімічна жорсткість, яка описує опір системи до обміну електронним зарядом зовні [365]. Ці дві величини можна розрахувати через вертикальний потенціал іонізації IP та спорідненість до електрона EA [366]:

$$\mu = -(IP + EA)/2 \text{ і } \eta = (IP - EA). \quad (4.20)$$

Здатність активної частки забирати один електрон від донора вимірюється спорідненістю до електрона (EA), а електрофільний індекс (ω) визначає енергію стабілізації, коли електронна густина переміщується до електронодефіцитної частки. EA і ω співвідносяться але не дорівнюють один одному, оскільки індекс електрофільності залежить не тільки від EA , але й від IP [367]. У роботі [368] запропоновано шкалу електрофільності та нуклеофільності, глобальну і локальну для 35 радикалів, що включають С-, N-, O- та S-центровані, а також деякі галогенрадикали. Ці радикали широко використовуються в органічному синтезі, особливо в процесах, які включають радикальне приєднання. Для 15 наведених радикалів відомі експериментально отримані константи швидкості реакцій приєднання до подвійного зв'язку [368].

Одержані нами експериментальні дані свідчать про електрофільний характер PINO в реакціях приєднання до вінільних сполук. Електрофільний індекс ω для PINO був розрахований, як запропоновано в [368], з використанням GAMESS-US 2010 R1. Геометрія радикала оптимізована в B3LYP / 6-311+G(d,p). Ф. Профт із спів. [368] розраховували електрофільний індекс ω для 35 радикалів з використанням програмного пакету Gaussian 03. Відповідність розрахованої нами шкали електрофільності для 24 радикалів та в роботі [368] описується рівнянням ($f(x) = 1,06x + 0,12, R^2 = 0,98$). Розраховане значення ω для PINO дорівнює 2,00 еВ, тобто радикал є слабоелектрофільним, що співпадає з експериментальними даними. Місце радикала PINO в теоретично розрахованій шкалі [368] представлено на рис. 4.15.

Отримані результати свідчать про те, що в реакції приєднання значення має електрофільний характер радикала PINO і електронна структура мономеру. Реакційна здатність мономерів знижується симбатно підсиленню акцепторного характеру замісника біля подвійного зв'язку.

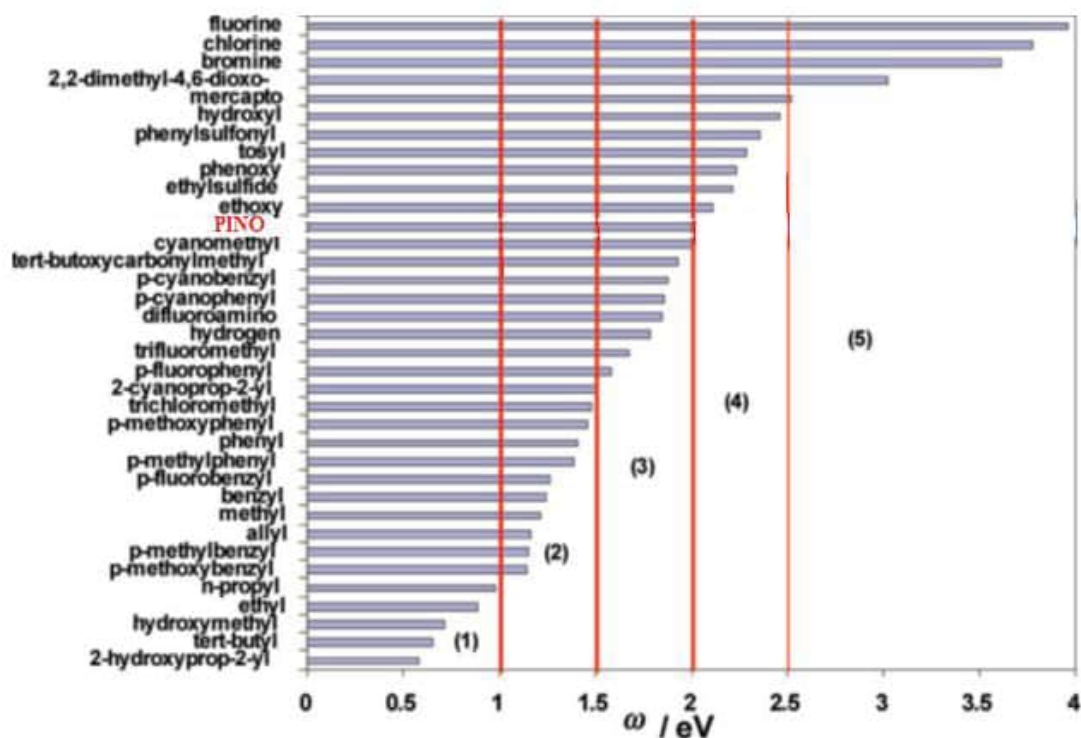


Рис. 4.15 – Електрофільні індекси ω для 35 радикалів і їхня класифікація (див. текст): (1) сильні нуклеофіли, (2) помірні нуклеофіли, (3) слабкі нуклеофіли, (4) слабкі та помірні електрофіли, (5) сильні електрофіли. Використано рисунок з [368].

4.3 Стереорегулярна радикальна полімеризація метилметакрилату в присутності *N*-гідроксифталіміду та його похідних

Порівняння фізико-хімічних властивостей зразків ПММА, одержаних при радикальній полімеризації ММА, ініційованій АІБНом та ННРІ показало, що в присутності ННРІ збільшується вміст синдіотактичних послідовностей. За даними ЯМР-спектроскопії вміст рацемотріад у макромолекулі ПММА складає 60,2 % і 62,6 % для АІБН і ННРІ, відповідно. При зниженні температури вміст синдіотактичних послідовностей у присутності ННРІ збільшується, в той час як АІБН при температурах нижче 55 °С фактично не ініціює полімеризацію. Було зроблено припущення, що в умовах низькотемпературної полімеризації

вінілових мономерів NHPI може не тільки ініціювати полімеризацію, а й брати участь у стереорегулюванні макромолекули.

Мікротактичність отриманих зразків ПММА вивчали за допомогою ЯМР-спектроскопії, яка дозволяє одержувати інформацію про будову сусідніх трійок центрів стереоізомерії – триад, які характеризують локальну впорядкованість макромолекули. Конфігурація ланки макромолекули визначається просторовим розташуванням замісників біля сусідніх пар центрів стереоізомерії. Мезоконфігурації (*m* для діад і *mm* для триад) формують ізотактичний полімер, рацемо- (*r* для діад та *rr* для триад) формують синдіотактичний полімер, *mr* – атактичний полімер.

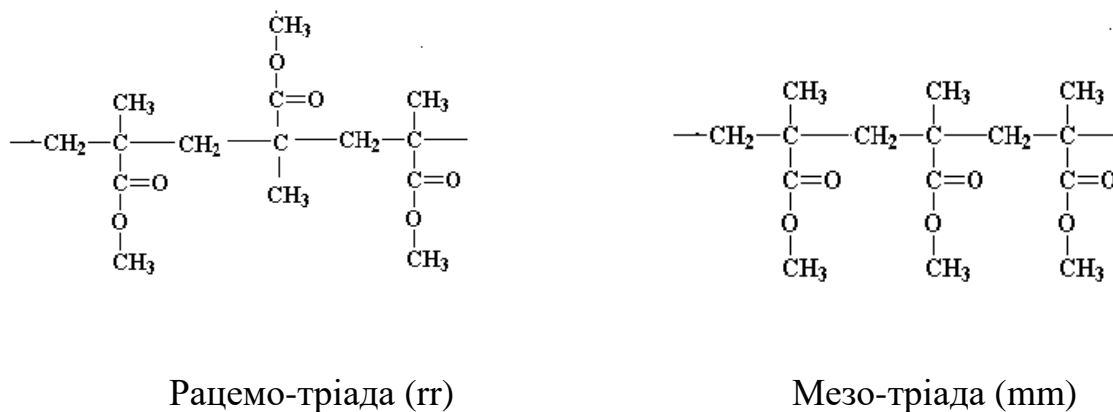


Рис. 4.16 – Мезо- і рацемотріади в макромолекулі ПММА.

Типовий спектр ПММА, отриманого в присутності 4-карбоксі-*N*-гідроксифталіміду, при 6 °С представлено на рис. 4.17. Як видно з рис. в ¹H ЯМР-спектрі поліметилметакрилату спостерігається три групи сигналів, які віднесено до протонів груп –OCH₃, α-CH₃ і β-CH₂-. Сигнал при 3,622 ppm належить протонам естерної групи -OCH₃, мультиплет при 1,75–2,0 ppm віднесено до протонів групи β-CH₂-. У синдіотактичній тріаді ПММА обидва протони метиленової групи мають еквівалентне оточення – по одній метильній і одній естерній групі. В ізотактичній тріаді ці протони вже не є магнітно еквівалентними, оскільки один з них розташований між двома метильними групами, а другий – між двома естерними, тому два протони групи –CH₂–

синдіотактичного ПММА мають один пік, а два нееквівалентних протони $-\text{CH}_2-$ ізотактичного ПММА дають у спектрі кватрет (сигнали верхнього і нижнього протонів розщеплюються на дублет) з центром при 1,84 ppm [105, 114].

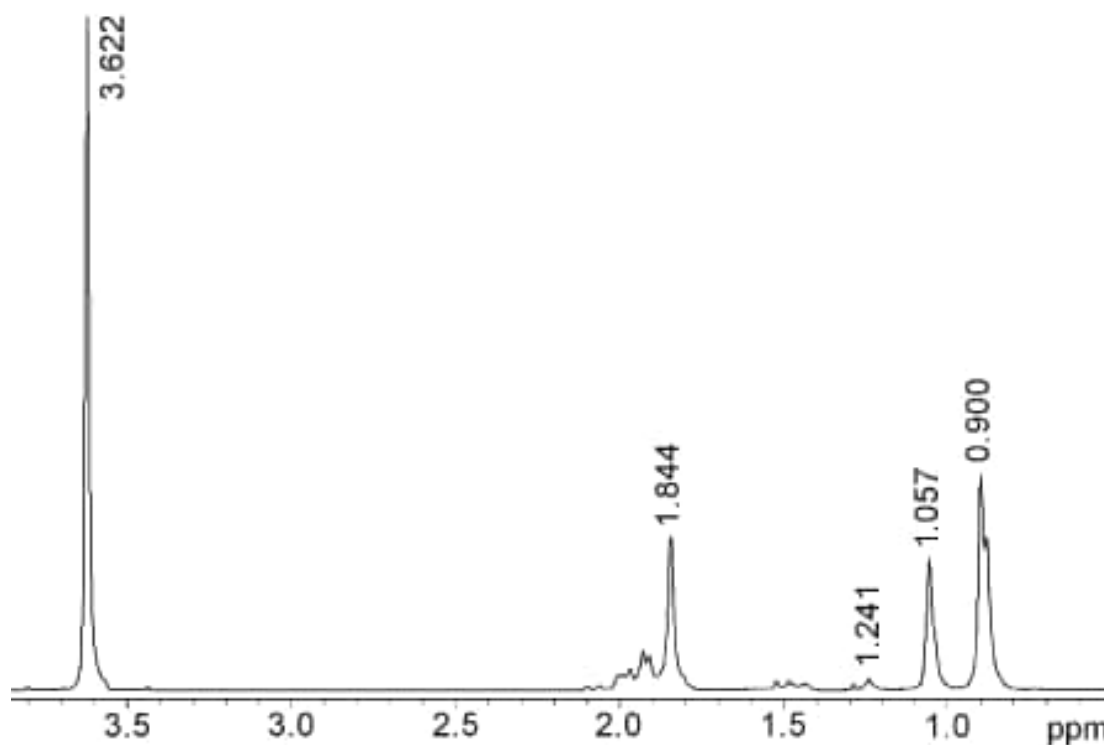


Рис. 4.17 – ^1H ЯМР спектр ПММА в CDCl_3 .

Різниця в сигналах протонів метиленових груп ПММА дозволили ідентифікувати [114] сигнали протонів α -метильних груп. Так синдіо- та ізо-ПММА мають сигнал протонів α -метильних груп у рацемодіадах 0,900 ppm і в мезодіадах 1,241 ppm. В атактичному полімері цей сигнал розщеплюється на три піки.

Для ЯМР досліджень проводили полімеризацію MMA в атмосфері аргону в запаяних ампулах при $[\text{MMA}]_0 = 2,33$ моль/л і $[\text{NHPI}]_0 = 2 \times 10^{-2}$ моль/л у розчині ацетонітрилу, об'єм реакційної суміші складав 4 мл. Одержаний полімер двічі висаджували із хлороформу в метанол, а потім сушили у вакуумі (40 °С, 25 мм. рт. ст.) до постійної ваги. При $t = (40-60)$ °С полімеризацію проводили до

~95 % конверсії мономеру, при $t = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ – до ~60 % конверсії і при $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ до ~10 %. Ступінь конверсії визначали по виходу поліметилметакрилату. Чистоту полімеру контролювали за відсутністю в ЯМР-спектрі сигналів протонів мономеру і розчинника.

ЯМР-спектри записували на приладі Bruker BioSpin – 400 при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в CDCl_3 відносно ТМС, точність визначення магнітних зсувів складала 0,001 ppm. Похибка розрахунку інтегральної інтенсивності – 3 %.

Із наведених на рис. 4.18 спектрів ПММА різної стереорегулярності видно, що синдіо- та ізо-ПММА мають по одному сигналу протонів α -метильних груп (для рацепо – 0,900 і для мезо – 1,241 ppm). В атактичному полімері цей сигнал розщеплюється на три піки з середнім піком $mr = 1,057\text{ ppm}$, відносна інтенсивність яких дозволяє оцінити внесок кожного типу тріад ПММА.

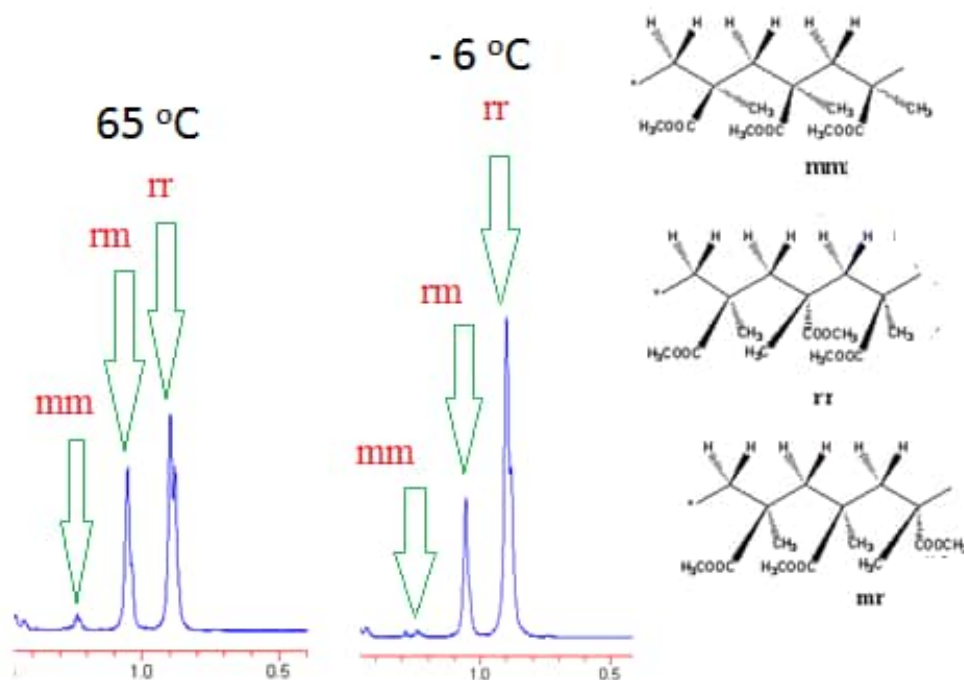


Рис. 4.18 – Тактичність поліметилметакрилату і сигнали мезо- і рацепо- α -метильних протонів у ^1H ЯМР-спектрах зразків полімеру, одержаних при полімеризації метилметакрилату в ацетонітрилі при $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ у присутності NHPI.

У таблиці 4.6 наведені дані впливу температури на мікротактичність поліметилметакрилату, одержаного шляхом ініційованої полімеризації в присутності АІВН і NHPI (рис. 4.6). Мікротактичність визначали за сигналами протонів α -CH₃-групи, як відношення інтегральної інтенсивності сигналу певного конфігураційного ізомеру до суми інтегральних інтенсивностей протонів метильної групи ПММА.

$$mm, \% = mm/(mm+rr+mr), \quad (4.21)$$

$$rr, \% = rr/(mm+rr+mr), \quad (4.22)$$

$$mr, \% = mr/(mm+rr+mr). \quad (4.23)$$

Таблиця 4.6 – Вплив температури на мікротактичність поліметилметакрилату

Ініціатор	Співініціатор	Температура, °C	Час, г	Мікротактичність, %		
				<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
-	АІВН	65	6	4,9	34,9	60,2
NHPI	АІВН	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

Синтезований при температурі 65 °C у присутності NHPI полімер містить більше синдіотактичних послідовностей, ніж полімер, одержаний з використанням АІВНа. NHPI збільшує *rr* селективність всього на 2,4 % і зменшує *mm* селективність у стадії продовження ланцюгів, але в присутності NHPI можна проводити полімеризацію при досить низьких температурах. Зниження

температури до 16 і -6 °С дозволяє отримувати полімер з більш впорядкованою структурою [369].

Контроль стереохімічної структури полімеру при радикальній полімеризації є складним завданням через високу реакційну здатність радикалів і неселективність процесу. В умовах радикальної полімеризації радикальний центр макромолекули, що росте, має плоску sp^2 -тригональну структуру і здатний легко обертатись. Внаслідок цього молекула мономеру може наблизитись до кінця зростаючого ланцюга з обох сторін площини, що утворена замісниками останнього тригонального карбону, і приєднатись у рацепо- або мезоположення з утворенням нової ланки макромолекули. Обидва положення рівноімовірні, тому утворюється атактичний полімер.

Для одержання стереорегулярного полімеру необхідно, щоб молекула мономеру підходила лише з відповідної сторони зростаючого ланцюга. Досягти цього можна шляхом зв'язування полімерного радикала в комплекс з формуванням структур без вільного обертання навкруги одинарного зв'язку С-С.

Відомо [370], що у разі використання об'ємних добавок, здатних утворювати одноцентрові комплекси, відбувається рацепоприєднання з утворенням синдіотактичного полімеру. При дослідженні полімеризації вінілових мономерів у присутності NHPI, представленому в розділі 4.1, був запропонований механізм ініціювання, який здійснюється через утворення комплексу між ініціатором та мономером за рахунок водневих зв'язків.

Дослідження структури полімеру, отриманого в присутності NHPI, показало, що полімер має високий вміст синдіотактичних ланок. Поясненням цього може бути механізм стереорегулярної полімеризації, який здійснюється внаслідок утворення Н-комплексів між ініціатором та макрорадикалом.

Взаємодію між NHPI і MMA вивчали за допомогою ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопії. Через невисоку розчинність NHPI в неполярних середовищах для реєстрації ЯМР-спектрів синтезували добре розчинний в CDCl_3 *N*-гідрокситетрафенілфталімід (NHTRPI) (рис. 4.19).

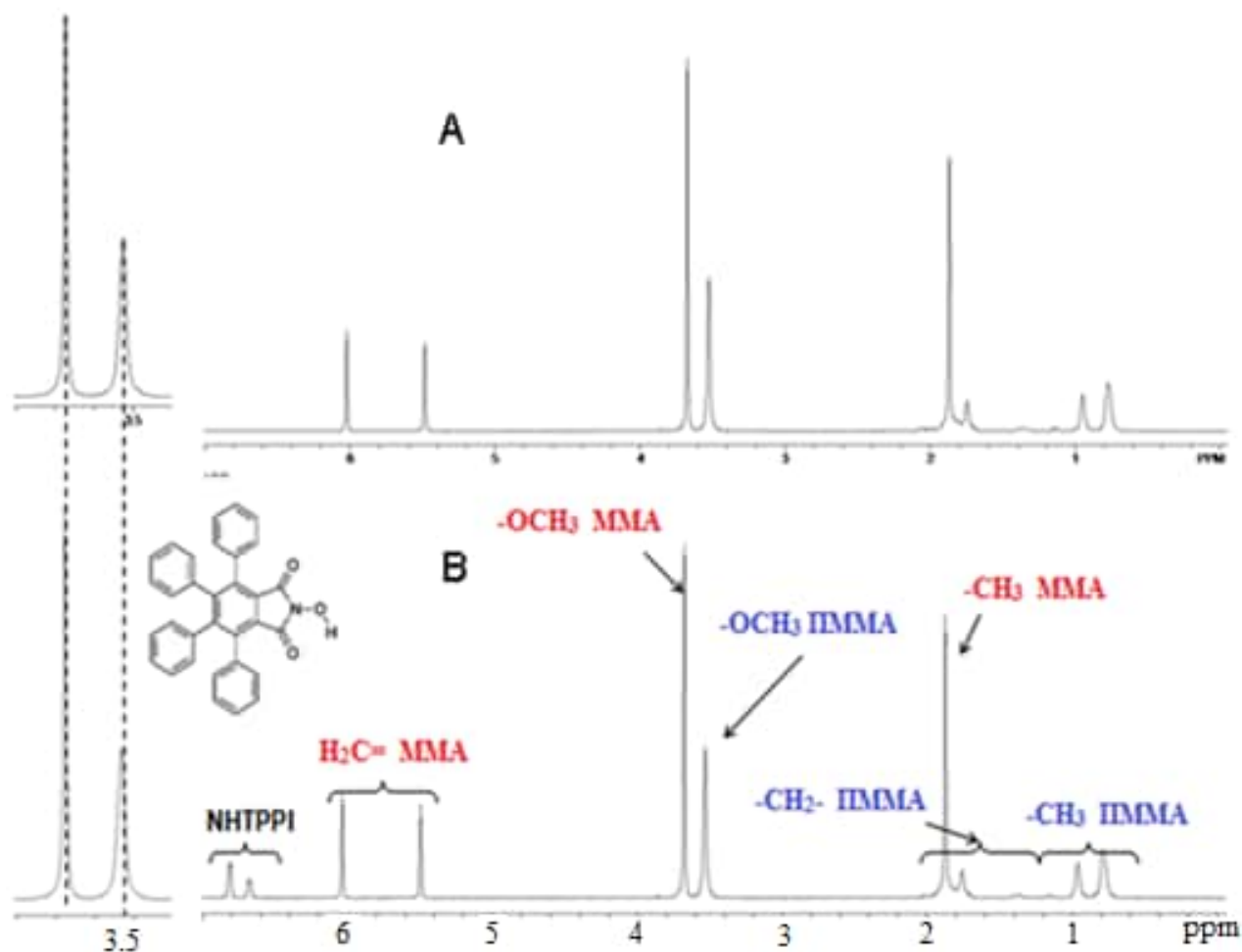


Рис. 4.19 – ПМР спектри суміші MMA і ПММА в без ініціатора (А) і в присутності ННТРРІ (В). $[MMA] = 0,94$ моль/л, $[PMMA] = 0,94$ моль/л, $[NHTPPI] = 0,1$ моль/л, розчинник – $CDCl_3$.

В 1H ЯМР-спектрах полімеру в присутності ННТРРІ спостерігаються зсуви сигналів протонів α -метил- і метоксигруп ПММА, що свідчить про утворення комплексів не тільки з вихідною молекулою мономеру, але і з полімером, а в умовах полімеризації, можна передбачити, і зі зростаючим макрорадикалом. Ці дані підтверджуються також ^{13}C ЯМР-спектрами (табл. 4.7). Найбільша зміна в хімічних зсувах відбувається для карбонів метиленової і метоксигруп у макромолекулі ПММА ($\Delta\delta = +0,244$ ppm).

Таблиця 4.7 – Зміна відносних хімічних зсувів протонів і ядер ^{13}C ПММА при додаванні ННТРРІ

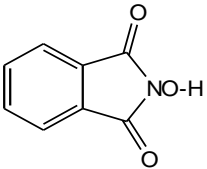
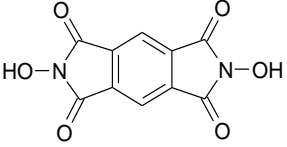
^1H ЯМР				^{13}C ЯМР			
Група	Без добавки, ppm	ННТРРІ, ppm	$\Delta\delta$, ppm	Група	Без добавки, ppm	ННТРРІ, ppm	$\Delta\delta$, ppm
Метиленова	1,745	1,759	+0,014	Метиленова	54,022	54,266	+0,244
α -метил	0,775	0,787	+0,012	Четвертинний карбон	44,453	44,462	+0,009
метокси	3,526	3,532	+0,006	α -метил	16,143	16,423	+0,028
				Карбоніл	177,682	177,763	+0,081
				Метокси	54,022	54,266	+0,244

Отже, експериментальні дані свідчать, що в системі між ініціатором і полімером/макрорадикалом утворюється комплекс за рахунок водневих зв'язків між воднем гідроксильної групи молекули ННРІ і активними центрами полімеру/макрорадикалу (киснів карбонільної та естерної груп, π -зв'язок). Такі комплекси сприяють попередній просторовій орієнтації реагентів і підвищують специфічність стадії росту ланцюгів. Можна припустити, що вирішальним для механізму стереорегулювання у даному випадку, є координація ініціатора з макрорадикалом, а не з мономером, оскільки ННРІ вводиться в реакційну систему в концентраціях $\sim 10^{-3}$ моль/л. Ініціатор, координуючись з макрорадикалом, орієнтує молекулу мономера певним чином і створює оптимальні умови для її входження в синдіоположення макроланцюга.

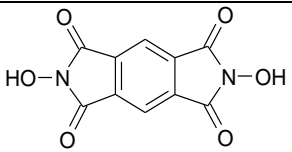
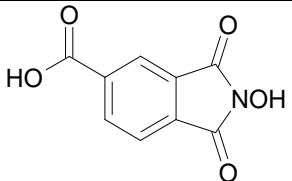
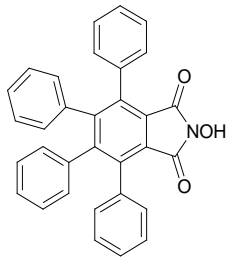
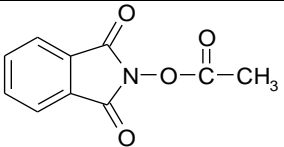
Нечисленні дані, наведені в літературі [115], не дозволяють зробити висновок про вплив структури стереорегулятора, який підбирається чисто емпірично, на тактичність полімеру. Вплив структури *N*-гідроксифталімідів на мікротактичність поліметилметакрилату було досліджено за допомогою метода ЯМР-спектроскопії. Для цього синтезували ряд похідних *N*-гідроксифталімідів

для ініціювання і стереорегулювання полімеризаційного процесу. У таблиці 4.8 узагальнені результати, які демонструють вплив структури *N*-гідроксифталімідів на утворення конфігураційних ізомерів. Як видно з наведених даних, в усіх випадках ймовірність рацеоприєднання збільшується при зниженні температури полімеризації. 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. Підвищення температури полімеризації збільшує вихід полімеру, але зменшує кількість водневих зв'язків між ініціатором і мономером і, в результаті, знижує кількість синдіотактичних послідовностей.

Таблиця 4.8 – Вплив структури *N*-гідроксиімідів на мікротактичність поліметилметакрилату

Ініціатор	Т, °С	Час, г	Мікротактичність, %			Рацемо-діади, %
			<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>	
1	2	3	4	5	6	7
АІБН	65	6	4,9	34,9	60,2	77,7
 NHPi	65	6	3,7	33,7	62,6	79,4
NHPi	40	24	2,3	31,5	66,2	81,9
NHPi	16	121	2,8	29,9	67,3	82,2
NHPi	- 6	240	1,0	24,9	74,1	86,5
 NDHPi	65	6	3,4	32,5	64,1	80,3

Закінчення таблиці 4.8

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
 NDHPI	65	6	3,4	32,5	64,1	80,3
NDHPI	40	24	2,6	30,2	67,2	82,3
NDHPI	16	24	2,2	29,4	68,4	83,1
 4-carb-NHPI	65	6	4,0	35,1	60,9	78,5
4-carb-NHPI	40	24	2,7	31,2	66,1	81,7
4-carb-NHPI	16	192	1,5	27,3	71,2	84,8
 NHTPPI	65	6	3,3	33,1	63,6	80,2
NHTPPI	40	24	3,8	31,6	64,6	80,4
NHTPPI	16	24	2,9	29,7	67,4	82,2
 NAPI	40	192	2,9	31,0	66,1	81,6

Рацемодіади розраховували за рівнянням $r = rr + 0,5 mr$, де mr триади дорівнюють rm триадам через оберненість послідовностей, тобто $mr + rm = 0,5mr$. Синдіотактичний полімер утворюється через відштовхування між замісниками на

кінцях макрорадикала, і це дозволяє припустити, що ступінь регулярності макромолекули буде залежати від об'єму замісника полімерного радикала. Введення об'ємних замісників у молекулу стереорегулятора повинно сприяти максимальному відштовхуванню в полімерному радикалі, як показано на рис. 4.20.

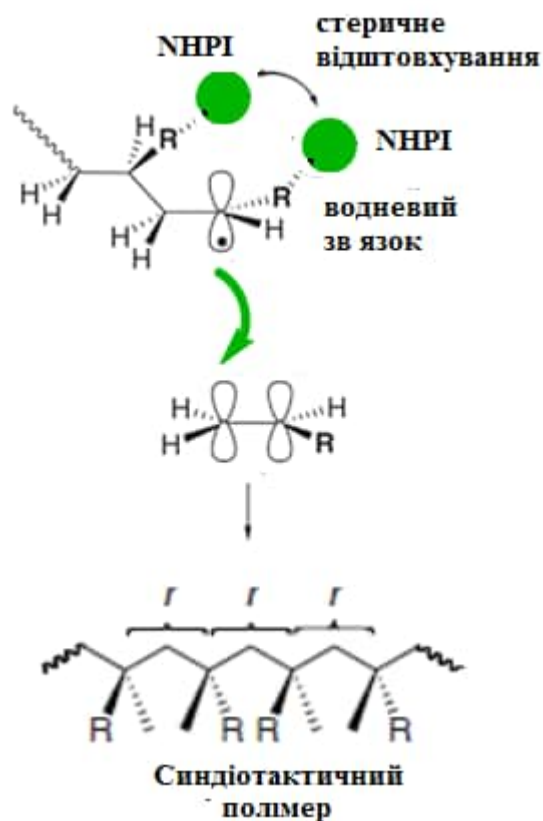


Рис. 4.20 – Механізм рацеоприєднання при формуванні стереорегулярного полімеру в присутності NHPI.

Однак, як видно з даних таблиці 4.8, найкращі результати зі стереорегулювання росту ланцюгів досягаються при використанні 4-карбоксі-*N*-гідроксифталіміду і *N,N*-дигідроксипіромелітіміду, а не найбільш об'ємного NHTRPI. 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.

Відповідно до Фордхема [371], вірогідність мезо- і рацеоприєднання мономерної ланки до зростаючого полімерного радикала описується рівнянням:

$$\ln (P_i/P_s) = \ln (k_i/k_s) = (\Delta S_i - \Delta S_s)/R - (\Delta H_i - \Delta H_s)/RT, \quad (4.24)$$

де P_i і P_s – молярні частки ізо- і синдіотактичних діад у полімері; k_i і k_s – константи швидкості ізо- і синдіотактичного приєднання; ΔS_i і ΔS_s – ентропії активації; ΔH_i і ΔH_s – ентальпії активації реакцій приєднання в ізо- і синдіоположення, R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль×К)), T – температура експеримента (К).

Різниця ентальпій і ентропій активації реакцій одержання конфігураційних ізомерів були розраховані із залежностей, представлених на рис. 4.21 і узагальнені в таблиці 4.9.

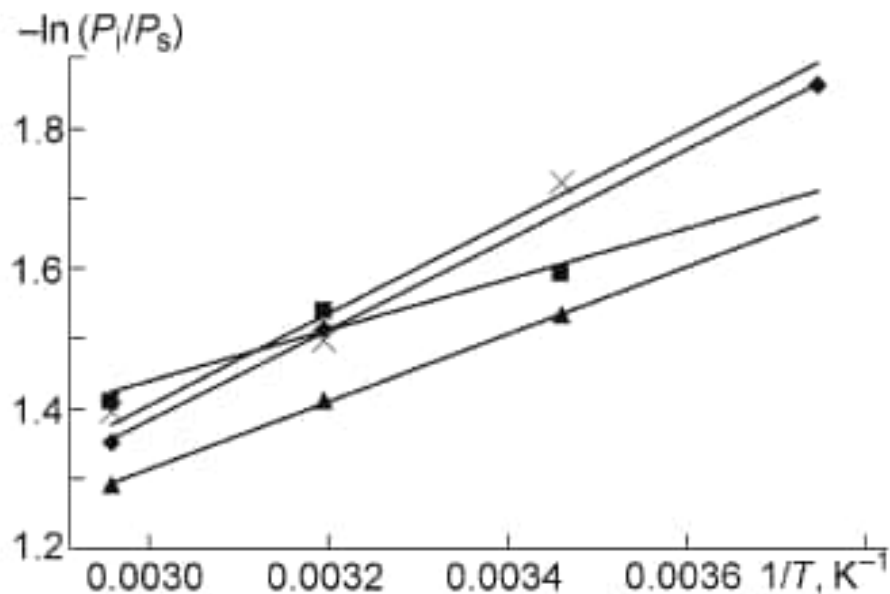


Рис. 4.21 - Залежності відношення молярних часток ізо- і синдіотактичних діад від температури в координатах рівняння Фордхема для полімеризації метилметакрилату в присутності різних за структурою *N*-гідроксиімідів: NHPI (◆), NHTPPI (▲), NDHPI (■), 4-carb-NHPI (×).

Таблиця 4.9 – Активаційні параметри радикальної полімеризації ММА в присутності *N*-гідроксиімідів, розраховані за рівнянням Фордхема

<i>N</i> -гідроксиімід	$\Delta H_i - \Delta H_s$, кДж/моль	$\Delta S_i - \Delta S_s$, Дж/(моль×К)
NHPI	$5,3 \pm 0,1$	$-(5 \pm 1,0)$
NHTPPI	$4,0 \pm 0,1$	$-(1,0 \pm 0,3)$
NDHPI	$3,0 \pm 0,8$	3 ± 2
4-carb-NHPI	5 ± 1	$-(5 \pm 3)$

Отримані результати вказують на те, що в усіх випадках переважає процес утворення синдіополімеру. Однак, різниця термодинамічних параметрів реакцій приєднання в ізо- і синдіоположення, відносно мала. Насправді, вона є меншою за значення енергії, яка необхідна для обертання навколо одинарного С-С зв'язку (12–16 кДж/моль).

Обертання навколо простих С-С зв'язків в основному ланцюзі не приводить до порушення відносного розташування замісників, але через їхнє взаємне відштовхування площина симетрії має вигинатись у вигляді спіралі [116]. Вважається, що це основна конформація для синдіотактичного РММА, і такою будовою можна пояснити, чому каталітичних кількостей NHPI достатньо для одержання стереорегулярного полімеру (рис. 4.19). Цілком очевидно, що для успішного перебігу стереоспецифічної полімеризації необхідно, щоб комплекс утворювався біля кінця зростаючого ланцюга і переміщувався разом з ним. Це реалізується внаслідок того, що макромолекула закручується в спіраль і виштовхує молекулу NHPI до кінця макрорадикала. NHPI діє в декількох актах росту ланцюга, постійно утримуючи макрорадикал у своїй координаційній сфері і мігруючи на кінець ланцюга.

Просторова організація таких систем дуже чутлива навіть до незначних змін параметрів внаслідок того, що вона формується не за рахунок ковалентного зв'язування, а в результаті слабких фізичних зв'язків. Приєднання в синдіо- та

ізоположення термодинамічно практично рівноімовірні, і можна припустити, що найменші зміни в умовах полімеризації (температура [372], розчинник [125], структура стереорегулятора і мономеру [123–127]) будуть приводити до зсуву рівноваги в бік утворення ізо-, синдіо- або атактичного полімеру.

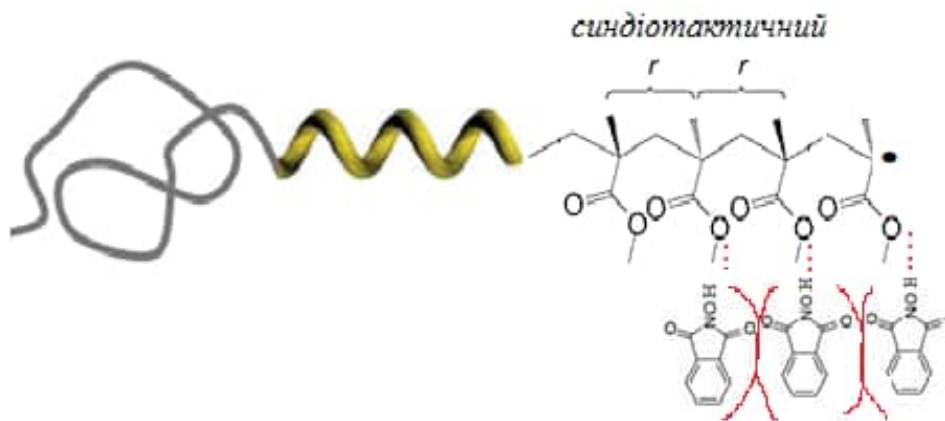


Рис. 4.22 – Механізм утворення синдіополімеру в процесі радикальної полімеризації в присутності *N*-гідроксифталіміду.

Таким чином, завдяки можливості утворювати комплекси за рахунок водневих зв'язків NHPI в реакціях радикальної полімеризації виконує подвійну функцію – виступає і як ініціатор, і як стереорегулятор [373, 374]. Контроль стадії продовження ланцюгів відбувається внаслідок утворення комплексів між передкінцевими ланками зростаючого макрорадикала і молекулою NHPI. Така координація приводить до унеможливлення вільного обертання радикального центру, що бере участь у продовженні ланцюгів, отже, здійснюється контроль за формуванням певної конфігурації. Отримані нами результати не дозволяють отримати полімери зі 100 % стереорегулярністю методом радикальної полімеризації, але підтверджують вплив слабких водневих комплексів на формування просторової будови полімерів, що спостерігались для кислот Льюїса [375], фторованих розчинників [376]. Очевидно, що експериментально ми фіксуємо лише той чи інший ступінь внеску регульованого процесу в загальний вільнорадикальний механізм, якого вже достатньо, щоб вплинути на властивості одержуваного полімеру.

РОЗДІЛ 5

ОКИСНЕННЯ ВІНІЛЬНИХ МОНОМЕРІВ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ *N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ

Вплив кисню на процес радикальної полімеризації є неоднозначним, а іноді прямо протилежним. З одного боку, кисень часто бере участь у стадії ініціювання, а з іншого – інгібує полімеризацію. Наявність кисню в полімеризаційному середовищі суттєво впливає на фізико-хімічні властивості отриманого полімеру і визначає молекулярно-масовий розподіл, тактичність, механічні і термічні властивості, природу кінцевих груп отриманого полімеру.

Здатність ННРІ при взаємодії з молекулярним киснем утворювати радикал PINO [142–144] дає підставу допустити, що кисень буде впливати на механізм безкисневої полімеризації та брати участь у стадії ініціювання при окисненні ненасичених сполук.

Вперше досліджено кінетику окиснення вінільних сполук, ініційоване *N*-гідроксифталімідом, 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 радикальні ініціатори – АІБН і ПБ. Кінетику ініційованого окиснення вивчали при тиску кисню 1 атм у температурному інтервалі 30–66 °С у початковий період реакції, коли швидкість зародження ланцюгів значно вища за швидкість виродженого розгалуження, пов'язаного з деструкцією поліпероксиду.

5.1 Кінетика окиснення метилметакрилату

На рис. 5.1 представлено типову кінетику поглинання кисню при окисненні метилметакрилату в присутності різних ініціюючих систем. З представлених на

рисунку 5.1 даних видно, що додавання NHPI до ініціаторів значно збільшує швидкість окиснення MMA, крім того, NHPI сам ініціює окиснювальну полімеризацію. За відсутності ініціаторів поглинання кисню не спостерігалось.

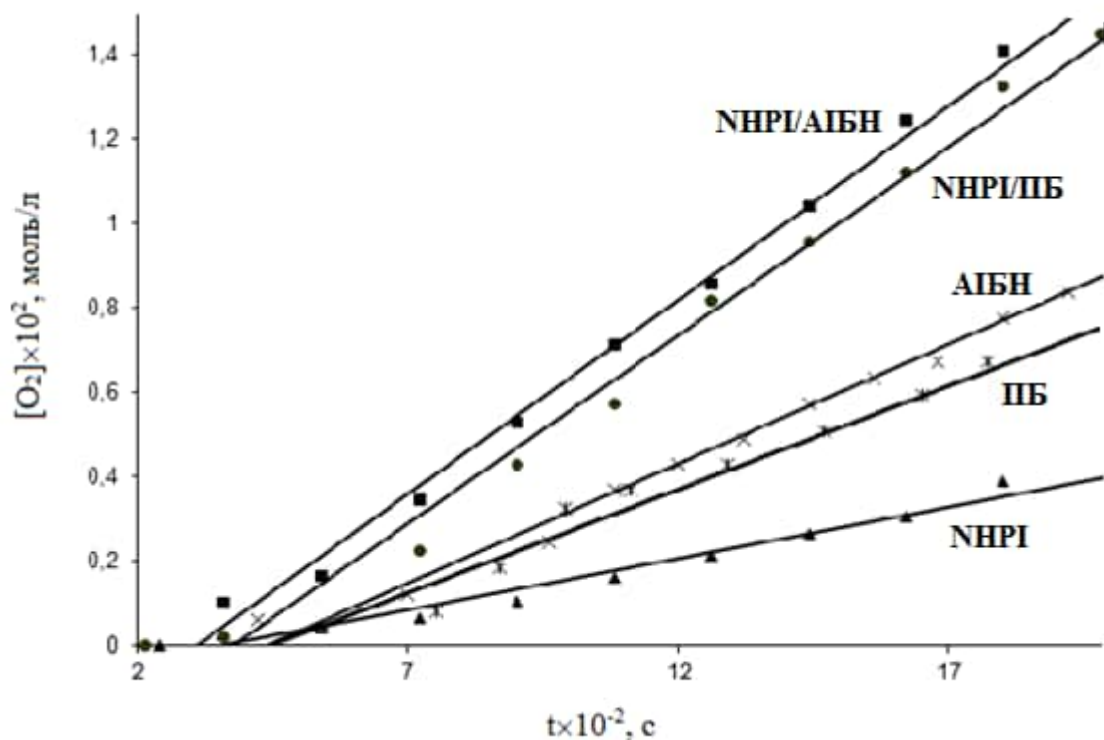


Рис. 5.1 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні MMA в масі при 66 °С, тиску кисню 1 атм, у присутності різних ініціаторів: $[NHPI] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[AIBN] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[ПБ] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

Таблиця 5.1 – Швидкості окиснення метилметакрилату в масі при 66 °С, атмосферному тиску кисню в присутності різних ініціюючих систем

$[NHPI] \times 10^3$, моль/л	$[ПБ] \times 10^{-3}$, моль/л	$[AIBN] \times 10^3$, моль/л	$W_{ок} \times 10^6$, моль/(л×с)
5,0			$2,5 \pm 0,1$
	10,0		$4,9 \pm 0,2$
		5,0	$5,6 \pm 0,2$
5,0	10,0		$9,4 \pm 0,2$
5,0		5,0	$9,4 \pm 0,2$

Як видно з наведених даних, на відміну від полімеризації в атмосфері аргону, швидкість окисативної полімеризації не є адитивною, тобто в стадії ініціювання залучені реакції, які перебігають тільки в присутності обох компонентів ініціюючої системи – АІБН та NHPI.

Детально кінетика окиснення вінільних мономерів була вивчена на прикладі ММА. Було показано, що швидкість окиснення при малих глибинах перетворення залежить від концентрації АІБН у ступені 1/2. Така ж залежність спостерігається і для ПБ, що підтверджує обрив ланцюгів за бімолекулярною реакцією.

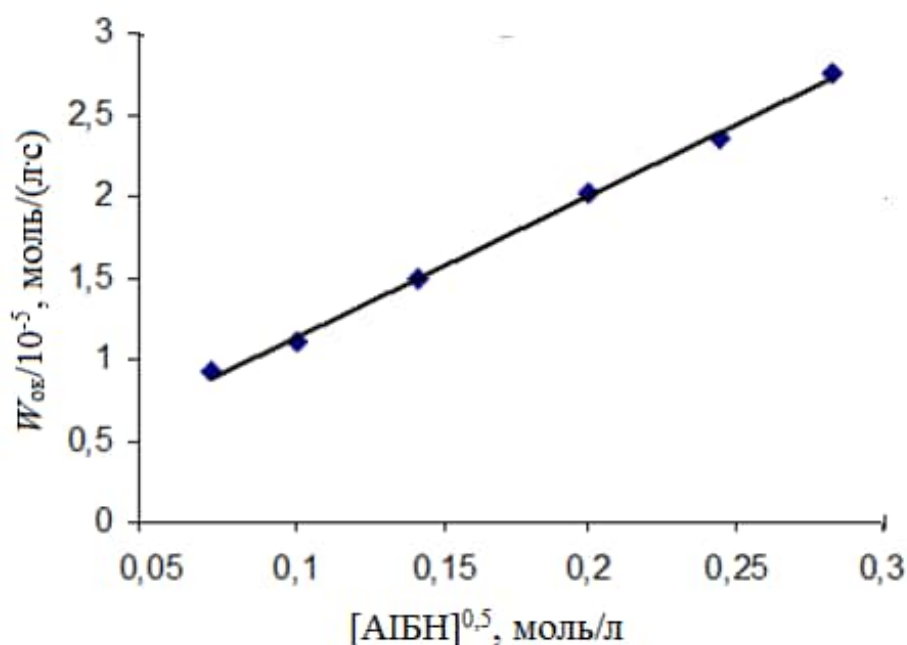


Рис. 5.2 – Залежність швидкості окиснювальної полімеризації ММА від концентрації АІБН при 66 ° С, тиску кисню 1 атм, $[NHPI] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

Залежність швидкості окиснення від концентрації мономеру носить лінійний характер.

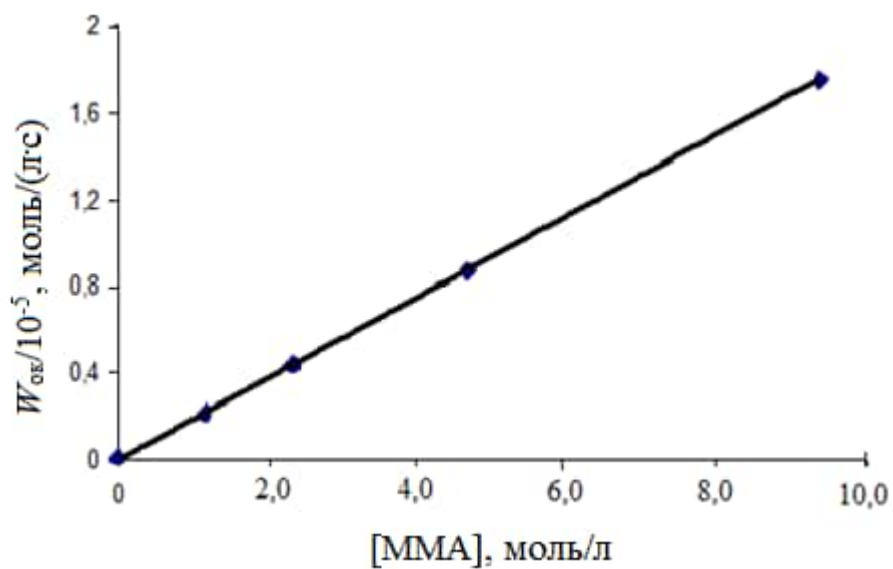


Рис. 5.3 – Залежність швидкості окиснення MMA від концентрації мономеру. $66\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{NHPI}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

Лінійною також є залежність швидкості окиснення від концентрації NHPI.

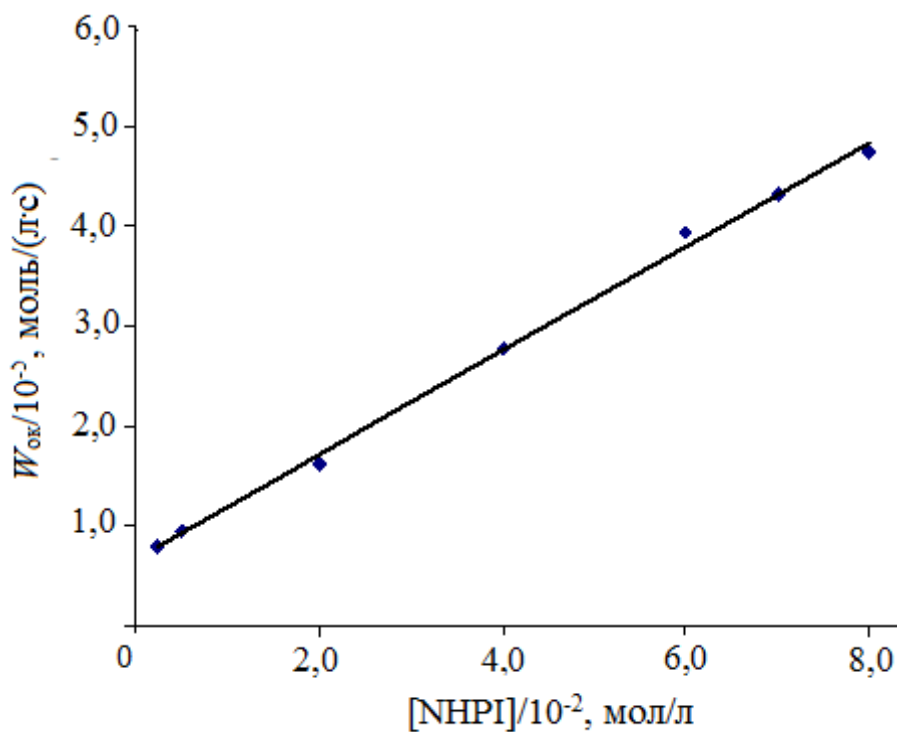


Рис. 5.4 – Залежність швидкості окиснення MMA від концентрації NHPI. $66\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л.

Методом інгібіторів визначені швидкості ініціювання окиснення ММА у присутності систем ННРІ/АІБН і ННРІ/ПБ. В якості інгібітору використовували іонол. Швидкості ініціювання розраховували за формулою:

$$W_i = 2[\text{Inh}]/\tau, \quad (5.1)$$

де $[\text{Inh}]$ - концентрація іонолу, τ - період індукції.

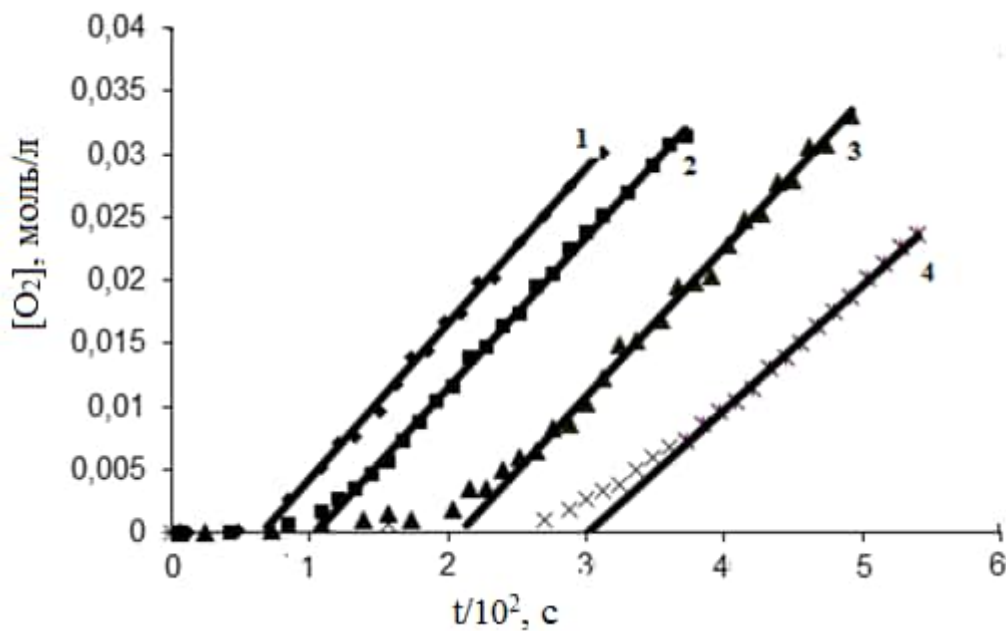


Рис. 5.5 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні ММА молекулярним киснем (66 °С) при інгібуванні 2,6-диметил-4-трет-бутилфенолом. $[\text{ННРІ}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ПБ}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{Inh}] \times 10^4$, моль/л: 1) 1,22; 2) 1,84; 3) 3,6; 4) 4,6.

Розрахована швидкість ініціювання для системи ННРІ/ПБ становить $(3,22 \pm 0,1) \times 10^{-7}$ моль/(л×с). Швидкість ініціювання для системи ННРІ/АІБН при концентраціях ініціаторів $[\text{ННРІ}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{АІБН}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л дорівнює $(10,6 \pm 0,1) \times 10^{-7}$ моль/(л×с).

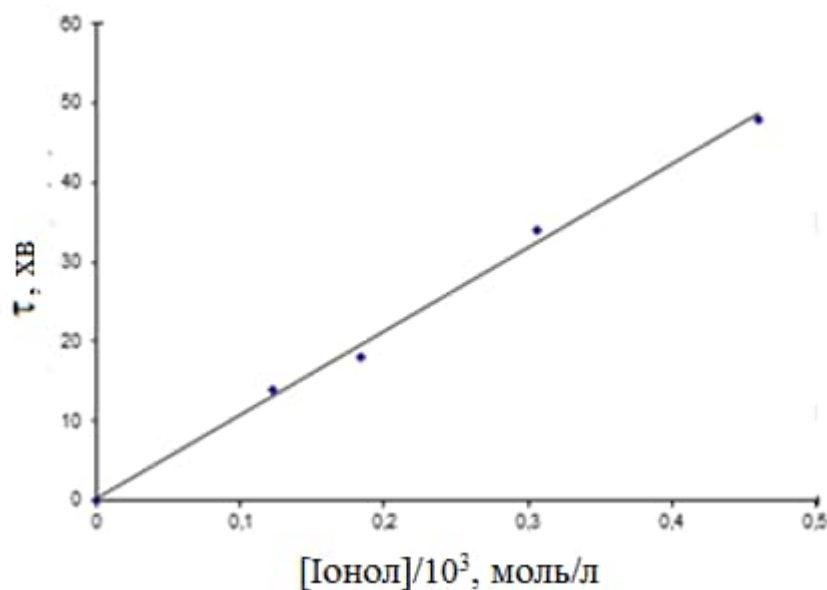


Рис. 5.6 – Залежність періода індукції від концентрації інгібітору при окисненні ММА в присутності ННРІ і ПБ. 66 °С, [ННРІ] = 5×10^{-3} моль/л і [ПБ] = 1×10^{-2} моль/л.

Таким чином, рівняння загальної швидкості радикально-ланцюгового окиснення ММА в присутності ННРІ і співініціатора можна представити:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_p(k_i)^{0,5}}{(k_t)^{0,5}} [\text{M}][\text{In}]^{0,5}[\text{NHPI}] \quad (5.2)$$

5.2 Продукти окиснення метилметакрилату в присутності *N*-гідроксифталіміду

Умови проведення окиснювальної полімеризації – температура і тиск кисню – визначають склад продуктів [377]. ¹Н ЯМР-спектри оксидатів, отримані у результаті окиснення ММА, Ст і МСт молекулярним киснем, показали, що основним продуктом реакції є відповідні поліпероксиди, які були виділені та ідентифіковані. Поліпероксиди вінільних мономерів отримували в результаті

оксидативної полімеризації мономеру (метилметакрилату, стиролу, α -метилстиролу) протягом 12 годин при 50 °С у реакторі барботажного типу при швидкості подачі кисню 30 л/г. Поліпероксид виділяли шляхом осадження метанолом з оксидату і повторним осадженням у системі $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$.

Вінільні поліпероксиди представляють собою липку аморфну масу з високою адгезією до пальців і скла, вони досить швидко розпадаються на повітрі при кімнатній температурі, але стабільні протягом декількох тижнів при температурі < 5 °С. При низькій температурі поліпероксиди затвердівають і перетворюються в склоподібні, крихкі речовини. Внесення невеликої кількості поліпероксиду в полум'я приводить до характерного різкого звуку та спалаху.

Ідентифікацію поліпероксидів проводили за допомогою ІЧ-, ЯМР-спектроскопії, термогравіметричного аналізу. В ІЧ-спектрі оксидату, отриманого нами при окисненні ММА, спостерігається зникнення смуги при 1650 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням зв'язку $>\text{C}=\text{C}<$ мономеру і поява при 880 cm^{-1} смуги О-О зв'язку.

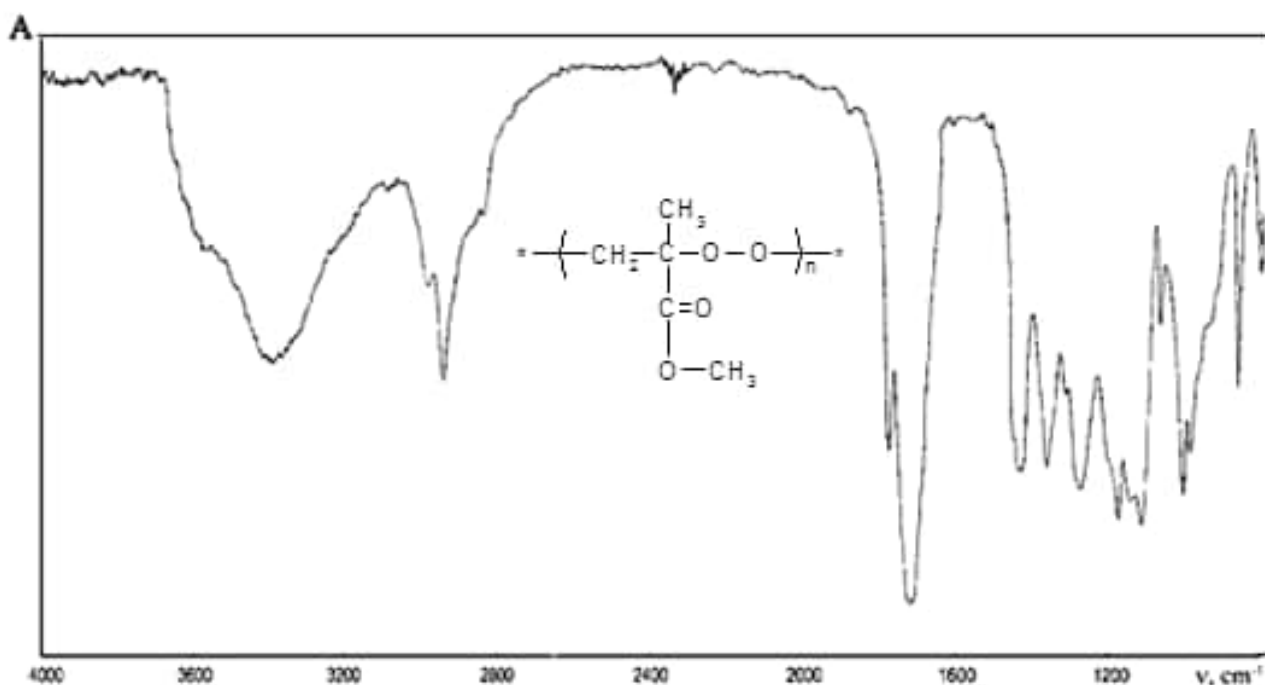


Рис. 5.7 – ІЧ-спектр поліпероксиду ММА, одержаного окиснювальною полімеризацією ММА в присутності NHPI .

Таблиця 5.2 – Віднесення смуг поглинання поліпероксиду ММА (ППММА) і поліметилметакрилату (ПММА)

ν , cm^{-1} (ППММА)	ν , cm^{-1} (ПММА)	Віднесення коливань
880	-	Валентні коливання –О-О зв'язку
-	1650	Валентні коливання $>\text{C}=\text{C}<$ зв'язку
1440	1444	Деформаційні коливання С-Н зв'язку в CH_2 -групі
1100-1200	1150-1250	Валентні коливання –С-О-С-
1730	1732	Валентні коливання $\text{C}=\text{O}$
2980	2997	Валентні коливання С-Н зв'язку в CH_3 -групі
2920	2952	Валентні коливання С-Н зв'язку в CH_2 -групі

Інтенсивна смуга при 1730 cm^{-1} віднесена до карбонільної групи ($>\text{C}=\text{O}$); смуга 1440 cm^{-1} -деформаційні коливання групи $-\text{CH}_2-$; смуга $(1100-1200) \text{ cm}^{-1}$ -валентні коливання групи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$; смуга $(2980-2920) \text{ cm}^{-1}$ – валентні коливання С-Н зв'язку CH_3 і $-\text{CH}_2$ груп, відповідно і 1373 (1388) cm^{-1} – деформаційні коливання CH_3 -групи. Як видно з даних таблиці 5.2, у разі поліпероксиду метилметакрилату спостерігається зменшення частот коливань функціональних груп у порівнянні з поліметилметакрилатом [378].

У структурі ППММА чергуються фрагменти мономеру та кисню і не спостерігаються фрагменти гомополімеру, це підтверджується ^1H ЯМР спектрами.

На рис. 5.8 представлений ^1H ЯМР-спектр полімеру, отриманого при кополімеризації метилметакрилату з молекулярним киснем у присутності NHPI , а в табл. 5.3 приведені значення хімічних зсувів сигналів протонів поліпероксиду

ММА (а для порівняння гомополімеру ММА), які добре узгоджуються з даними [379].

Таблиця 5.3 – Віднесення сигналів протонів поліпероксиду ММА (ППММА) і поліметилметакрилату (ПММА)

Хімічний зсув (ППММА), ppm	Хімічний зсув (ПММА), ppm	Віднесення сигналів
1,49	0,80	α -CH ₃ C-
4,34	1,80	-CH ₂ -
3,80	3,60	-OCH ₃

У спектрі присутні сигнали метилпіривату – низькомолекулярного продукту розпаду поліпероксиду (¹H: 2,48, і 2,88 м.д.), а також гідропероксидної кінцевої групи ¹H: 6,5, 6,0 ppm [380, 381].

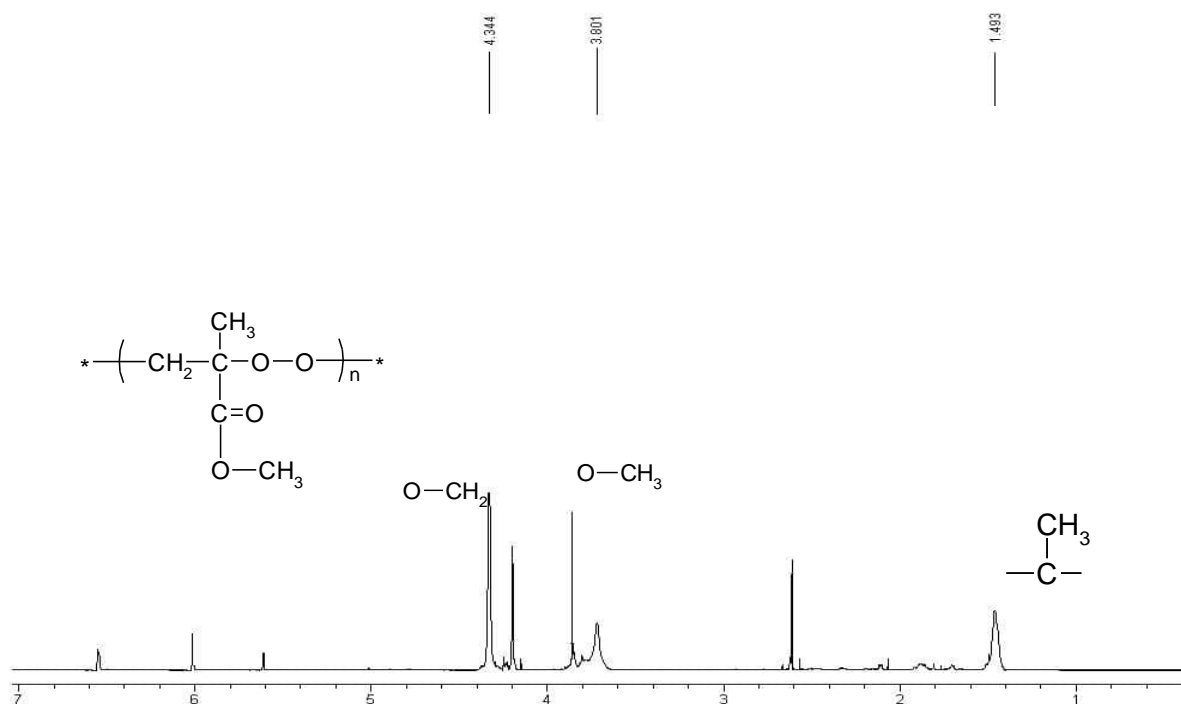


Рис. 5.8 – ¹H ЯМР-спектр поліпероксиду метилметакрилату в CDCl₃.

5.3 Розклад поліпероксиду метилметакрилату

Поглинання кисню при окисненні MMA у присутності системи NHPI - АІБН спостерігається вже при 30 °С. Залежність концентрації поглиненого кисню від часу при 30 °С прямолінійна, при температурі 66 °С залежність має нелінійний характер, з ходом реакції швидкість окиснення різко зменшується. Нелінійна залежність концентрації поглиненого кисню від часу спостерігається при різних концентраціях радикального ініціатора і NHPI. Причиною цього може бути витрачання ініціатора або деструкція поліпероксиду і залучення продуктів окиснення у вторинні перетворення. Згідно з механізмом Майо [170, 171] поліпероксид розкладається по О-О зв'язку з утворенням макроалкоксирадикалів, які далі можуть ініціювати полімеризацію (реакції виродженого розгалуження ланцюгів) або зазнавати фрагментації до низькомолекулярних карбонільних сполук, які описуються рівняннями (5.1)–(5.2).

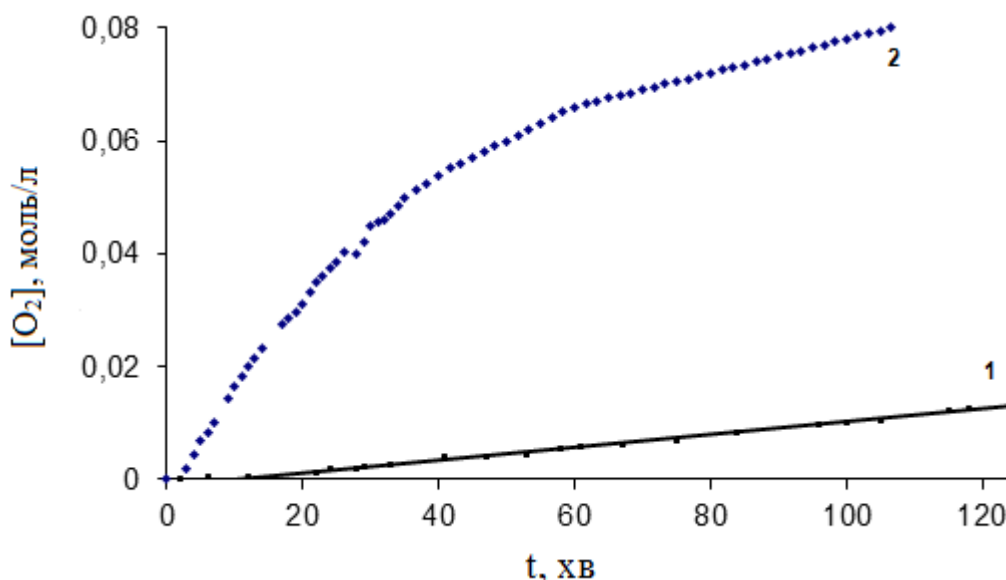
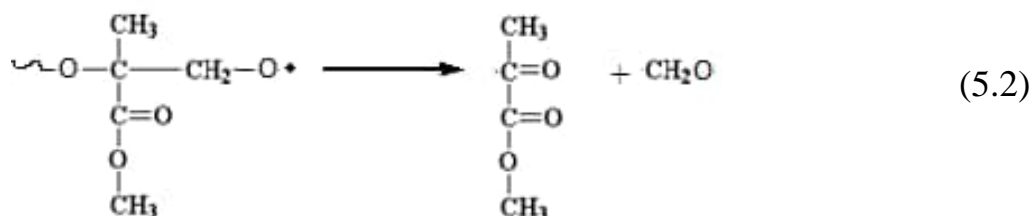
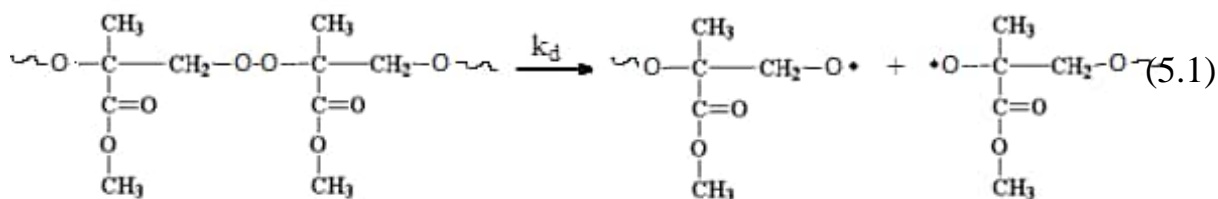
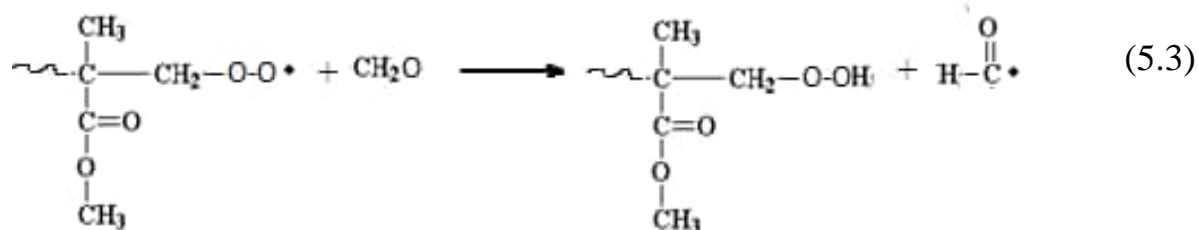


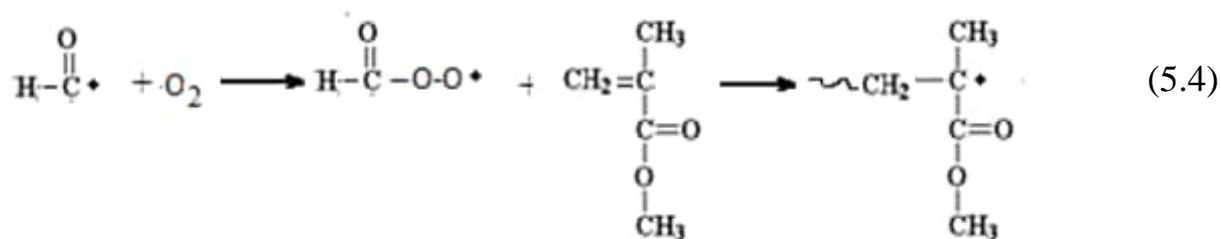
Рис. 5.9 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні метилметакрилату в присутності NHPI і АІБН. [NHPI] = 0,02 моль/л; [АІБН] = 0,02 моль/л. 1) 30 °С, 2) 66 °С.



Але реакція виродженого розгалуження повинна приводити до збільшення швидкості окиснення, а не навпаки. Причиною спостережуваного уявного зменшення поглинання кисню може бути виділення газоподібного формальдегіду. В оксидаті, який отримали при окисненні ММА при 70 °С окрім поліпероксиду і субстрату, що не прореагував, виявлені формальдегід і метилпіруват. Формальдегід визначали за якісною реакцією з хромотроповою кислотою – з'являється темно-синє забарвлення розчину. Метилпіруват ідентифікували в оксидаті методом ^1H ЯМР-спектроскопії за сигналами метокси (3,88 ppm) і метильної (2,48 ppm) груп. Формальдегід також може виступати як ефективний передатчик ланцюга [380]. Нами встановлено, що додавання параформу до реакційної суміші, яка містить мономер, АІБН і NHPI приводить до різкого зменшення швидкості окиснення.

Виявлення гідропероксидних кінцевих груп у поліпероксиді ММА підтверджує протікання реакцій (5.3)–(5.4).





Термічна стабільність ППММА істотно залежить від механізму полімеризації [148], температури та природи ініціатора [151]. Підвищення температури або зменшення тиску кисню, як правило, супроводжується залученням продуктів окиснення у вторинні перетворення і збільшенням вмісту в полімерних ланцюгах простих етерних ланок. Термогравіметричний аналіз дає цінну інформацію щодо поліпероксидів. Були вивчені розпад ППММА і ПММА та проведена їхня порівняльна характеристика за допомогою термогравіметричного аналізу. Термогравіметричні залежності (ТГ) розпаду гомополімерів і поліпероксидів вінільних мономерів були отримані на термогравіметрі МЛМ - 120 в потоці азоту. Оксолат кальцію використовували як стандартну речовину. Наважку масою 20 мг поміщали в платиновий тигель і нагрівали зі швидкістю 10 °С/хв у температурному інтервалі від 20 °С до 450 °С. На рис. 5.10 представлені термограми TG полімерів ППММА і ПММА, отриманих у результаті окиснювальної і гомополімеризації ММА у присутності NHPI, а також термограма блок-кополімеру ММА і O₂.

Крива термограми гомополімеру має дві сходинки, що свідчить про те, що деструкція РММА здійснюється у дві стадії в температурному інтервалі 285–420 °С з максимумами при 300 і 390 °С (рис 5.10 (3)). Хід кривої термограми ППММА (рис. 5.10 (1)) дозволяє зробити висновок, що втрата ваги поліпероксиду відбувалася в одну стадію з рівномірною швидкістю. Зменшення ваги починається при температурі 140 °С, досягає максимальної швидкості при 150 °С і закінчується приблизно при 165 °С, що співпадає з даними [382, 383]. Наведені дані добре узгоджуються з результатами термогравіметричного аналізу ППММА і ПММА, отриманими шляхом ініційованої окиснювальної і

безкисневої полімеризації ММА [382]. Відповідно блок-кополімер піддається деструкції при температурі 140–420 °С у три стадії (рис. 5.10 (2)). Як видно з представлених даних, термогравіметричний аналіз може використовуватися для встановлення структури та ідентифікації термічних перетворень гомо- або кополімеру ММА.

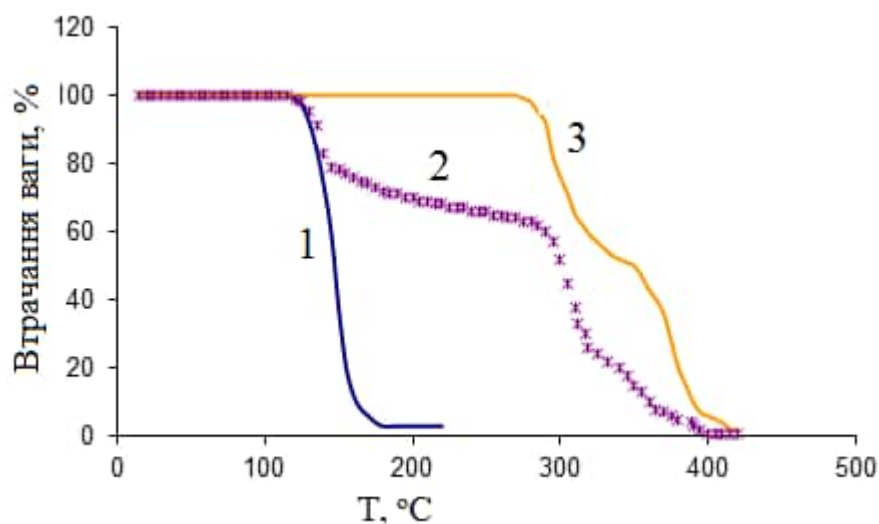
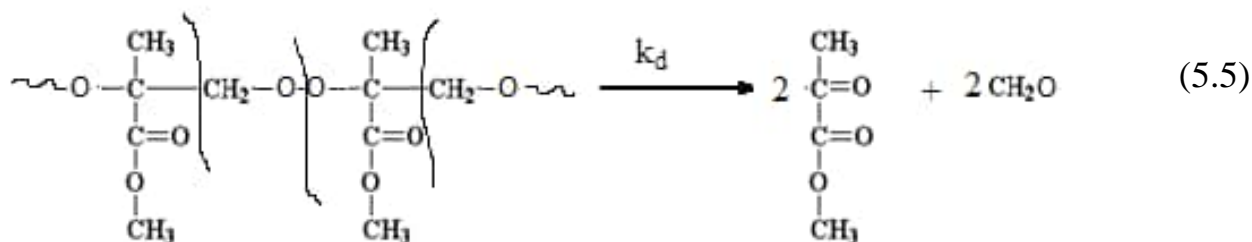


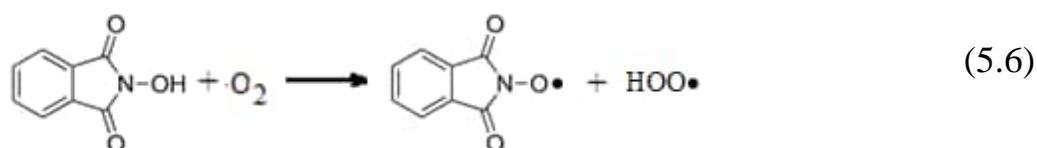
Рис. 5.10 – Термограми розпаду ППММА (1), блок-кополімеру ППММА і ПММА (2), ПММА (3), отриманих при ініціюванні NHPI при швидкості нагрівання 10 °С/хв у безкисневій атмосфері.

Термограма розпаду ППММА не відповідає механізму розпаду поліпероксиду за -OO- зв'язком з утворенням алкоксирадикалів, як вважають автори робіт [382, 383], оскільки далі відбувається фрагментація з утворенням низькомолекулярних продуктів, і ми спостерігали б двостадійний процес. Крім того, відомо, що розклад поліпероксиду є високо екзотермічним [163] процесом, а такі реакції, як правило, при мономолекулярному розпаді пероксидів супроводжуються синхронним розривом двох зв'язків з утворенням молекулярних продуктів [384, 385]. Таким чином, аналіз складу низькомолекулярних продуктів в оксидаті та дані з термогравіметричного аналізу свідчать про те, що поліпероксид ММА розкладається із синхронним розривом -O-O- та -C-C- зв'язків і утворенням метилпірувату та формальдегіду:



5.4 Ініціювання *N*-гідроксифталімідом процесу окиснення метилметакрилату

При взаємодії NHPI з радикалами ініціатора *in situ* утворюється радикал PINO, який бере участь у зародженні ланцюгів. За відсутності радикальних ініціаторів PINO може утворюватися за бімолекулярною реакцією з O₂. Підтвердженням цьому є наступне. Зазвичай, швидкість окиснення не залежить від парціального тиску кисню (при P_{O₂} > 100-200 мм рт. ст), оскільки кисень бере участь тільки в дифузійно-контрольованій стадії (R• + O₂ → ROO•). Дійсно, швидкість окиснення метилметакрилату при різному тиску кисню (128 та 760 мм рт. ст.), ініційованого АІБНом, практично не змінюється (5,62×10⁻⁶ і 5,48×10⁻⁶ моль/(л×с), відповідно). У присутності *N*-гідроксифталіміду – швидкість окиснення киснем і повітрям розрізняється в 2,3 рази (1,10×10⁻⁶ і 2,53×10⁻⁶ моль/(л×с)), відповідно. Це означає, що в стадії ініціювання за участю NHPI бере участь кисень. Крім того, в розділі 4.1 нами було показано, що радикал PINO може утворюватися в полімеризаційній системі за відсутності кисню - у цьому випадку радикалоутворення відбувається в результаті взаємодії молекули мономера з молекулою NHPI. При цьому утворюється комплекс за рахунок водневих зв'язків між субстратом (вінільним мономером) та NHPI, розпад якого приводить до утворення PINO і алкільного радикала мономера.



Неадитивність швидкостей окиснення (табл. 5.1) можна пояснити реакцією розпаду поліпероксидів і участю алкоксирадикалів в ініціюванні. Не зважаючи на те, що поліпероксиди розкладаються з помітними швидкостями при температурах вище 100 °С (дані термогравіметрії), утворення низькомолекулярних продуктів спостерігається вже при температурі 60–70 °С.

5.5 Окиснення стиролу, α -метилстиролу, акрилонітрилу, ініційоване *N*-гідроксифталімідом

Кінетику окиснення стиролу вивчали в середовищі ацетонітрилу при 66 °С. З представлених на рисунку 5.11 та таблиці 5.4 даних видно, що додавання NHPI в реакційну суміш, яка містить ініціатори, значно збільшує швидкість окиснення, крім того, поглинання кисню спостерігається у разі відсутності в реакційній суміші АІБНа.

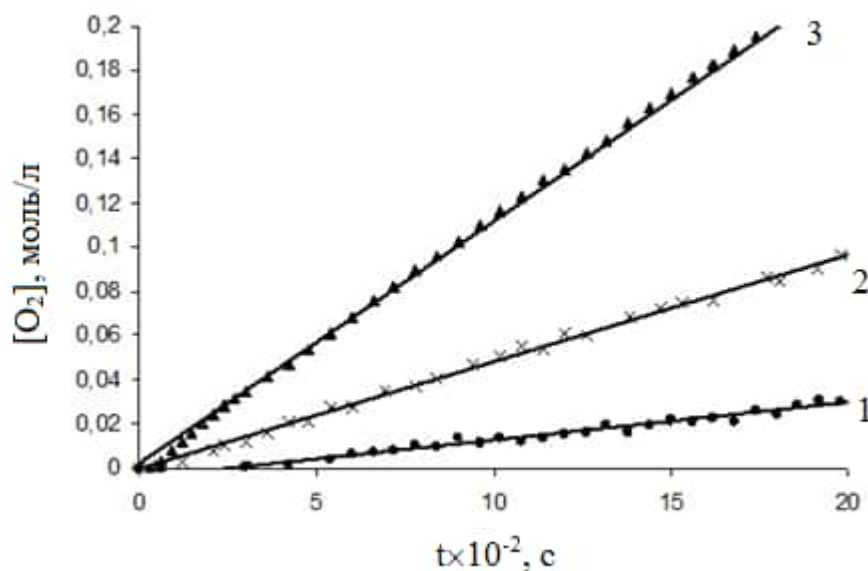


Рис. 5.11 – Кінетичні криві поглинання кисню при оксидативній полімеризації стиролу. Розчинник – ацетонітрил, 66 °С, тиск кисню 1 атм, в присутності: 1) NHPI; 2) АІБН; 3) NHPI і АІБН; $[\text{NHPI}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л і $[\text{АІБН}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Ст}] = 4,36$ моль/л

Таблиця 5.4 – Швидкості окиснення стиролу при 66 °С, атмосферному тиску кисню в присутності різних ініціюючих систем

$[\text{NHPI}]_0/10^{-3}$, моль/л	$[\text{AIBN}]_0/10^{-3}$, моль/л	$W_{\text{ок}}/10^{-6}$, моль/(л×с)
20,0		$16,8 \pm 0,3$
20,0	20,0	$98,3 \pm 0,5$
	20,0	$48,1 \pm 0,4$

Аналіз оксидату, отриманого при ініційованому окисненні стиролу в присутності системи NHPI – AIBN показав, що основним продуктом окиснення є поліпероксид. Структуру поліпероксиду стиролу підтверджували за допомогою ^1H ЯМР-спектра, представленого на рисунку 5.12. Сигнали протонів поліпероксиду в порівнянні з полістиролом зміщені в слабке поле через екранування атомами кисню [168]. Особливо відчутно це для протона H_α метинового фрагмента $-\text{CHOO}-$ (5,3 ppm у поліпероксиді і $-\text{CH}-$ 1,85 ppm у полістиролі) і протонів H_β метиленового фрагмента $-\text{CH}_2\text{OO}-$ (4,1 ppm у поліпероксиді $-\text{CH}_2\text{OO}-$ і 1,4 ppm у полістиролі), протони фенільного фрагмента також зміщені в слабке поле (7,1–7,3 ppm у поліпероксиді проти 6,4–6,7 ppm у гомополімері. Сигнали при 1,85 та 1,4 ppm взагалі відсутні, що свідчить про те, що ланки полістиролу $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ в отриманому полімері відсутні.

За даними проведеного нами термогравіметричного аналізу, температура розпаду поліпероксиду стиролу становить 150–160 °С. При проведенні окиснення при високих температурах, в оксидаті знайдено формальдегід і бензальдегід, який ідентифікували за реакцією з динітрофенілгідразином ($T_{\text{пл.гідразону}}$ 240 °С).

Окиснення акрилонітрилу, що має електронноакцепторну нітрильну групу, відбувається з високими швидкостями, але не приводить до утворення значної

кількості високомолекулярного поліпероксиду. Кінетичні дані з окиснення акрилонітрилу представлено в таблиці 5.5 та на рис. 5.13.

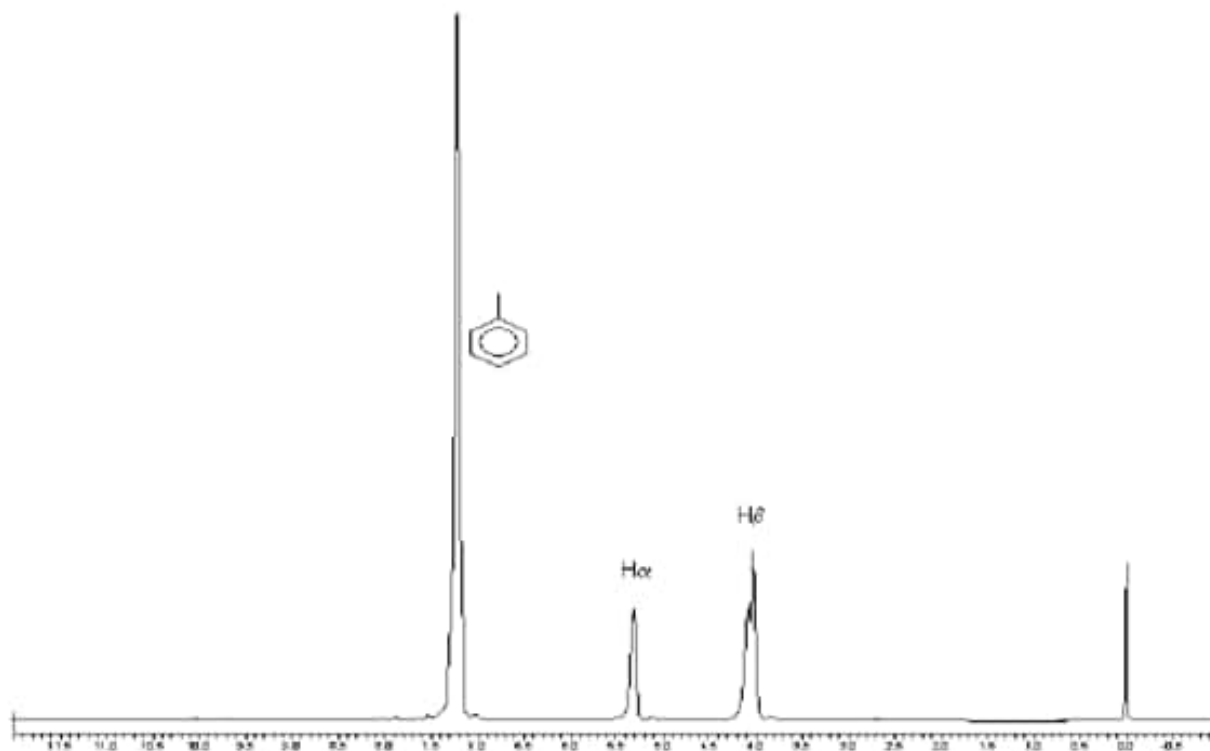


Рис. 5.12 - ^1H ЯМР-спектр поліпероксиду стиролу в CDCl_3 .

Таблиця 5.5 – Початкові швидкості окиснення акрилонітрилу молекулярним киснем у присутності NHPI, ПБ, АІБН та їх сумішей

$[\text{NHPI}]/10^{-3}$, моль/л	$[\text{ПБ}]/10^{-3}$, моль/л	$[\text{АІБН}]/10^{-3}$, моль/л	$W_{\text{ок}}/10^{-6}$, моль/(л×с)
	10,0		$20,7 \pm 0,3$
		5,0	$29,6 \pm 0,2$
5,0			$9,3 \pm 0,1$
5,0		5,0	$55,1 \pm 0,1$

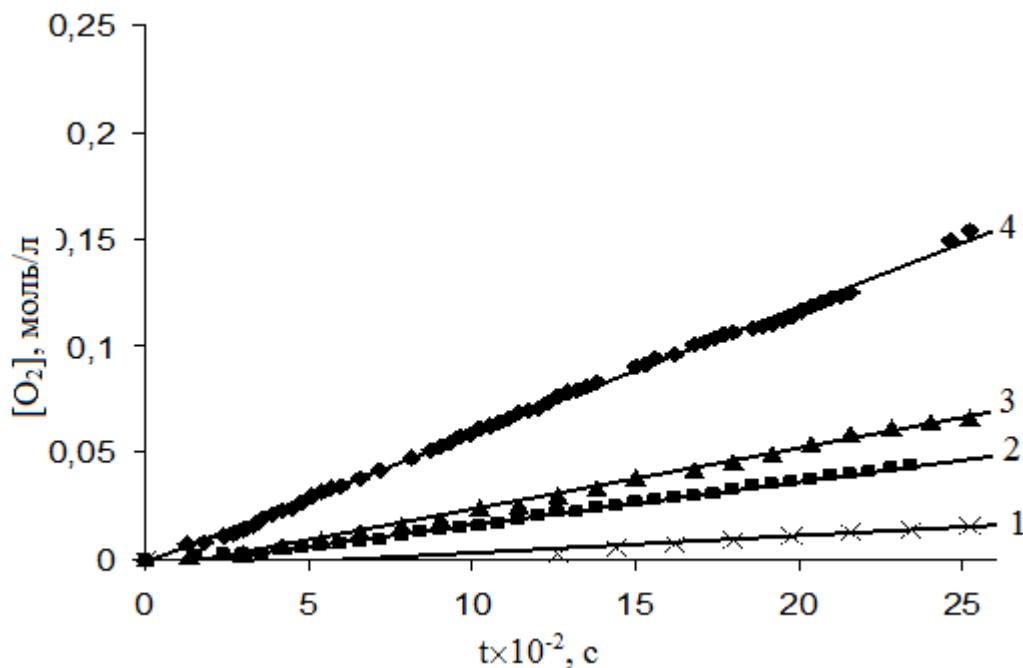


Рис. 5.13 – Кінетичні криві поглинання кисню при окиснювальній полімеризації акрилонітрилу в масі в присутності різних ініціаторів. 1 – $[\text{NHPI}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 – $[\text{БП}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; 3 – $[\text{АІБН}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; 4 – $[\text{АІБН}]/[\text{NHPI}]$; 66 °С.

Вивчено кінетику реакцій окиснення α -МСТ у присутності NHPI, АІБН та ініціюючої системи NHPI/АІБН в ацетонітрилі та етилацетаті (табл. 5.6). Показано, що швидкість окиснення вінільного мономера, ініційованого АІБНом у цих розчинниках має практично однакове значення ($W_{\text{ок}} = 11,62 \times 10^{-5}$ моль/(л×с) в ацетонітрилі і $10,45 \times 10^{-5}$ моль/(л×с) в етилацетаті). Швидкості окиснення α -метилстиролу, ініційованого NHPI, удвічі більші в етилацетаті ($67,2 \times 10^{-6}$ моль/(л×с)) порівняно з ацетонітрилом ($34,2 \times 10^{-6}$ моль/(л×с)).

Отримані дані свідчать про те, що додавання в реакційну систему складного естеру – етилацетату – приводить до підвищення швидкості окиснення вінільних сполук, і підтверджують механізм зародження радикалів за участю комплексів у процесах радикальної полімеризації та окиснення ненасичених сполук у присутності NHPI, як було показано в розділі 4.1.

Таблиця 5.6 – Початкові швидкості окиснення α -метилстиролу при 66 °С у присутності різних ініціюючих систем

Розчинник	$[\text{NHPI}]_0 \times 10^3$, моль/л	$[\text{AIBN}]_0 \times 10^3$, моль/л	$W_{\text{ок}} \times 10^6$, моль/(л×с)
AN	20,0		$34,2 \pm 0,3$
AN	20,0	20,0	$> 140,0$
AN		20,0	$116,2 \pm 0,3$
EtAc	20,0		$67,2 \pm 0,2$
EtAc	20,0	20,0	$> 140,0$
EtAc		20,0	$104,5 \pm 0,4$

Основний продукт окиснення α -метилстиролу – поліпероксид – був виділений за методикою, описаною вище, та проаналізований за допомогою ЯМР-спектроскопії (рис. 5.14).

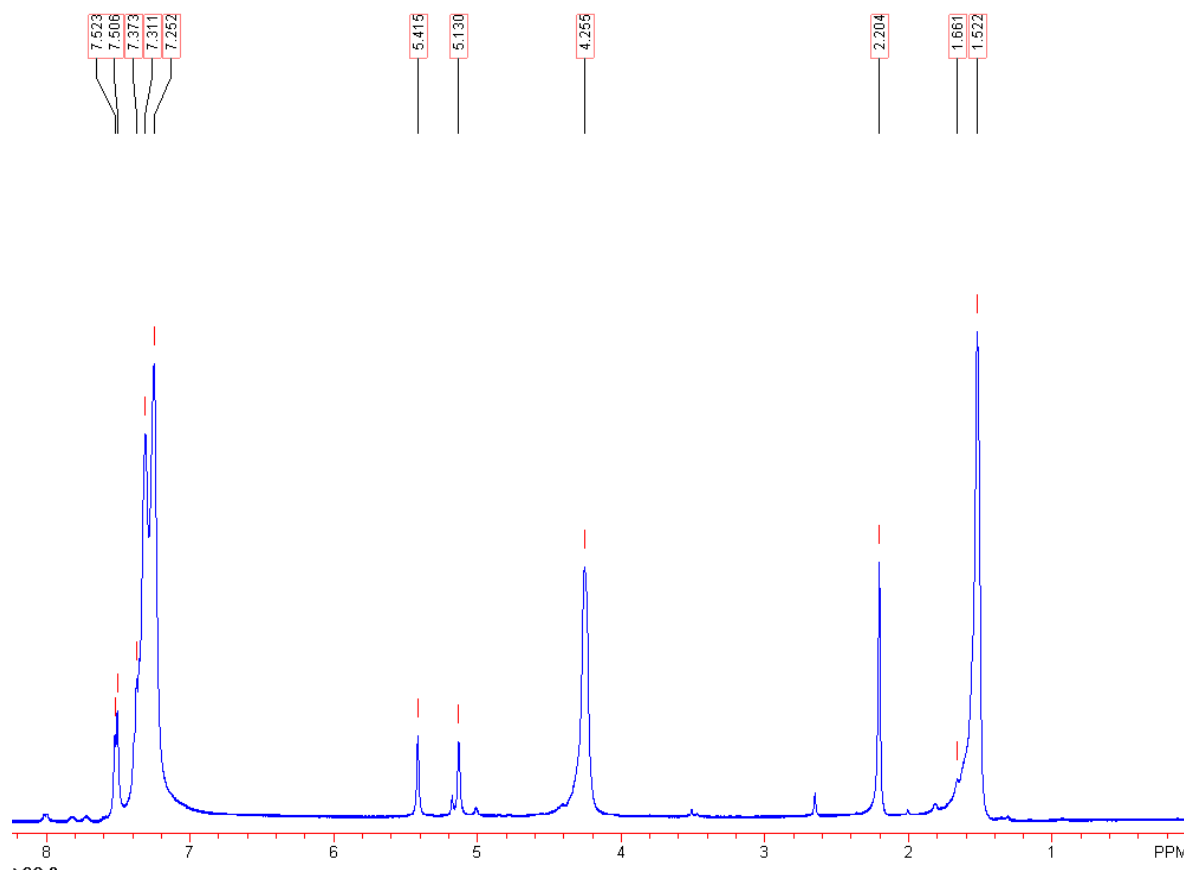


Рис. 5.14 - ^1H ЯМР-спектр поліпероксиду α -метилстиролу в CDCl_3

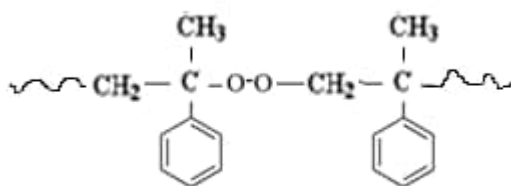


Рис. 5.15 – Структура поліпероксиду α -метилстиролу.

Як і у випадку поліпероксиду ММА та стиролу, поліпероксид α -МСТ має регулярну структуру, в якій чергуються ланки мономеру і кисню. Про це свідчать сигнали при 1,5; 4,0–4,2; 5,3; 7,2–7,3 ppm. (див. табл. 5.7). Гомополімер у даних умовах не утворюється. У спектрі також спостерігаються сигнали ароматичних протонів PINO, як кінцевої групи при 7,75–8,00 ppm.

Таблиця 5.7 – Сигнали протонів у ^1H ЯМР-спектрі поліпероксиду α -метилстиролу (у лапках для порівняння наведені хімічні зсуви з [150])

Хімічний зсув, ppm	Структурний фрагмент
1,52 (1,46)	α -CH ₃
4,02–4,22 (4,19)	-CH ₂ O-
7,25–7,30 (7,2)	протони фенільної групи
Зсуви залишкового мономеру α -метилстиролу	
2,21	α -CH ₃
5,13	=CH ₂
5,41	=CH ₂
7,52	Протони фенільної групи α -МС
Протони кінцевих груп	
7,75–8,00	Протони бензольного кільця NHPI

У продуктах окиснення α -МСТ, крім поліпероксиду, виявлені низькомолекулярні сполуки – ацетофенон і формальдегід. Ацетофенон визначали в оксидаті методом ^1H ЯМР-спектроскопії за сигналами ароматичних протонів (7,95 ppm) та метильної групи (2,58 ppm). Утворюються ці сполуки у результаті термічної деструкції поліпероксиду з синхронним розривом -OO- та C–C зв'язків.

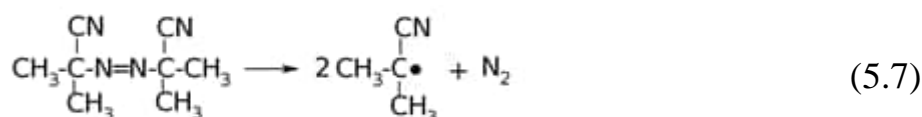
Проведення полімеризації при низьких температурах дає можливість мінімізувати процес деструкції поліпероксиду і тим самим підвищити його вихід. Дані таблиці 5.8 показують, що додавання стеарату Co (II) в концентрації 0,1 моль/л і зниження температури окиснення також приводить до значного збільшення виходу поліпероксиду.

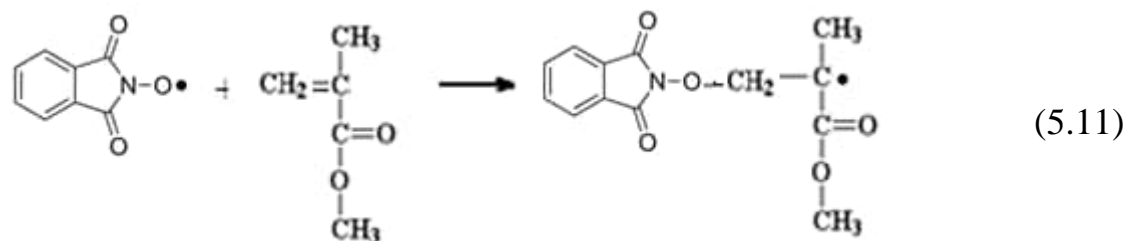
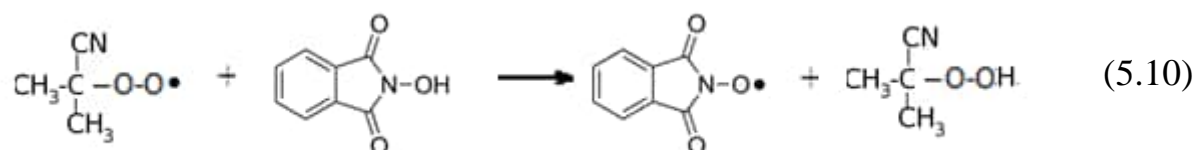
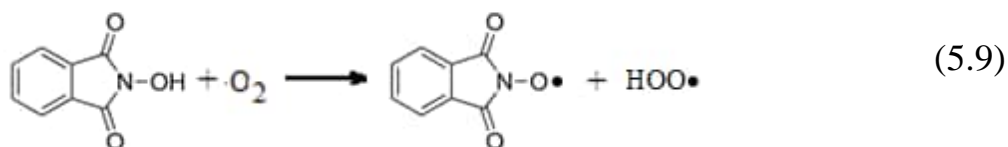
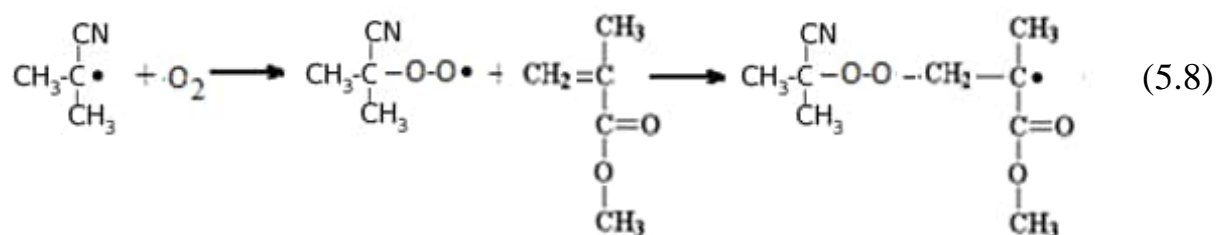
Таблиця 5.8 – Вихід поліпероксиду α -метилстиролу при аеробному окисненні α -метилстиролу (3,85 моль/л) в ацетонітрилі чере 5 годин

T, °C	[NHPI] ₀ /10 ⁻² , моль/л	[AIBN] ₀ /10 ⁻² , моль/л	[Co(St)2] ₀ /10 ⁻² , моль/л	Вихід поліпероксиду %
55		2,0		10,0
55	2,0		2,0	6,0
40	2,0		0,1	18,0

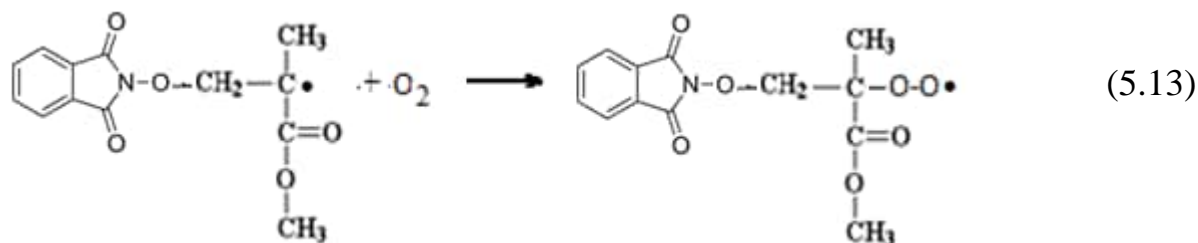
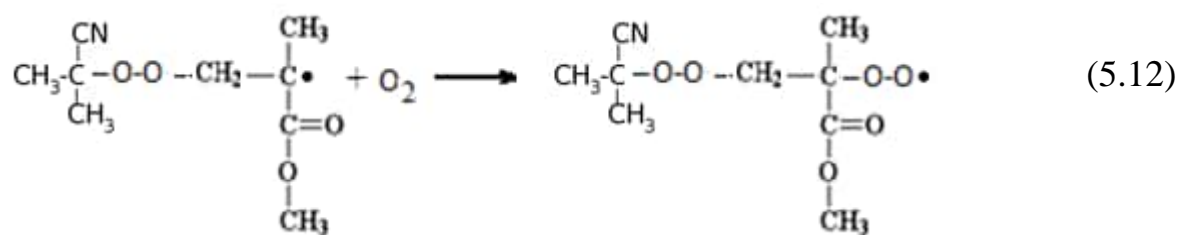
Виходячи з кінетичних даних та вивчення продуктів реакції, процес окиснення вінільних мономерів молекулярним киснем за участю *N*-гідроксифталіміду відбувається за радикально-ланцюговим механізмом з утворенням поліпероксиду:

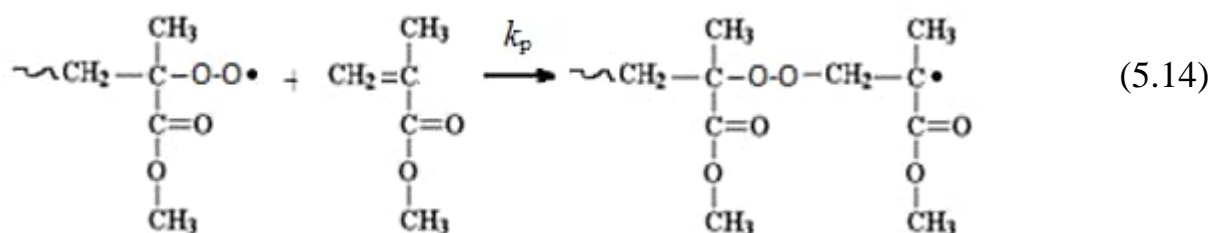
Ініціювання:



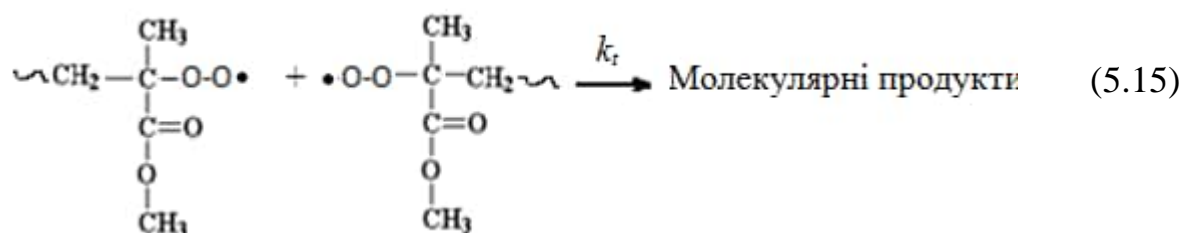


Продовження ланцюгів:

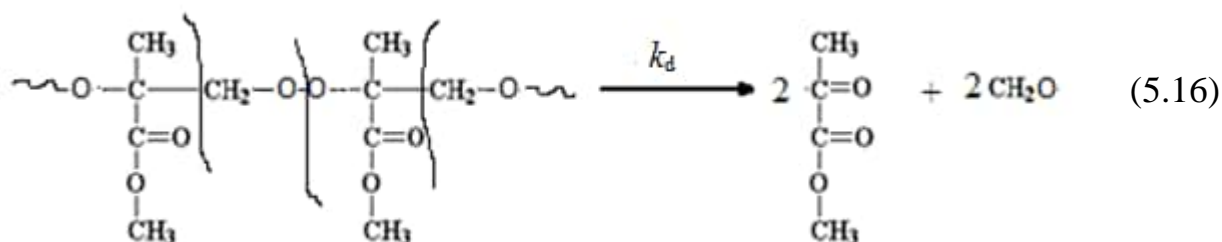




Обрив ланцюгів:



Розпад поліпероксида:



2-Ціано-2-пропилпероксирадикали, що утворюються з АІБН за реакціями (5.7) і (5.8), ініціюють полімеризацію, а також здатні генерувати PINO шляхом відриву атома водню від молекули NHPI (5.10). Крім того, PINO може утворюватись при окисненні NHPI молекулярним киснем (5.9) – ця реакція ініціювання є основною за відсутності АІБН. PINO реагує з мономером з утворенням радикала метилметакрилату (5.4). С-центровані радикали, що утворились за реакціями (5.8) і (5.11), швидко взаємодіють з киснем до пероксирадикалів (5.12) і (5.13), які далі беруть участь у стадії продовження ланцюгів (5.14). Обрив відбувається шляхом бімолекулярної рекомбінації пероксирадикалів (5.15). Основним продуктом оксидативної полімеризації є

поліпероксид метилметакрилату, який при температурах вище 100 °С розпадається з утворенням формальдегіду і метилпірувату (5.16). Формальдегід може брати участь у реакції переносу ланцюгів (5.3) і (5.4).

Альтернативою реакції (5.14) може бути реакція відриву атома водню від метильної групи з утворенням гідропероксиду. Такі поліпероксиди повинні бути ще більш слабкими [386]. Аналітичними методами (наприклад, йодометричне титрування) розрізнити гідропероксидну і пероксидну групи доволі складно. В ЯМР-спектрах ми бачимо сигнали протонів, які можна віднести до гідропероксидних груп, але це можуть бути кінцеві групи, оскільки вони мають дуже малу інтенсивність (рис. 5.8). Крім того, як було зазначено в розділі 1, така реакція для більшості звичайних полімерів з насиченими ланцюгами характеризується позитивною вільною енергією Гіббса, у тому числі для поліметилметакрилату [174].

5.6 Реакційна здатність мономерів у реакціях окиснення в присутності *N*-гідроксифталіміду

Для кращого розуміння і пояснення реакційної здатності радикалів і мономерів у процесах окиснення вінілових мономерів необхідно розглянути константи швидкості реакцій приєднання поліалкільних, поліпероксирадикалів, радикалу $\text{PINO}\cdot$ до подвійного зв'язку вінільних мономерів. Усі ці дані наведено в таблиці 5.9. Як видно з даних таблиці, константи швидкості реакцій приєднання алкільних радикалів до подвійного зв'язку вінільних мономерів дуже високі і змінюються в межах одного порядку. Відомо [87, 93], що алкільні радикали проявляють нуклеофільний характер у реакціях приєднання і, відповідно, високу реакційну здатність стосовно електронodefіцитних мономерів, які мають сильні електроноекцепторні групи в α -положенні до подвійного зв'язку, наприклад, акрилатів. Це демонструють дані таблиці 5.9, де приведені константи приєднання до π -зв'язку «власних» поліалкільних радикалів ($k_{M\cdot}$). У процесі окиснювальної

полімеризації алкільні радикали перетворюються на пероксильні за реакцією $\sim M^{\bullet} + O_2 \rightarrow \sim MO_2^{\bullet}$. Пероксирадикали значно менш активні в реакціях приєднання, але легко реагують з мономерами з високою густиною π -зв'язку, тобто є електрофільними частинками і для них часто вирішальне значення мають полярні ефекти [92, 97].

Таблиця 5.9 – Значення величини окиснювальності ($k_p/2k_t^{1/2} \times 10^2$, (л/(моль×с))^{1/2}) і константи швидкості приєднання поліпероксильних радикалів ($k_{MO_2^{\bullet}}$, л/(моль×с)), алкільних ($k_{M^{\bullet}}$, л/(моль×с)), трет-бутилпероксильного ($k_{CH_3COO^{\bullet}}$, л/(моль×с)) і радикалу PINO (k_{PINO} , л/(моль×с)) до π -зв'язків вінільних сполук

Мономер	$k_p/2k_t^{1/2} \times 10^3$ 30 °C [355]	$k_{MO_2^{\bullet}}$ 30 °C [387]	$k_{M^{\bullet}}$ 27 °C	$2k_t \times 10^{-7}$ 30 °C [387]	k_{PINO} , 20 °C	$k_{CH_3COO^{\bullet}}$, 30 °C [387]
α -МСТ	13	10	–	0,06	>>120	2,9
Ст	6,3	41	93 [388]	4,2	115 ± 1	1,3
АН	0,46	3,2		4,0	0,035 ± 0,009	0,01
ММА	0,36	1,0	345 [389, 183]	0,8	4,55 ± 0,08	0,08
МА	0,14	0,6	19000 [181]	1,7	0,114 ± 0,006	0,02

Реакційна здатність вінільних мономерів у процесах окиснювальної полімеризації буде визначатися природою замісника в α -положенні до подвійного зв'язку, яка активована π - π -спряженням або індуктивним впливом. Електронодонорні замісники збільшують електронну густиною π -зв'язку в молекулі субстрату і тим самим підвищують реакційну здатність мономерів у реакціях продовження ланцюгів, але, разом з тим, зменшують активність утворених пероксирадикалів, тобто більш активний π -зв'язок реагує з менш

активним радикалом, що і позначається на величинах констант продовження ланцюгів (див. табл. 5.9). Крім того, введення замісників у α -положення до подвійного зв'язку, незалежно від їхньої полярності, призводить до виникнення стеричних утруднень, особливо в реакціях обриву пероксирадикалів. З таблиці 5.9 видно, що константа продовження ланцюгів для α -метилстиролу значно менша, ніж для стиролу, оскільки його «власний» пероксирадикал малоактивний в реакції продовження ланцюгів, хоча й атакує субстрат з високою густиною π -зв'язку. Разом з тим, стерично утруднені третинні пероксирадикали α -метилстиролу мають низьку константу обриву, тому величина окиснювальності ($k_p/2k_t$) для цього мономеру значно вища, ніж для інших алкенів, внаслідок чого ми спостерігаємо високу швидкість окиснення (див. табл. 5.6).

У розділі 4.2 обговорюється реакційна здатність радикала PINO та мономерів у реакціях приєднання до подвійного зв'язку, показано електрофільний характер радикала в цих реакціях [390]. З табл. 5.9 видно, що мономери з донорними замісниками набагато швидше реагують з PINO, ніж мономери з акцепторними замісниками. Для PINO k_{add} в ряду стирол – акрилонітрил знижується більше, ніж на 4 порядки, а для високомолекулярних радикалів MO_2^\bullet різниця в значеннях констант приєднання становить два порядки.

Отримані дані дозволяють порівняти активність PINO та пероксильних радикалів відносно вінільних сполук: для порівняння обрано *трет*-бутилпероксильний радикал, для якого відомі константи приєднання до π -зв'язку [387].

Залежність $\log k_{PINO}$ від $\log k_{CH_3COO^\bullet}$ для реакцій приєднання представлено на рис. 5.16. Спостерігається досить задовільна кореляція для чотирьох експериментальних констант швидкостей приєднання PINO та CH_3COO^\bullet до вінільних сполук при 20 °C та 30 °C, відповідно.

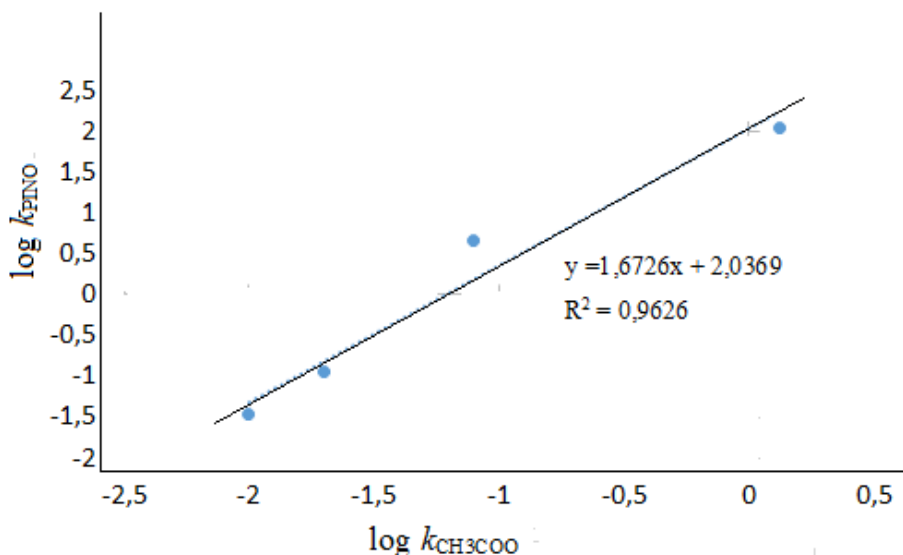


Рис. 5.16 – Залежність $\log k_{\text{PINO}}$ від $\log k_{\text{CN}_3\text{COO}\cdot}$ для реакцій приєднання до вінільних мономерів.

Різниця в селективності приєднання для двох радикалів досить висока і пояснюється нижчою електрофільністю пероксильних радикалів порівняно з PINO і підвищенням ролі полярних структур у перехідному стані для реакції $\text{PINO} + >\text{C}=\text{C}<$, в якому має місце значний перенос електронної густини з подвійного зв'язку на кисень радикала.

Отже, кінетичні дослідження оксидативної полімеризації вінільних мономерів у присутності NHPI і аналіз продуктів окиснення показали, що NHPI ініціює кополімеризацію вінільних сполук і O_2 в м'яких умовах з утворенням регулярних поліпероксидів [391], структури яких та термічну стабільність досліджено за допомогою ІЧ-, ЯМР-спектроскопії і термогравіметричного аналізу. Процес, ініційований NHPI, можна проводити при низьких температурах, тим самим пригнічувати побічні реакції, наприклад, розпад поліпероксиду, і підвищувати його вихід.

РОЗДІЛ 6

ОКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ *N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ

6.1 Окиснення аценафтену в присутності *N*-гідроксифталіміду

Для з'ясування механізму дії ННРІ в процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем детально було досліджено кінетику та продукти окиснення аценафтену як модельної реакції.

Кількість кисню, що поглинається реакційною системою, вимірювали на газоволюмометричній установці. Реакцію проводили при 75 °С, концентрації компонентів реакційної суміші складали: $[AIBN]_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[NHPI]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[AcNph]_0 = 0,1$ моль/л. Результати представлено в табл. 6.1 і на рис. 6.1. З наведених даних видно, що спостерігається сильний синергетичний ефект каталітичної системи ННРІ/АІБН, що є прямим доказом дії ННРІ як каталізатора, а не ініціатора. У присутності тільки ННРІ поглинання кисню не відбувається.

Таблиця 6.1 – Швидкості окиснення аценафтену ($[AcNph]_0 = 0,1$ моль/л) молекулярним киснем у хлорбензолі при 75 °С в присутності різних каталітичних систем

$[AIBN] \times 10^3$, моль/л	$[NHPI] \times 10^3$, моль/л	$W \times 10^5$, моль/(л×с)
2,5	-	0,1
-	5,0	<0,1
2,5	5,0	1,6

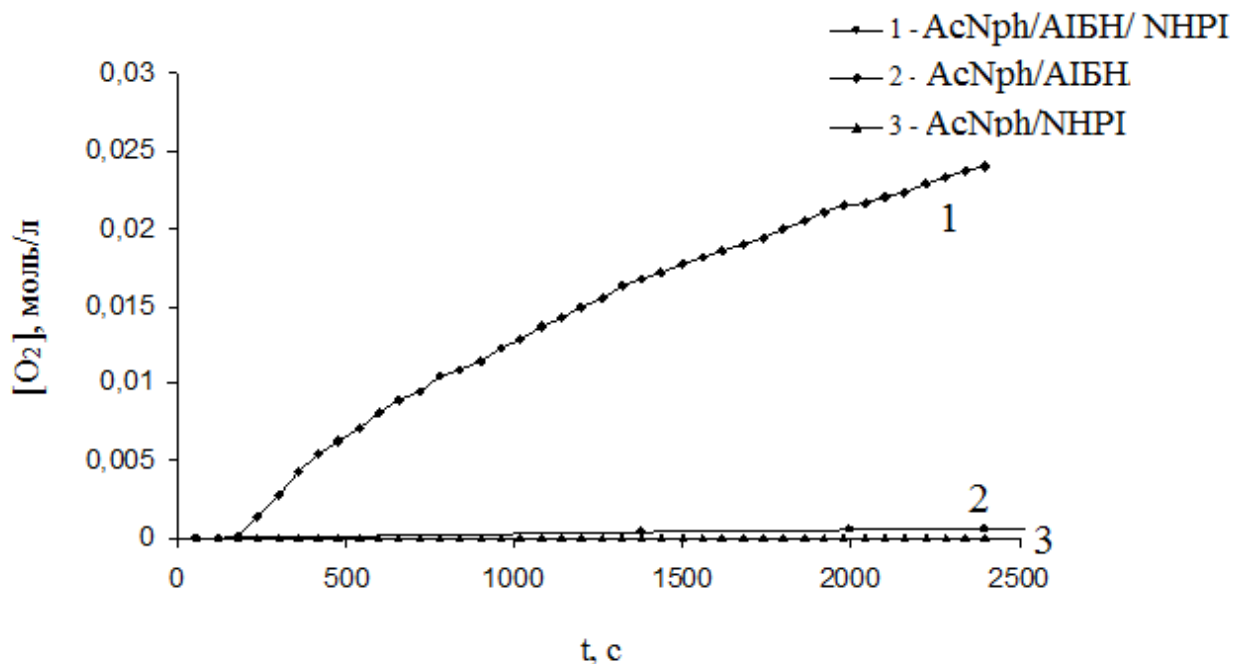


Рис. 6.1 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні ацетнафтену (0,1 моль/л) молекулярним киснем у хлорбензолі.

Детально було досліджено залежності швидкості окиснення ацетнафтену молекулярним киснем у присутності NHPI від концентрації субстрату (рис. 6.2), каталізатора NHPI (рис. 6.3), ініціатора (рис. 6.4).

Як видно з рисунка 6.2, в інтервалі концентрацій від 0,1 до 1,54 моль/л спостерігається пряmlinійна залежність швидкості окиснення від концентрації, що погоджується з рівнянням (1.22). Перегин залежності при концентрації 0,1 моль/л може свідчити про перехід від окиснення в режимі коротких ланцюгів до довгих ланцюгів.

Подальше дослідження кінетики і механізму реакції у присутності NHPI проводилося при концентрації субстрату 0,1 моль/л.

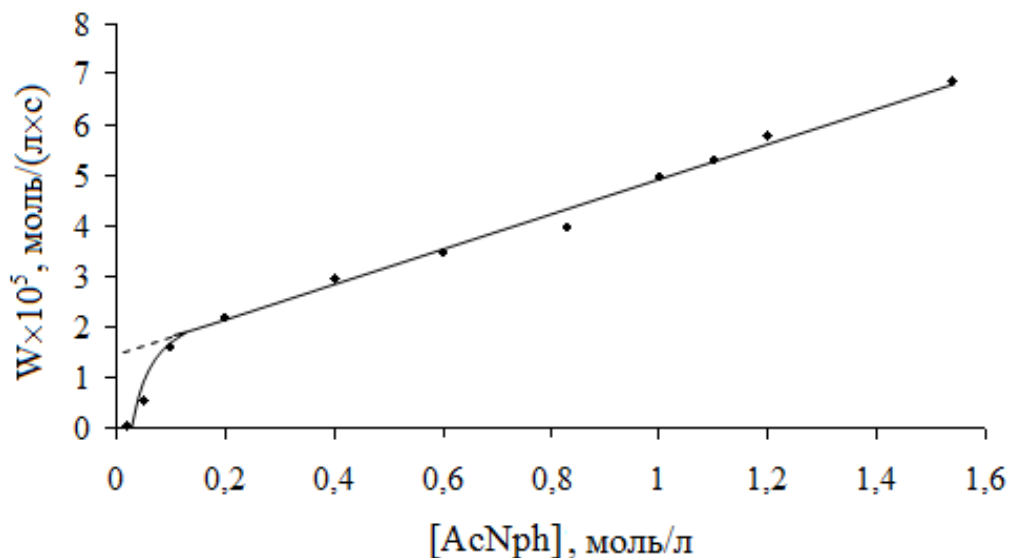


Рис. 6.2 – Залежність швидкості окиснення ацетнафтену від концентрації субстрату в хлорбензолі. $[AIBN] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[NHPI] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $75^\circ C$

При окисненні ацетнафтену при різних початкових концентраціях ініціатора (концентрація $NHPI$ дорівнювала $0,1$ моль/л) спостерігається прямолінійна залежність загальної швидкості окиснення від квадратного кореня з концентрації ініціатора (рис. 6.3), що також узгоджується з рівнянням (1.22).

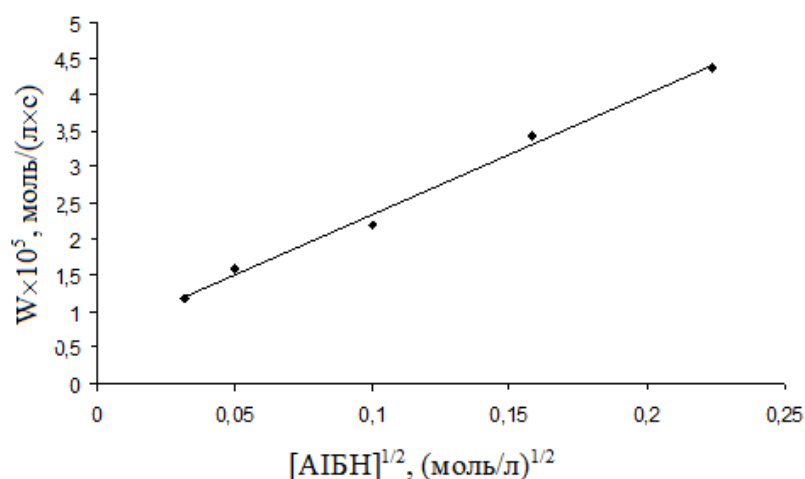


Рис. 6.3 – Залежність швидкості окиснення ацетнафтену від концентрації $AIBN$. $[AcNph] = 0,1$ моль/л, $[NHPI] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $75^\circ C$.

Швидкість ініціювання (W_i) визначали за допомогою методу інгібіторів. В якості інгібітора використовували 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (іонол). Згідно з методом, швидкість ініціювання розраховується за рівнянням (6.1):

$$W_i = \frac{f}{\tau} [InH]_0, \quad (6.1)$$

де f – коефіцієнт ефективності інгібітора (середнє число радикалів, що загинули у розрахунку на одну молекулу вихідного інгібітора); τ – період індукції, с; $[InH]_0$ – початкова концентрація інгібітора, моль/л. Використання рівняння (6.1) є коректним у разі чіткого виходу з періоду індукції та зберігання початкової швидкості окиснення за відсутності інгібітора.

На рис. 6.4 наведено залежність періоду індукції від концентрації іонолу, з якої розраховували $W_i = (2,66 \pm 0,08) \times 10^{-7}$ моль/(л×с).

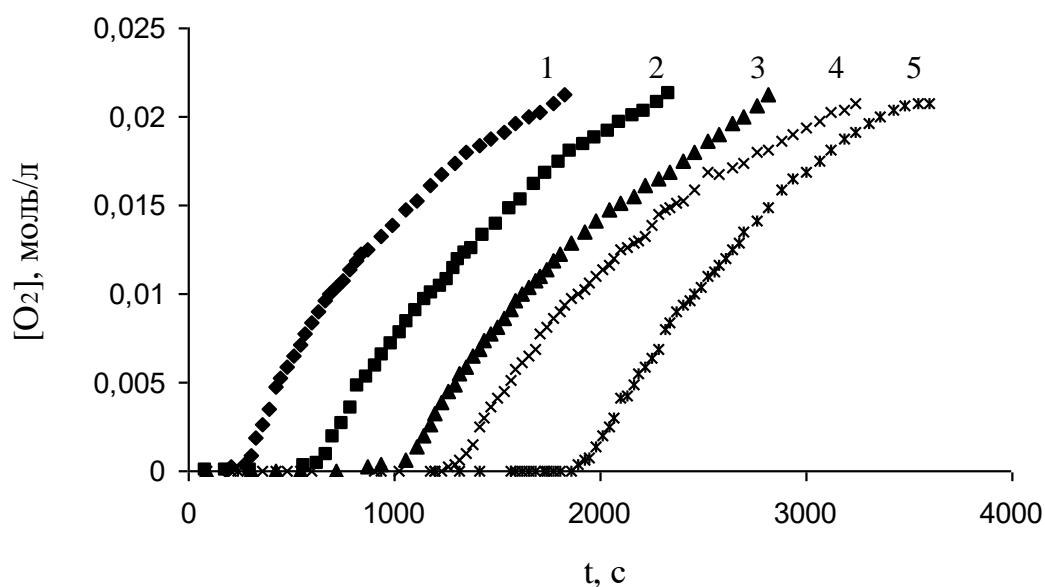


Рис. 6.4 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні аценафтену в хлорбензолі при різній концентрації інгібітора. $[InH]_0 \times 10^4$, моль/л: **1** – 0; **2** – 0,6; **3** – 1,0; **4** – 1,5; **5** – 2,1; $[AcNph]_0 = 0,1$ моль/л; $[AIBN]_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[NHPI]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л), 75 °С

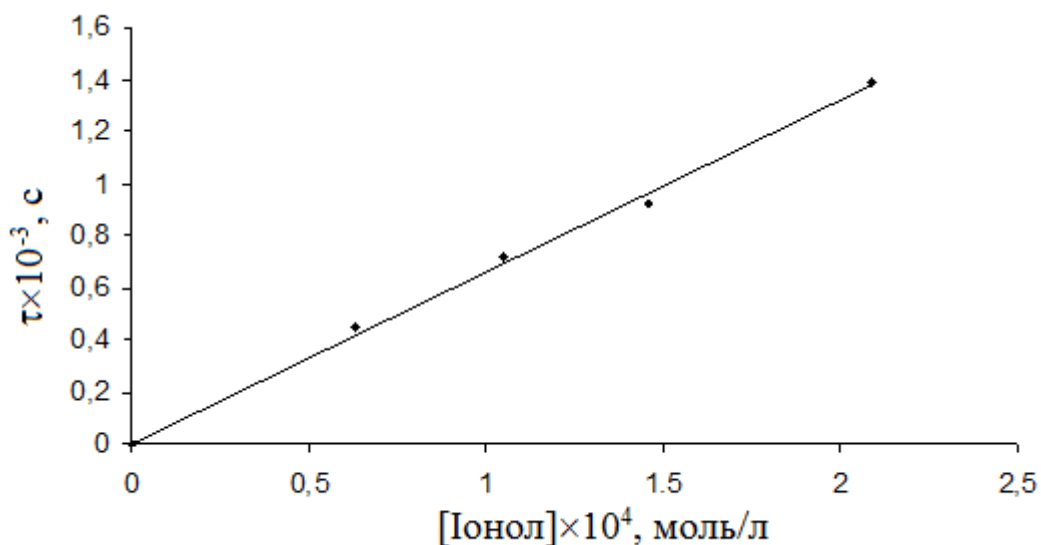


Рис. 6.5 – Залежність періоду індукції від концентрації іонолу при окисненні аценафтену у присутності АІБН і ННРІ. $[\text{AcNph}]_0 = 0,1$ моль/л; $[\text{АІБН}]_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ННРІ}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л); 75°C

Якщо ННРІ не бере участі в стадії зародження ланцюгів, то швидкість ініціювання повинна дорівнювати швидкості розпаду ініціатора АІБНа (рівняння (6.2)):

$$W_i = 2 \cdot e \cdot k_d \cdot [\text{АІБН}], \quad (6.2)$$

де 2 – кількість радикалів, що утворюються при розпаді ініціатора, e – коефіцієнт інгібування (для АІБН дорівнює 0,7). Для АІБН була отримана константа розпаду ($k_d = 7,28 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) у хлорбензолі при 75°C . Розрахована за рівнянням (6.2) швидкість ініціювання $W_i = 2,56 \times 10^{-7}$ моль/(л×с) співпадає з отриманою за методом інгібіторів. Це свідчить про те, що за даних експериментальних умов ННРІ не бере участі у стадії ініціювання.

Отримані значення загальної швидкості окиснення аценафтену у присутності АІБН і ННРІ і швидкості ініціювання дозволяють визначити довжину кінетичного ланцюга згідно з $W_{\text{ок}}/W_i$. При $[\text{AcNph}]_0 = 0,1$ моль/л,

$[AIBN]_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л і $[NHPI]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л довжина кінетичного ланцюга складає $v \approx 63$, що дозволяє використовувати наближення довгих ланцюгів.

Окиснення аценафтену за різних концентрацій NHPI показало, що загальна швидкість окиснення прямо пропорційно залежить від концентрації каталізатора (рис. 6.6).

Конверсія (S, %) аценафтену при його окисненні з початковими концентраціями $[AIBN]_0 = 0,0025$ моль/л при 75°C за 40 хвилин складає 24 %. Її можна підвищити, якщо збільшити початкову концентрацію ініціатору. У таблиці 6.2 наведено значення конверсії аценафтену при різній початковій концентрації ініціатора. Значення конверсії отримані шляхом обробки експериментальних даних з окиснення аценафтену у присутності системи NHPI/AIBN (рис. 6.7). При розрахунку конверсії вважалося, що кількість окисненого аценафтену дорівнює кількості поглинутого кисню.

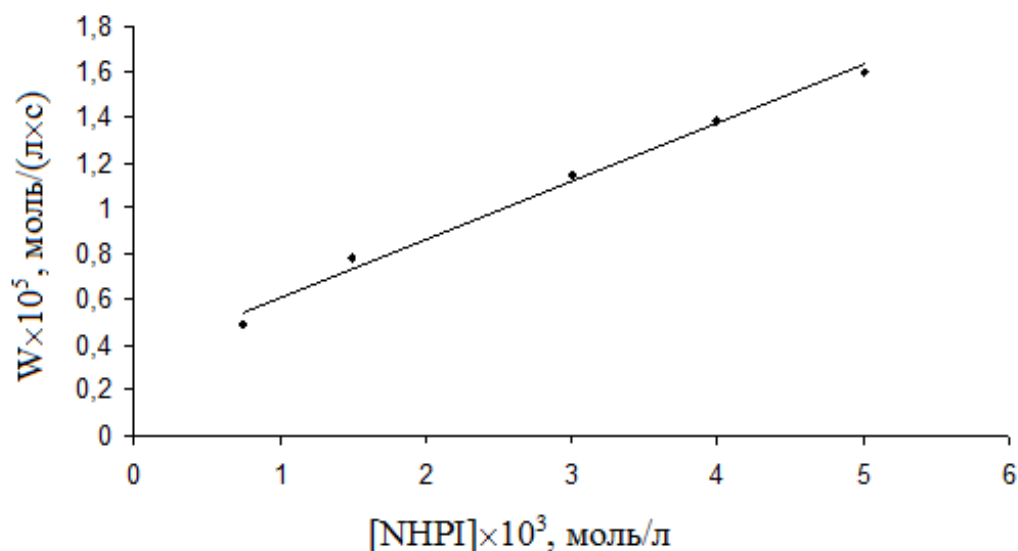


Рис. 6.6 – Залежність швидкості окиснення аценафтену від концентрації NHPI у хлорбензолі. $[AcNph] = 0,1$ моль/л; $[AIBN] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; 75°C .

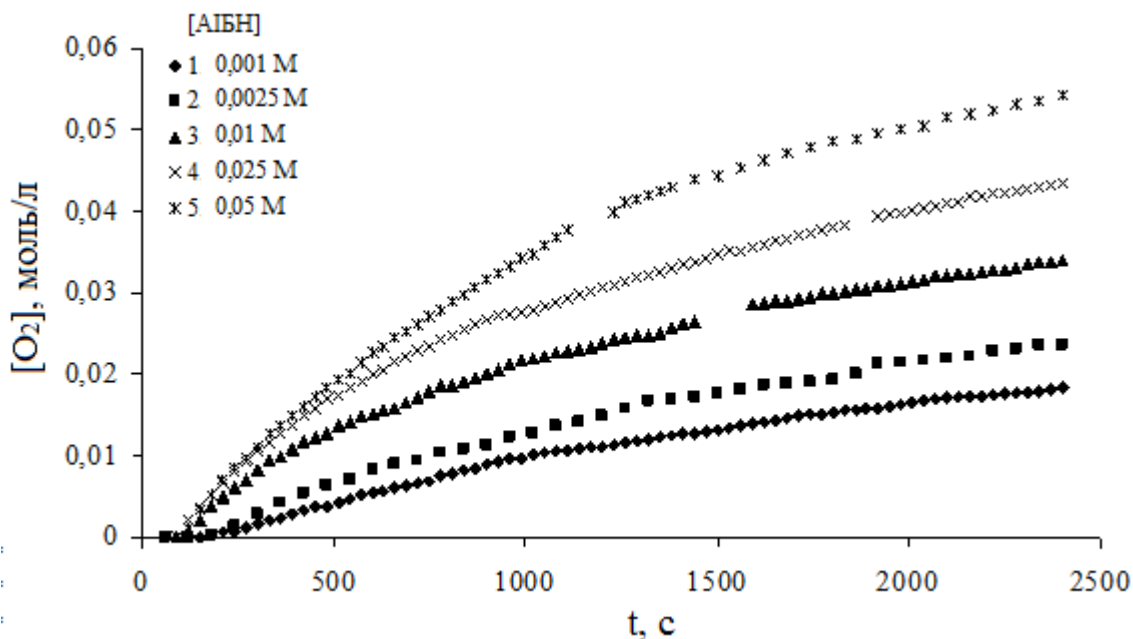


Рис. 6.7 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні ацетнафтену в хлорбензолі при різній концентрації ініціатора. $[AcNph] = 0,1$ моль/л; $[NHPI] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; 75 °С.

З метою визначення продуктів окиснення ацетнафтену молекулярним киснем у присутності каталітичної системи NHPI/AIBN було проведено окиснення ацетнафтену в реакторі барботажного типу у хлорбензолі при 75 °С протягом 6 годин. Йодометричне титрування реакційної суміші показало наявність гідропероксиду, який є первинним продуктом окиснення ацетнафтену молекулярним киснем. З рис. 6.8 видно, що після 4-х годин окиснення селективність за гідропероксидом знижується. Причиною цього може бути розпад гідропероксиду при зростанні його концентрації внаслідок участі у вторинних радикальних реакціях.

Ідентифікацію продуктів окиснення проводили за допомогою тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol» шляхом порівняння з індивідуальними речовинами. В оксидаті поряд із основним продуктом окиснення ацетнафтен-9-гідропероксидом виявлені ацетнафтен-9-он, ацетнафтен-9-ол і ацетнафтенхінон.

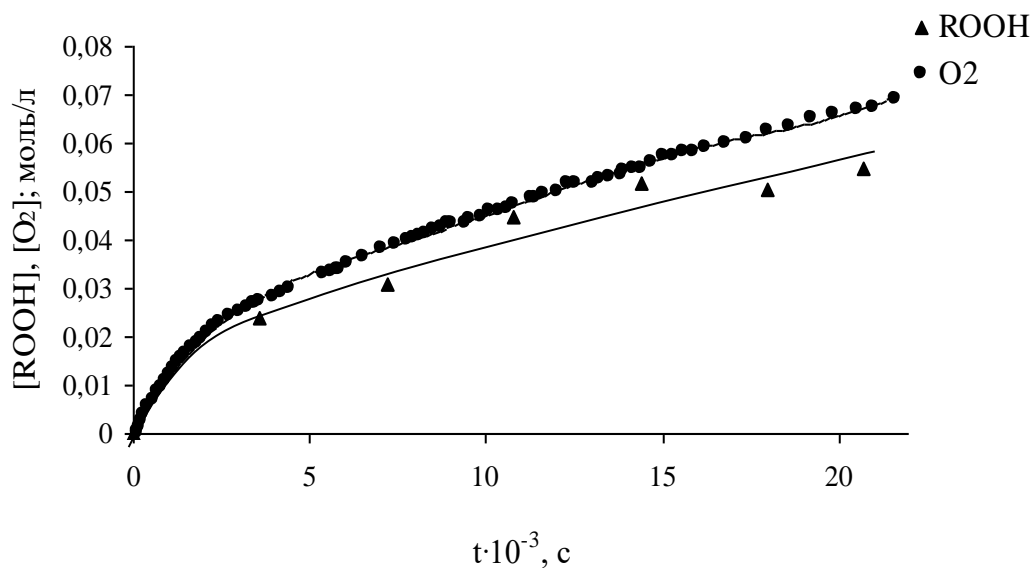
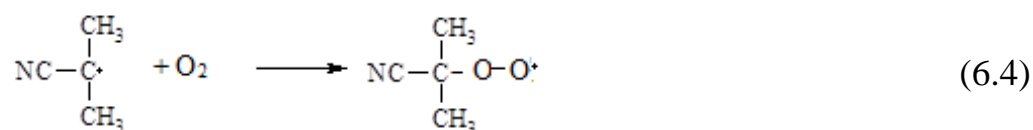
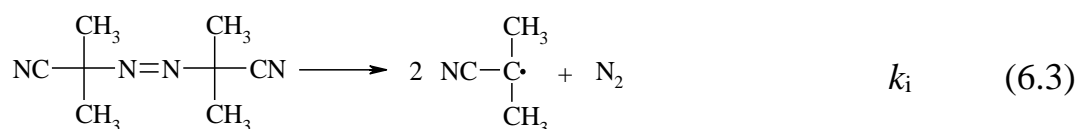
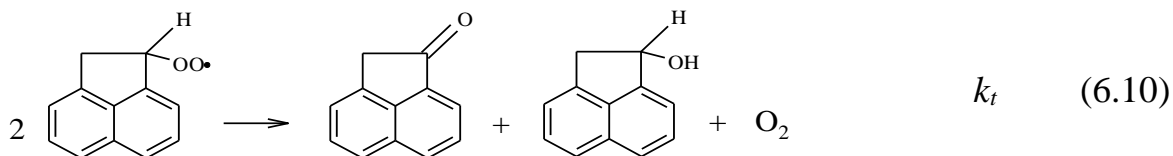
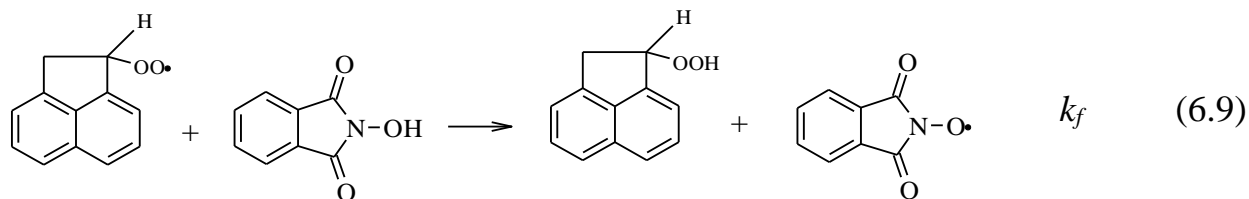
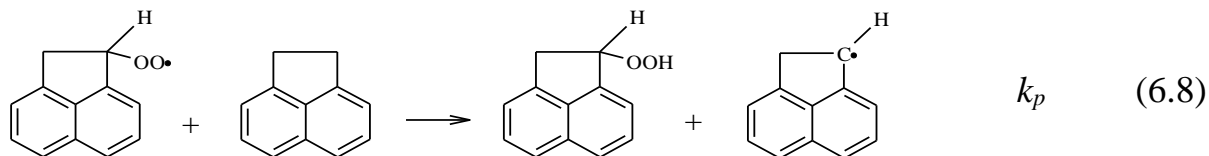
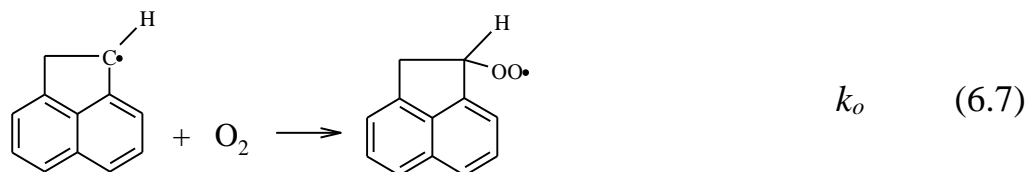
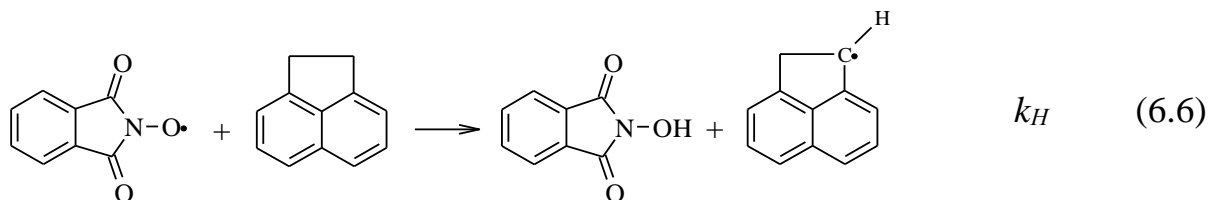
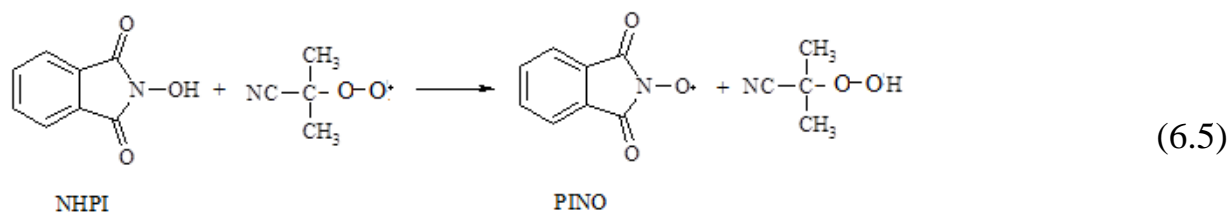


Рис. 6.8 – Вихід гідропероксиду і поглинання кисню під час окиснення ацетнафтену. $[\text{AcNph}] = 0,1$ моль/л; $[\text{NHPI}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{AIBN}] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; 75°C .

Аналіз отриманих експериментальних даних показав, що загальна швидкість окиснення ацетнафтену молекулярним киснем у присутності ініціатора АІБН і каталізатору NHPI лінійно залежить від концентрації NHPI, від кореня квадратного із концентрації ініціатора, що узгоджується з даними з окиснення органічних сполук у присутності NHPI [30]. Таким чином, можна зробити висновок, що окиснення ацетнафтену у присутності NHPI описується наступною схемою:





Одним із ключових реакційних частинок у наведеному механізмі є фталімід-*N*-оксильний радикал (PINO), що утворюється *in situ* в реакційній суміші шляхом взаємодії NHPI з ініціатором (реакція (6.5)). PINO відриває атом водню від СН-зв'язку аценафтену з утворенням відповідного алкільного радикала і регенерацією NHPI (реакція (6.6)). С-центрований радикал, що утворюється при цьому, у присутності кисню перетворюється на пероксильний радикал (реакція (6.7)), який у свою чергу взаємодіє з NHPI з утворенням PINO і гідропероксиду (реакція 6.9). Таким чином, процес перебігає шляхом повторення циклів елементарних стадій, де у межах кожного циклу регенерується NHPI.

Обрив здійснюється у результаті рекомбінації пероксирадикалів (реакція (6.10)), PINO в обриві не бере участі.

Згідно із запропонованим механізмом загальна швидкість окиснення описується рівнянням (1.22) і складається із двох складових – перша описує класичне ініційоване окиснення, а друга – каталітичний процес.

$$W_{\text{ок}} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_p [AcNph] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}} + k_f [NHPI] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}}$$

Рівняння підтверджено експериментально отриманими залежностями швидкості окиснення аценафтену від концентрації субстрату (рис. 6.2), каталізатора (рис. 6.6), ініціатора (рис. 6.3).

Використовуючи рівняння (1.22), було розраховано константу продовження ланцюгів (k_p) (реакція (6.8)) із залежності швидкості окиснення від концентрації аценафтену та константу швидкості стадії взаємодії NHPI із пероксильним радикалом (k_f) (реакція (6.9)) із залежності швидкості окиснення від концентрації каталізатора NHPI. При їхньому визначенні використовували раніше виміряну константу швидкості реакції рекомбінації (k_t) пероксирадикалів аценафтену в хлорбензолі при 75 °С, що дорівнює $3,4 \times 10^4$ л/(моль×с). 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).

6.2 Кінетика реакції взаємодії фталімід-*N*-оксильного радикала з молекулою аценафтену

Для дослідження кінетики реакції взаємодії фталімід-*N*-оксильного радикала з молекулою аценафтену було розроблено методику генерування PINO *in situ*.

PINO генерували шляхом окиснення NHPI органічним окисником йодбензол діацетатом (PhI(OAc)₂) в ацетонітрилі при співвідношенні початкових концентрацій реагентів $[NHPI]_0 : [PhI(OAc)_2]_0 = 10 : 1$. Накопичення і витрачання

радикала контролювали за допомогою УФ/видимої спектроскопії при λ_{\max} , як наведено в розділі 2.

Взаємодія PINO з молекулою аценафтену в умовах псевдопершого порядку за субстратом описується рівнянням 6.11:

$$\ln \frac{(A_t - A_\infty)}{(A_o - A_\infty)} = -k_{obs}t, \quad (6.11)$$

де A – оптична густина розчину; k_{obs} – спостережувана константа швидкості реакції взаємодії радикала PINO із субстратом.

При додаванні до суміші NHPI та окисника розчину аценафтену різної концентрації спостерігається різке зменшення оптичної густини, що свідчить про витрачання PINO в реакції із молекулою субстрату. На рис. 6.9 крива 1 відповідає накопиченню радикала, крива 2 – спонтанному розпаду радикала у відсутності субстрату. В момент максимального поглинання додавали аценафтен у надлишку (рис. 6.9, криві 3). Реакція взаємодії субстрату з радикалом перебігала в умовах псевдопершого порядку. При обробці отриманих кінетичних кривих у координатах $\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_o - A_\infty}$ від часу t були отримані значення

спостережуваних констант швидкості реакцій (k_{obs}) витрачання PINO. Отримана спостережувана константа швидкості описується рівнянням:

$$k_{obs} = k_d + 2k_H [\text{AcNph}], \quad (6.12)$$

де k_H – константа швидкості реакції взаємодії PINO з молекулою аценафтену; $[\text{AcNph}]$ – концентрація аценафтену. Коефіцієнт 2 перед k_H враховує витрачання

другої молекули PINO в результаті дуже швидкої реакції рекомбінації ($>10^7$, л/(моль×с) з алкільними радикалами субстрату R• і утворенням аддукту PINO-R.

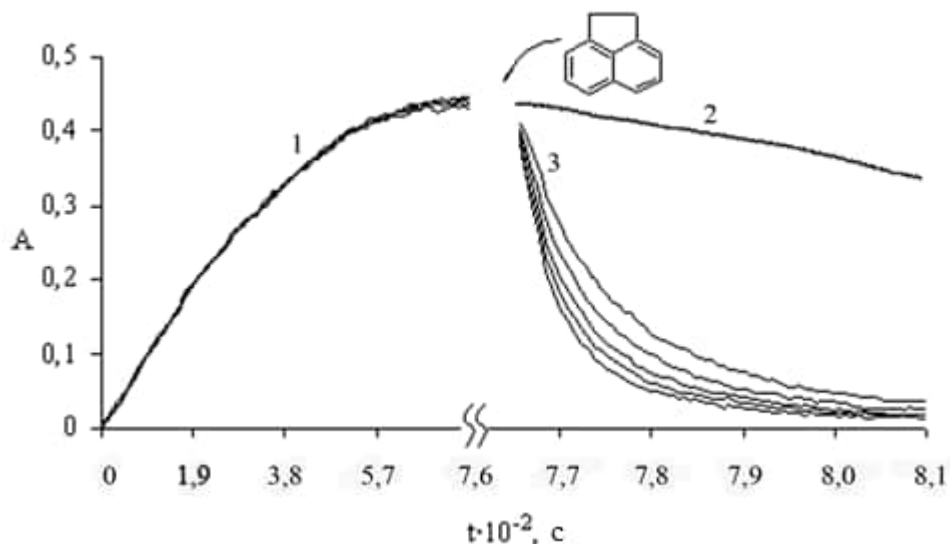


Рис. 6.9 – Кінетичні криві накопичення (1) і витрачання (2, 3) PINO в ацетонітрилі при різних концентраціях аценафтену. 2 – спонтанний розпад PINO; 3 – витрачання PINO в результаті взаємодії із молекулою аценафтену. $[NHPI]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[PhI(OAc)_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4}$ моль/л; $[AcNph]_0 = (1,8 \div 3,5) \times 10^{-3}$ моль/л; 25 °С; $\lambda = 382$ нм.

Із залежності спостережуваної константи швидкості від концентрації аценафтену було отримано константу швидкості k_H (рис. 6.10), яка дорівнює $(30,8 \pm 0,2)$ л/(моль×с). Значення парціальної константи швидкості (k_H'), що розраховується на один еквівалентний атом водню в молекулі субстрату, дорівнює $(7,7 \pm 0,2)$ л/(моль×с). Відрізок, що відтинається на осі ординат (рис. 6.10), дає значення константи швидкості реакції спонтанного розпаду PINO $(5 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ і відповідає експериментально отриманій константі швидкості. В хлорбензолі, де проводилось окиснення аценафтену, парціальна константа швидкості дорівнює 27,3 л/(моль×с).

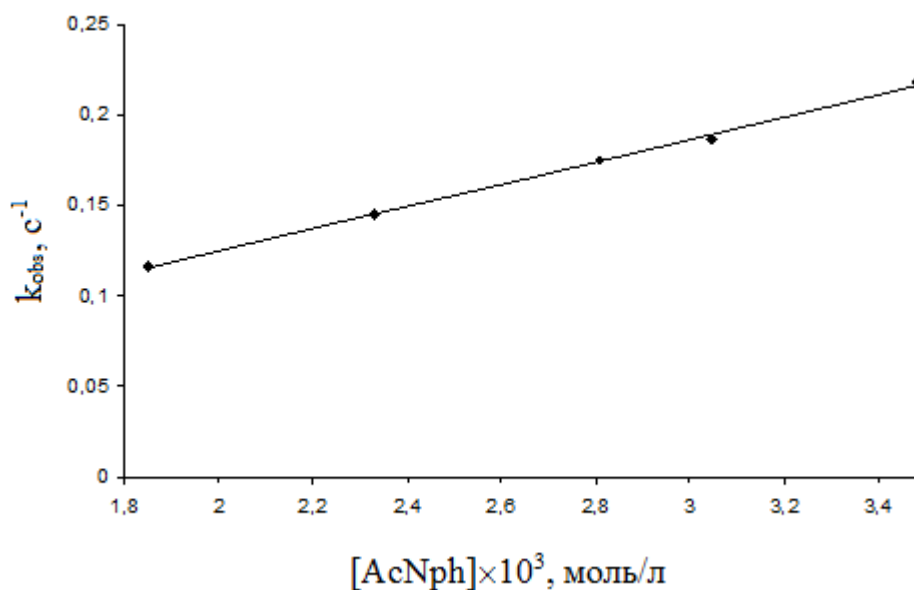
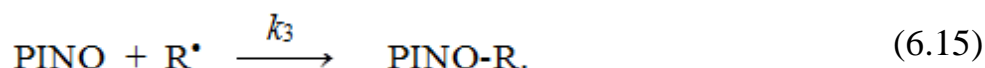
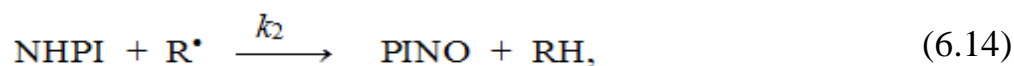
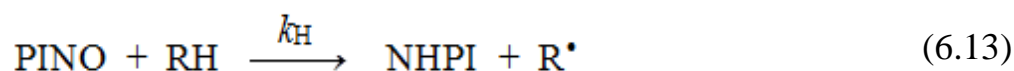


Рис. 6.10 – Залежність спостережуваної константи швидкості реакції взаємодії PINO з аценафтенем від концентрації аценафтену.

Взаємодія PINO з молекулою субстрату (RH) в інертному середовищі описується наступними реакціями:



де k_H – константа швидкості другого порядку реакції взаємодії PINO з молекулою субстрату.

Було оцінено вклад кожної реакції на кінетику витрачання PINO в експериментальних умовах.

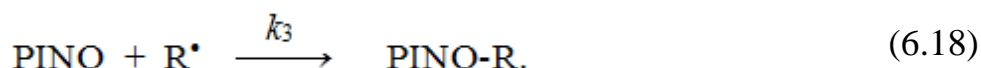
Внесок реакцій (6.13)–(6.15) в кінетику процесу взаємодії PINO із молекулою субстрату оцінювався шляхом математичного моделювання із використанням диференціальних рівнянь. З метою успішного використання розробленого методу визначення констант швидкості реакції відриву атома

водню радикалом PINO від молекули субстрату необхідно оцінити межі значень констант швидкості реакцій (6.13)–(6.15) і вибрати правильний метод інтегрування отриманої системи диференціальних рівнянь.

Величини константи швидкості k_2 , отримані в інтервалі температур 21–25 °С, мають порядок 10^3 – 10^4 л/(моль×с) [392]. Значення константи швидкості k_3 змінюється від 10^6 до 10^9 л/(моль×с) [393– 396]. Величина константи швидкості k_H змінюється від 10^{-4} до 10^3 л/(моль×с) [32, 397]. Таким чином, константи швидкості реакцій (6.13) – (6.15) можуть варіюватися в інтервалі 10^{-4} – 10^9 л/(моль×с). Для числового інтегрування системи диференціальних рівнянь, отриманої для реакцій (6.13)–(6.15), був використаний метод Гіра. З метою визначення похибки, що обумовлена перебігом реакції (6.14), порівняно результати розрахунків для ідеального випадку, коли реакція взаємодії PINO із молекулою субстрату описується тільки реакціями (6.13) і (6.15), із результатами розрахунків для загального випадку (реакції (6.13)–(6.15)).

Виявлено, що похибка залежить від констант швидкості k_2 і k_3 та початкових концентрацій $[PINO]_0$ і $[NHPI]_0$, але не залежить від добутку $k_H \cdot [RH]_0$, де $[PINO]_0$, $[NHPI]_0$ і $[RH]_0$ – вихідні концентрації радикала PINO, каталізатора NHPI і субстрату (RH), відповідно. Числове інтегрування системи диференціальних рівнянь реакцій (6.13)–(6.15) точно співпало з алгебраїчними розрахунками для системи рівнянь за реакціями (6.13)–(6.15).

Якщо $[RH]_0 = \text{const}$ і $[NHPI]_0 = \text{const}$, а $k_H \cdot [RH]_0 = k_{He}$ і $k_2 \cdot [NHPI]_0 = k_{2e}$, то рівняння реакцій (6.13)–(6.15) спрощуються:



Тоді маємо систему рівнянь:

$$\frac{d[\text{PINO}^*]}{dt} = -k_{\text{H}_2}[\text{PINO}^*] - k_3[\text{PINO}^*][\text{R}^*] + k_{2e}[\text{R}^*], \quad (6.19)$$

$$\frac{d[\text{R}^*]}{dt} = k_{\text{H}_2}[\text{PINO}^*] - k_3[\text{PINO}^*][\text{R}^*] - k_{2e}[\text{R}^*]. \quad (6.20)$$

За умов стаціонарності ($d[\text{R}^*]/dt = 0$), з рівнянь (6.19) і (6.20) можна отримати вираз для концентрації радикала R^* :

$$[\text{R}^*] = \frac{k_{\text{H}_2}[\text{PINO}]}{k_3[\text{PINO}] + k_{2e}} \quad (6.21)$$

Враховуючи рівняння (6.21), отримуємо:

$$\frac{d[\text{PINO}]}{dt} = -k_{\text{H}_2}[\text{PINO}] - k_3[\text{PINO}] \frac{k_{\text{H}_2}[\text{PINO}]}{k_3[\text{PINO}] + k_{2e}} + k_{2e} \frac{k_{\text{H}_2}[\text{PINO}]}{k_3[\text{PINO}^*] + k_{2e}}. \quad (6.22)$$

Зміна концентрації PINO з часом описується рівнянням:

$$\ln \frac{[\text{PINO}^*]}{[\text{PINO}^*]_0} - \frac{k_2[\text{NHPI}]_0}{k_3} \left(\frac{1}{[\text{PINO}^*]} - \frac{1}{[\text{PINO}^*]_0} \right) = -2k_{\text{H}}[\text{RH}]t. \quad (6.23)$$

Другий член у лівій частині рівняння (6.23) відповідає внеску реакцій (6.14) і (6.15) і веде до похибки при визначенні k_{H} . В ідеальному випадку рішення рівняння (6.23) спрощується:

$$\ln \frac{[\text{PINO}]}{[\text{PINO}]_0} = -2k_{\text{H}}^{\text{id}}[\text{RH}]t. \quad (6.24)$$

Похибка експериментального визначення k_{H} описується формулою (6.25):

$$Err = \left| \frac{k_H^{id} - k_H}{k_H^{id}} \right|. \quad (6.25)$$

Враховуючи рівняння (6.24) і (6.25), отримуємо вираз для похибки експерименту:

$$Err = \frac{k_2[\text{NHPI}]_o}{k_3} \cdot \frac{\left(\frac{1}{[\text{PINO}^*]} - \frac{1}{[\text{PINO}^*]_o} \right)}{\ln \frac{[\text{PINO}^*]}{[\text{PINO}^*]_o}}. \quad (6.26)$$

Час перебігу реакції, що використовували в розрахунках, дорівнює часу напіврозпаду PINO, тобто $[\text{PINO}] = 0,5 \cdot [\text{PINO}]_o$. На рис. 6.11 лінійна залежність у координатах $[\text{NHPI}]_o$ від $[\text{PINO}]_o$ за різних значень співвідношення k_2/k_3 відображує області з похибкою 5 %. Область вище лінійної залежності відповідає похибці $\leq 5 \%$, а область нижче лінійної залежності – похибці $\geq 5 \%$.

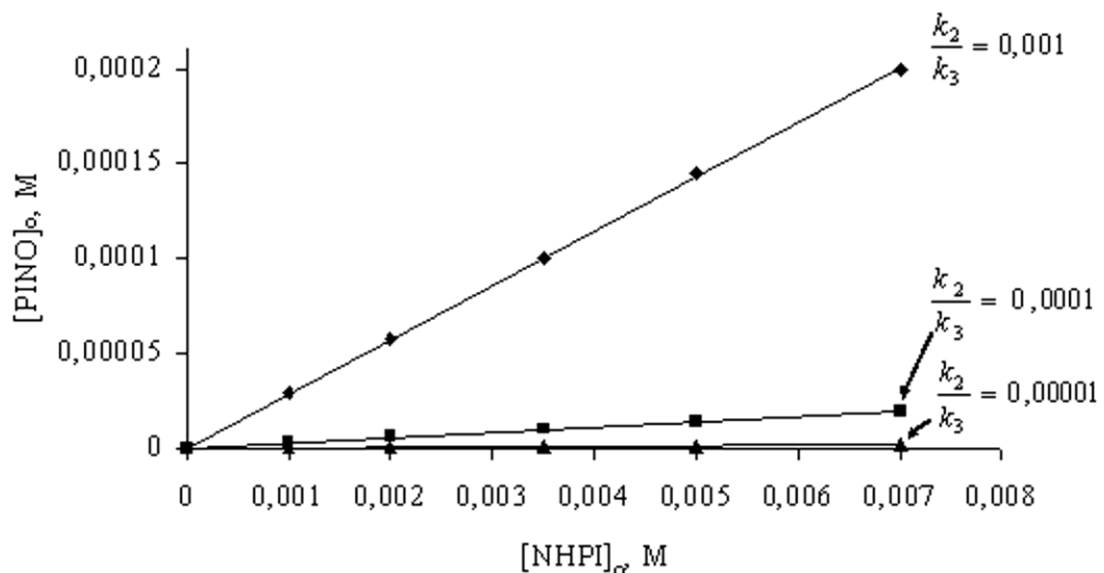


Рис. 6.11 – Области 5 %-ої похибки експериментального визначення константи швидкості взаємодії PINO із молекулою субстрату (k_H) у залежності від співвідношення k_2/k_3 .

Отже, в умовах проведення експерименту з визначення константи швидкості взаємодії PINO із молекулою субстрату (k_H) похибка визначення, що пов'язана із внеском зворотної реакції (6.14), складатиме не більше 5 %.

Для процесу окиснення аценафтену був отриманий КІЕ шляхом проведення окиснення аценафтену і 9,9,10,10-тетрадейтероаценафтену (AcNph-d_4) молекулярним киснем у присутності системи NHPI/АІБН. На рис. 6.12 наведено кінетичні криві окиснення аценафтену і дейтерованого аценафтену. КІЕ був визначений із співвідношення початкових швидкостей окиснення. Для аценафтену загальна швидкість окиснення (W_H) дорівнює $(1,61 \pm 0,08) \times 10^{-5}$ моль/(л \times с), а для дейтерованого – $W_D = (0,81 \pm 0,06) \times 10^{-5}$ моль/(л \times с). Співвідношення отриманих швидкостей W_H/W_D дало значення КІЕ, яке дорівнює 2.

Через багатостадійність процесу окиснення спостережуваний КІЕ є усередненим значенням двох елементарних стадій, в яких бере участь субстрат. Однак, отримане значення свідчить про те, що стадія відриву атома водню є однією з основних у процесі окиснення аценафтену в присутності NHPI.

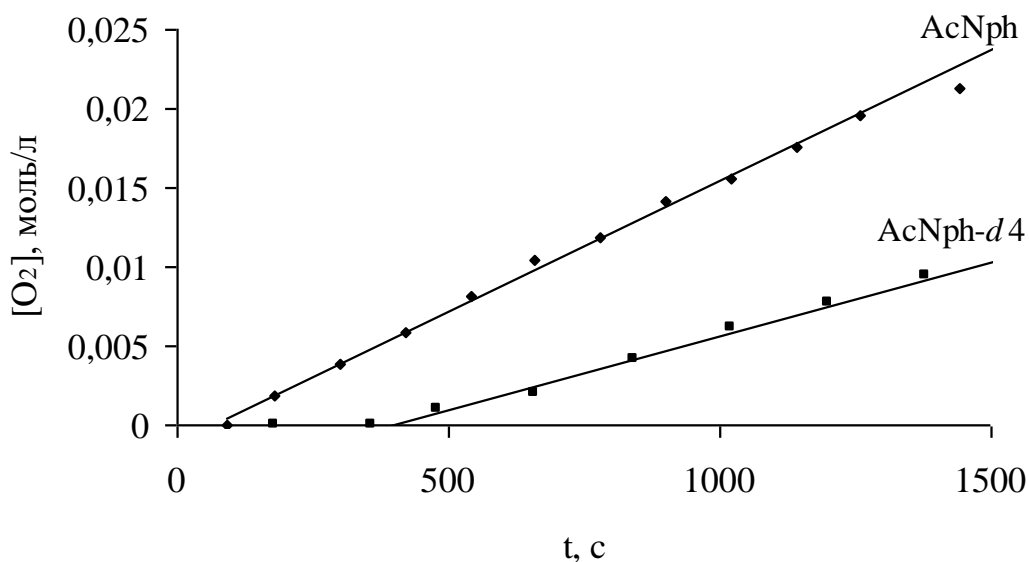


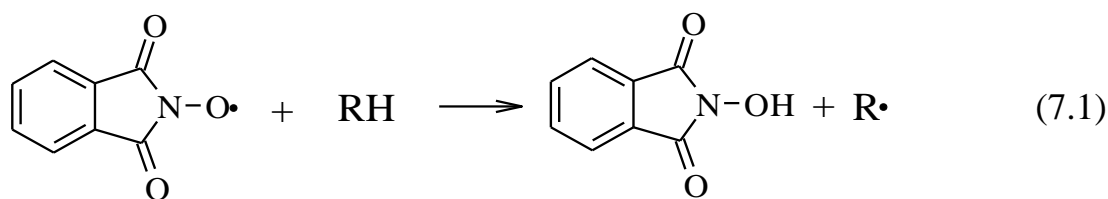
Рис. 6.12 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні аценафтену і дейтерованого аценафтену. $[\text{АІБН}] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{NHPI}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{AcNph}] = 0,1$ моль/л.

Таким чином, при окисненні аценафтену молекулярним киснем у присутності системи NHPI/АІБН спостерігається синергетичний ефект, що свідчить про каталітичний механізм дії NHPI в процесах окиснення. Утворення фталімід-*N*-оксильного радикала приводить до різкого збільшення швидкості стадії продовження ланцюгів, в той же час радикал не обриває ланцюги шляхом перехресного обриву з пероксильними радикалами субстрату, і це сприяє підвищенню селективності процесу. Кінетика окиснення добре описується рівнянням, яке має дві складові, що відповідають ініційованому (за участю АІБН) та каталітичному (за участю NHPI) процесам. Основним продуктом окиснення є гідропероксид, при зростанні конверсії субстрату селективність падає, утворюються інші продукти – кетон, спирт, хінон [398].

РОЗДІЛ 7

ВІДРИВ АТОМА ВОДНЮ ФТАЛІМІД-*N*-ОКСИЛЬНИМ РАДИКАЛОМ
ВІД С-Н ЗВ'ЯЗКІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК7.1 Кінетика реакцій переносу атома водню при взаємодії фталімід-*N*-оксильного радикала з органічними сполуками

У трактуванні зв'язку будови радикала PINO і окиснювального субстрату RH з їх реакційною здатністю в реакції відриву атома водню (7.1) до теперішнього часу залишається багато невирішених та дискусійних проблем, труднощі вирішення яких пов'язані з недостатністю наявних експериментальних даних.



Для дослідження реакції (7.1) було обрано органічні сполуки з широким діапазоном енергій дисоціації С-Н зв'язків (BDE) (339 – 410 кДж/моль), у тому числі субстрати, окиснення яких є важливими промисловими процесами, наприклад, кумол, *n*-ксилол, циклогексан, етилбензол, толуол. Генерування радикала PINO і методика вимірювання констант швидкості реакції відриву атома водню від молекули субстрату описані в розділі 2. Кінетику вивчали в умовах псевдопершого порядку при надлишку субстратів в ацетонітрилі при 25 °С, вихідна концентрація субстратів варіювалася в інтервалі $(0,68 \div 3,4) \times 10^2$ моль/л. Константи швидкості другого порядку визначали з тангенсу кута нахилу залежності спостережуваних констант швидкості витрачання радикала PINO від концентрації субстрату RH. УФ-спектри

записували на спектрофотометрі Analytic Jena SPECORD S300 з магнітною мішалкою і термостатованою кюветою.

Для обраного ряду органічних сполук визначення констант швидкості відриву атома водню проводили за різних температур ($10 \div 45$ °C), що дозволило розрахувати активаційні параметри. Реакцію з кожним субстратом проводили при 4–5 температурах з інтервалом $5 \div 10$ °C. Енергії активації (E_a) та ентропії активації (ΔS^\ddagger) були розраховані за рівнянням Арреніуса і за залежністю Ейрінга (рівняння (7.2)):

$$\ln \frac{k'_H}{T} = \ln \frac{k}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} . \quad (7.2)$$

Залежність між енергією активації і тепловим ефектом реакції описується рівнянням Еванса–Полянї–Семенова (7.3):

$$E_a = \alpha \Delta H^\circ + \text{const}, \quad (7.3)$$

де ΔH° – різниця енергій дисоціації зв'язків, що утворюються, і розриваються. У нашому випадку енергія зв'язку, що утворюється, постійна (зв'язок O-H в NHPI), тому рівняння (7.3) можна записати у такому вигляді:

$$E_a = \Delta \text{BDE}(\text{C-H}) + \text{const}, \quad (7.4)$$

де $\text{BDE}(\text{C-H})$ – енергія дисоціації зв'язку C-H. При строгому підході BDE можна корелювати лише з енергіями активації реакцій, оскільки E_a і BDE мають розмірність ентальпії. Однак, якщо допустити, що передекспоненційний множник однаковий для ряду субстратів, то це дозволяє у кореляції використовувати $\ln k'_H$ замість енергії активації:

$$\ln k'_H = \frac{-1000 \cdot \alpha \cdot \text{BDE}}{RT} + \text{const}. \quad (7.5)$$

У роботі [32] Еспенсоном було зроблено таке припущення, яке ґрунтується на даних для толуолу ($A = 2,9 \times 10^5$ л/(моль×с)) і *n*-ксилолу ($A = 8,9 \times 10^4$ л/(моль×с)).

Нами були виміряні константи швидкості реакцій відриву атома водню за різних температур для більш широкого ряду сполук, де BDE (C-H) варіювалися у межах 341–376 кДж/моль (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Активаційні параметри для реакції відриву атома водню радикалом PINO від молекул субстратів

Субстрат	BDE, кДж/моль [399]	T, K	k_H' , л/(моль×с)	E_a , кДж/моль	$A/10^4$, л/(моль×с)	ΔS^\ddagger , Дж/(моль ×K)
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Тетралін	342	298	5,68	22,1	9,1	-158
		305,5	6,98			
		313	8,52			
		318	10,0			
Флуорен	343	283	6,52	22,3	8,7	-158
		288	7,67			
		293	9,07			
		298	10,49			
Аценафтен	351	283	4,61	24,4	14,7	-154
		288	5,37			
		293	6,58			
		298	7,7			

Закінчення таблиці 7.1

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Циклогекси лбензол	356	298	0,47	26,8	2,3	-170
		303	0,55			
		308	0,71			
		313	0,77			
		318	0,94			
Етилбензол	357	298	0,36	27,2	2,1	-171
		303	0,43			
		308	0,49			
		313	0,59			
		318	0,72			
Дибензол	364	298	0,19	29,1	2,4	-170
		303	0,23			
		308	0,27			
		313	0,33			
		318	0,4			
<i>m</i> -Ксилол	372	298	0,17	31,5	2,4	-169
		303	0,21			
		308	0,25			
		313	0,31			
		318	0,38			
Толуол	375	293	0,037	32,6	2,3	-170
		298	0,046			
		303	0,058			
		308	0,07			
		313	0,086			

Як показали дослідження, значення передекспоненційного множника для реакцій радикала PINO із п'ятьма з восьми обраних субстратів є постійною величиною. Залежність енергії активації від енергії дисоціації зв'язку С-Н для восьми субстратів є лінійною (рис. 7.1): чим міцніший зв'язок, тим вища енергія активації реакції.

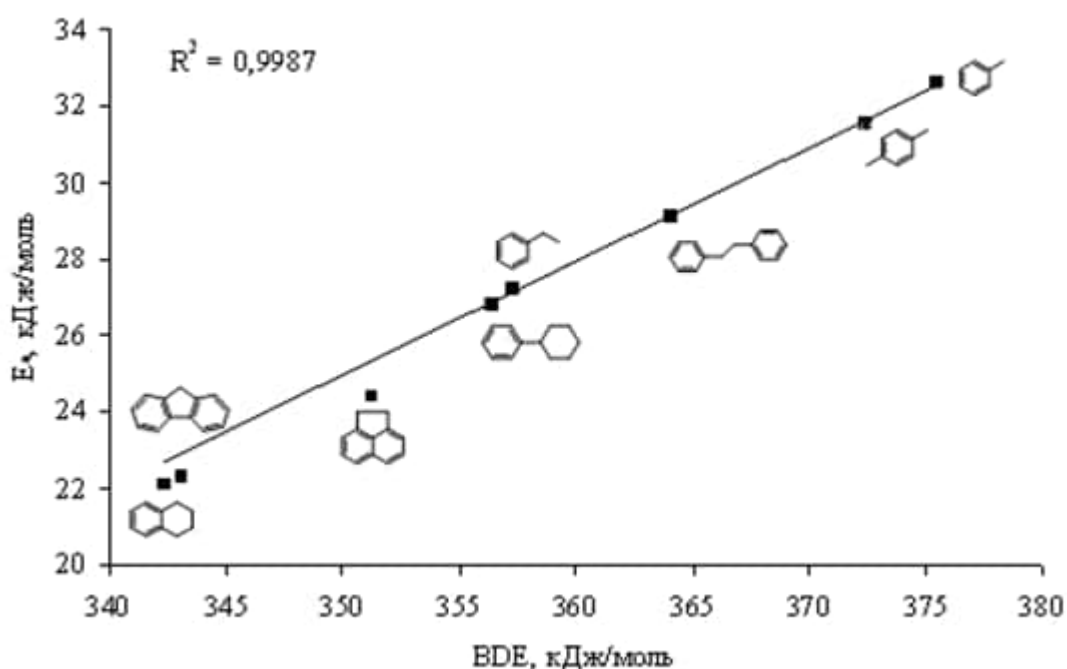


Рис. 7.1 – Залежність енергії активації реакції PINO + RH від BDE С-Н зв'язків.

Дані таблиці показують, що передекспоненційний множник і ентропія активації (ΔS^\ddagger) для тетраліну, аценафтену і флуорену вищі, ніж для інших сполук. Тобто, для поліциклічних аренів, окрім ентальпійного фактора, існують інші чинники, що визначають реакційну здатність у цій реакції. Структурною особливістю тетраліну, аценафтену і флуорену є те, що реакційно здатний α -С-Н-зв'язок входить жорстко в цикл і позбавлений того обертового ступеня свободи, який він має в алкілзаміщених бензолах. Для цих субстратів ентропія

активації за абсолютною величиною менша, а передекспоненційний множник вищий, ніж, наприклад, для етилбензолу. Тому логічно припустити, що для тетраліну, аценафтену і флуорену ентропійний чинник обумовлює більшу реакційну здатність порівняно з алкілбензенами, де алкільна група здатна обертатися. Подібні залежності спостерігалися для реакцій відриву атома водню пероксирадикалами від молекул аценафтену та інших поліциклічних вуглеводнів [400]. При близьких енергіях зв'язків, що розриваються, відсутність внутрішнього обертання алкільних груп помітно підвищує реакційну здатність реагентів внаслідок збільшення ентропії активації реакції.

Теоретична оцінка ентропійного внеску обертання реакційноздатної групи проводилася на прикладі групи $-\text{CH}_3$, яка розглядалася у вигляді об'ємної дзиги [127]. Внесок в ентропію, обумовлений обертанням групи $-\text{CH}_3$, визначається формулою [401]:

$$S_r = R \ln(Q) + \frac{1}{2} R, \quad (7.6)$$

де S_r – ентропія, обумовлена обертанням групи $-\text{CH}_3$; R – універсальна газова стала; Q – статистична сума, що пов'язана з обертанням групи $-\text{CH}_3$. Статистична сума розраховується за формулою:

$$Q = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I^* kT}{h^2} \right)^{1/2}, \quad (7.7)$$

де I^* – момент інерції при фіксованій вісі обертання (один ступінь свободи), σ – число симетрії групи $-\text{CH}_3$, що дорівнює 3 [401]. Приведений момент інерції I^* для групи $-\text{CH}_3$ дорівнює: $I^* = I/2$. Момент інерції групи $-\text{CH}_3$ навколо вісі, що проходить через атом вуглецю, визначається за формулою:

$$I = \frac{8}{3} m_H d^2, \quad (7.8)$$

де m_H – маса атома водню, d – довжина зв'язку С-Н.

З урахуванням вище наведених формул (7.6)–(7.7) внесок в ентропію, обумовлений обертанням групи $-\text{CH}_3$, складає 12,15 Дж/(моль×К).

Ентропію активації ($\Delta S_{\text{rot}}^\#$) реакції для субстратів з групою, що здатна до обертання, можна записати у вигляді [401]:

$$\Delta S_{\text{rot}}^\# = S^\# - S_0. \quad (7.9)$$

де $S^\#$ – ентропія перехідного стану, S_0 – ентропія реагуючих речовин.

Для молекул з об'ємними групами або жорстко закріпленими в циклі внесок через внутрішнє обертання (S_r) виключається. Ентропія активації ($\Delta S^\#$) у цьому випадку зменшується на величину S_r :

$$\Delta S^\# = (S^\# - S_r) - S_0. \quad (7.10)$$

Різниця ентропій активації $\Delta S_{\text{rot}}^\#$ та $\Delta S^\#$ дає значення S_r :

$$\Delta S_{\text{rot}}^\# - \Delta S^\# = S_r. \quad (7.11)$$

Аналіз отриманих нами експериментальних даних (табл. 7.1) показує, що різниця ентропій активації молекул із реакційно здатною групою, позбавленою обертання, і молекул із групою, що обертається, складає від 12 до 15 ентропійних одиниць, що узгоджується з вище наведеними розрахунками.

У таблиці 7.1 наведені експериментально отримані значення передекспоненційних множників для реакцій відриву атома водню радикалом PINO від молекули субстрату. Значення передекспоненційного множника визначається за формулою [401]:

$$A_{rot} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_{rot}^\ddagger}{R}}, \quad (7.12)$$

де ΔS_{rot}^\ddagger – ентропія активації реакції для субстратів із групою, схильною до обертання. За відсутності таких груп рівняння для передекспоненційного множника набуває вигляд:

$$A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}. \quad (7.13)$$

З урахуванням вище наведених формул можна отримати величину співвідношення передекспоненційних множників:

$$\frac{A_{rot}}{A} = e^{\frac{\Delta S_{rot}^\ddagger - \Delta S^\ddagger}{R}} = e^{\frac{S_r}{R}}; \quad (7.14)$$

$$\ln \frac{A_{rot}}{A} = \frac{S_r}{R}. \quad (7.15)$$

Враховуючи отриману за формулами (7.6) – (7.7) величину ентропійного внеску обертання групи -CH₃, отримаємо:

$$\ln \frac{A_{rot}}{A} = -1,46,$$

що узгоджується з експериментальними даними (табл. 7.1).

Втрата обертового ступеня свободи повинна відбиватися і на ентальпії активації. Вираз для ентальпії має вигляд [401]:

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{p=latm}. \quad (7.16)$$

При підстановці у вираз (7.16) статистичної суми із виразу (7.7) отримаємо:

$$\Delta H^\ddagger = \frac{1}{2}RT, \quad (7.17)$$

що при 298,15 К складає 1,2 кДж/моль, тобто є невеликою величиною.

З рис. 7.2 видно, що при врахуванні ентальпійного внеску для аценафтену, флуорену і тетраліну спостерігається дуже висока 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.

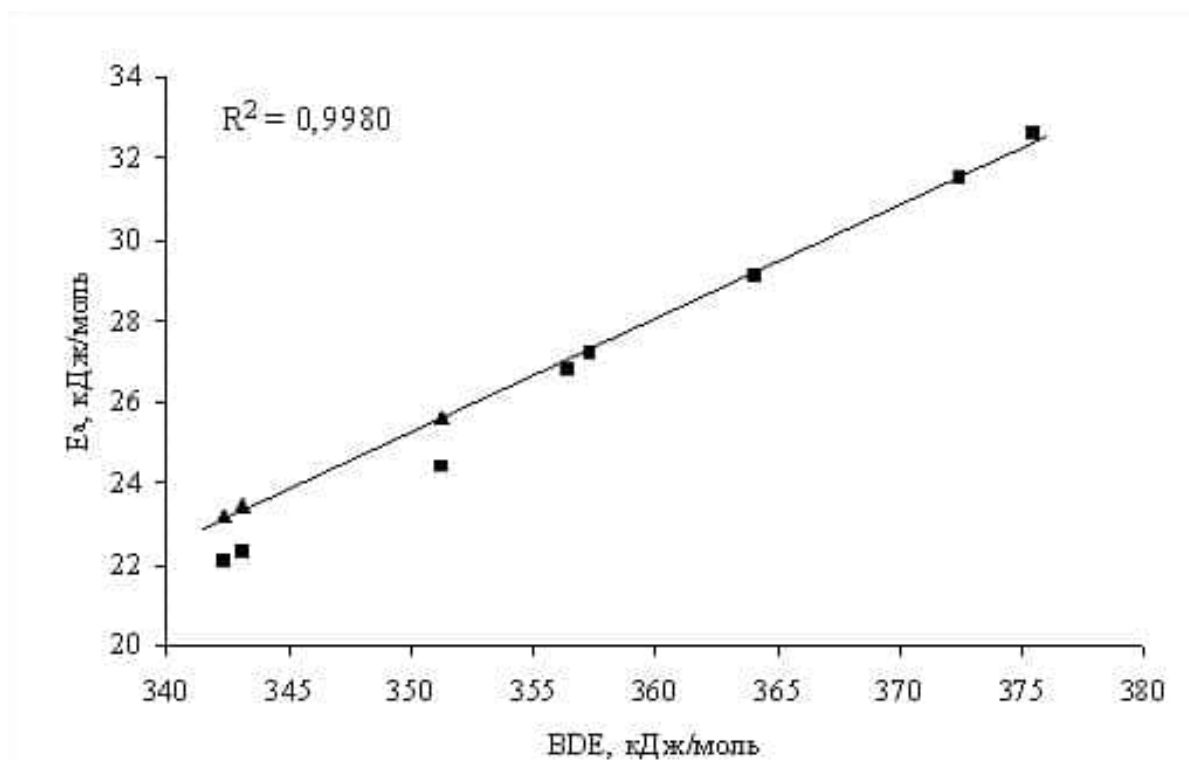


Рис. 7.2 – Залежність енергії активації реакції відриву атома водню радикалом PINO від BDE С-Н зв'язків з урахуванням ентальпійного внеску обертання для аценафтену, тетраліну і флуорену. Точки ■ – експериментально отримані енергії активації для поліциклічних аренів, ▲ – перераховані.

Отже, для алкіларенів важливо чи входить реагуючий бензильний С-Н зв'язок у приєднаний до бензольного кільця цикл. Реакційний бензильний С-Н зв'язок у молекулах аценафтену, флуорену, тетраліну входить жорстко в цикл і закріплений в положенні майже перпендикулярному до площини бензольного кільця. Обертання зв'язку сильно утруднено і при відриві атома водню сприяє утворенню сполученого з кільцем С-центрованого радикала. Відсутність внутрішнього обертання призводить до зниження ентропії субстратів і збільшення ентропії активації реакції, що обумовлює їхню велику реакційну здатність у реакціях радикального відриву.

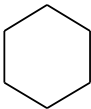
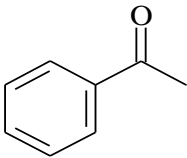
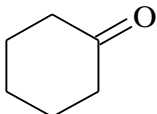
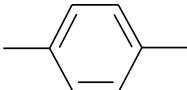
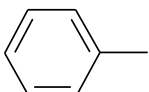
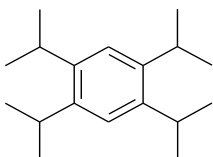
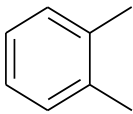
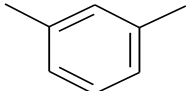
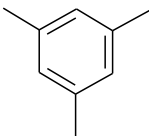
Для широкого кола субстратів різної структури (циклоалкан, алкілбензоли, кетони, спирти, фенол) були виміряні константи відриву атома водню радикалом PINO. Парціальні константи швидкості (k'_H), розраховані на один хімічно еквівалентний атом водню в молекулі субстрату, представлені в таблиці 7.2. Тут же наведені значення BDE реакційних С-Н зв'язків і вимірних ізотопних ефектів k_H/k_D . З даних таблиці видно, що значення парціальних констант змінюється в інтервалі майже шести порядків.

Для реакцій відриву атома водню радикалом PINO добре виконується лінійна залежність енергії активації (E_a) від енергії дисоціації С-Н зв'язку, що рветься. Якщо розглядати парціальні константи (віднесені до одного ідентичного С-Н зв'язку), то у разі постійності передекспоненційного множника або наявності компенсаційного ефекту виконується рівняння:

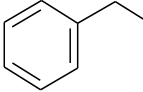
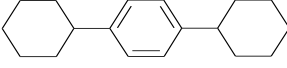
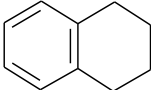
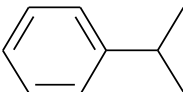
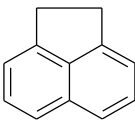
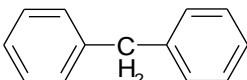
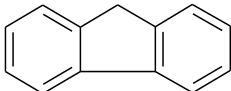
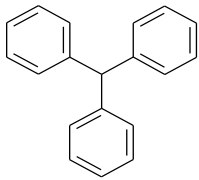
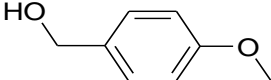
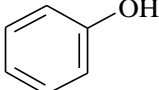
$$\ln k_H = \alpha \text{BDE}(\text{C-H}) + \beta, \quad (7.18)$$

де α і β — залежні від температури константи.

Таблиця 7.2 – Парціальні константи швидкості 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 (C-H), кДж/моль [399]	k_H/k_D
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
	12	0,00049	410	
	3	0,0011	403	-
	4	0,0053	394	-
	6	0,019	373	22,0
	3	0,044	376	
	4	0,037	375	-
	6	0,068	375	-
	6	0,086	374	-
	9	0,21	374	-

Закінчення таблиці 7.2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
	2	0,27	357	
	2	1,33	347	-
	4	2,84	342	-
	1	0,54	353	
	4	7,7	351	11,6
	2	1,88	344	
	2	16,3	343	-
	1	33,3	339	-
	2	40	342	-
	1	88	378	-

На рисунку 7.3 представлена залежність натурального логарифма парціальної константи швидкості реакції відриву атома водню радикалом PINO ($\ln k'_H$) від BDE реакційного C-H зв'язку субстратів, представлених в табл. 7.1 і 7.2. Величини констант швидкостей фенолу, бензилового спирту, де мають великий вплив полярні фактори, в залежності не враховані.

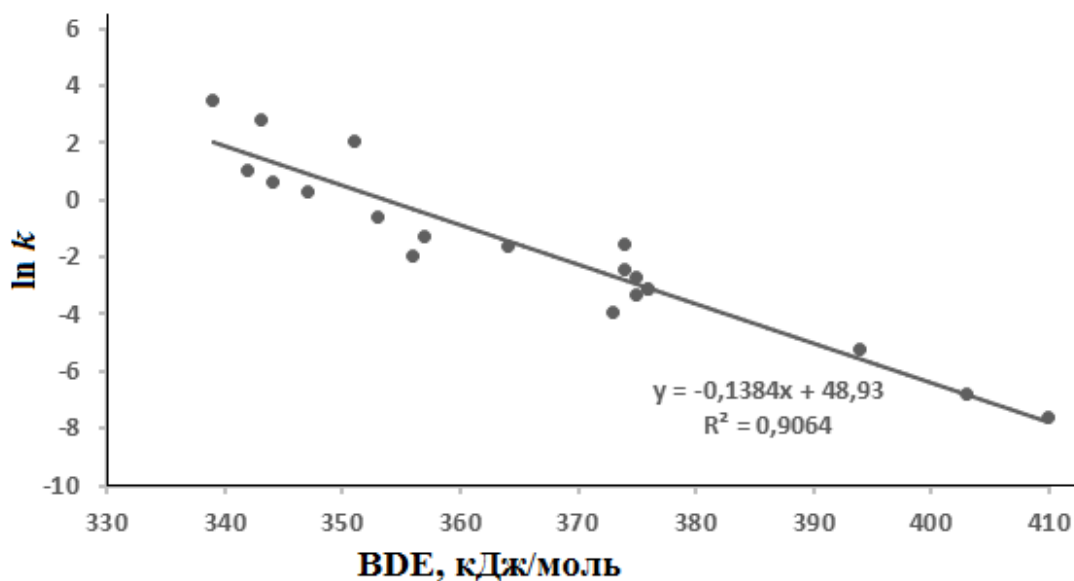


Рис. 7.3 – Залежність логарифма парціальної константи швидкості реакції відриву атома водню радикалом PINO від BDE C-H зв'язку.

У логарифми констант швидкості реакцій тетраліну, флуорену, аценафтену, трифенилметану, де відсутнє вільне обертання бензильного C-H зв'язку, внесена поправка на ентальпійний внесок. Величина поправки розрахована за даними таблиці 7.1 як різниця між середніми логарифмами передекспонентів ($\ln A$) груп молекул, де є обертання (-8,37) і немає обертання (-6,87). Поправка становить -1,50. Рівняння регресії має вигляд:

$$\ln k'_H = -0,126 \text{ BDE (C-H)} + 44,122 \quad (R^2 = 0,954). \quad (7.19)$$

Отримана задовільна кореляція $\ln k'_H$ і BDE показує, що в реакції відриву атома водню радикалом PINO від молекули субстрату істотну роль відіграє BDE реакційного зв'язку C-H: чим міцніше C-H зв'язок, тим нижче константа швидкості. Значення α в кореляційному рівнянні $\ln k'_H \sim \text{BDE}$ (рівняння 7.3) дорівнює 0,36, що дуже близько до величини, отриманої в роботі [32]. Значення α вказує на те, що реакція слабо екзотермічна або майже термонеїтральна. Утворений NO-H зв'язок (для NHPI 375 кДж/моль [30]) знаходиться в області величин реакційних C-H зв'язків.

Слід зазначити, що без введення поправки на ентропійний фактор коефіцієнт детермінації істотно нижчий – 0,901. Це може бути ще одним підтвердженням ролі структурного (ентропійного) фактора.

Для кращого розуміння зв'язку реакційної здатності радикала PINO з його будовою, проведено порівняння парціальних констант швидкості реакцій відриву Н-атома радикалами PINO [402, 403], TEMPO [404, 405] і *t*BuOO• [406, 407] від молекул різної структури, а також константи продовження ланцюгів для досліджуваних субстратів (табл 7.3).

Таблиця 7.3 - Порівняння парціальних констант швидкості реакції відриву Н-атома радикалами PINO, TEMPO і *t*BuOO• від молекул різної будови

Субстрат	k_{PINO} , л/(моль×с) (25 °С)	$k_{\text{t-BuOO}\cdot}$, л/(моль×с) (30 °С) [406, 407]	$k_{\text{ROO}\cdot}$, л/(моль×с) (30 °С) [408]	$k_{\text{TEMPO}} \times 10^5$, л/(моль×с) (135 °С)[404, 405]
Дифенілметан	1,88	0,25	1,05	1,6
Кумол	0,54	0,22	0,18	
Етилбензол	0,27	0,10	0,65	
Толуол	0,044	0,012	0,08	
Циклогексан	0,00049	0,00026	0,0034	
Флуорен	16,3			24
Триметилбензол	0,21			0,30
1,4-Диметилбензол	0,019			0,093
1,3-Диметилбензол	0,086			0,096
1,2-Диметилбензол	0,068			0,1
Тетралін	2,84	0,5	1,6	
Аценафтен	7,7			4,6

На рис. 7.4 наведено співвідношення між логарифмами констант швидкості реакцій для PINO і $t\text{BuOO}\cdot$. Представлені дані показують цілком задовільну кореляцію цих величин, яка описується рівнянням (7.20):

$$\ln k_{\text{PINO}} = 1,120 \ln k_{t\text{BuOO}\cdot} + 1,636 \quad (7.20)$$

з хорошим коефіцієнтом детермінації 0,984.

Важливо відзначити, що тангенс кута нахилу залежності $\log k_{\text{PINO}}$ і $\log k_{t\text{BuOO}\cdot}$ (рис.7.4) становить 1,12, тобто більше одиниці. У реакціях PINO можна очікувати вищих абсолютних значень констант швидкості, ніж в реакціях $t\text{BuOO}\cdot$, виходячи з величин енергії О-Н зв'язку в ННPI (375 кДж/моль) [30] і в гідропероксиді трет-бутилу (352 кДж/моль) [409]. Однак, якщо єдиним фактором є термодинамічний, то згідно принципу активність – селективність (чим більша активність, тим менша селективність) тангенс кута нахилу в таких координатах повинен бути менше одиниці.

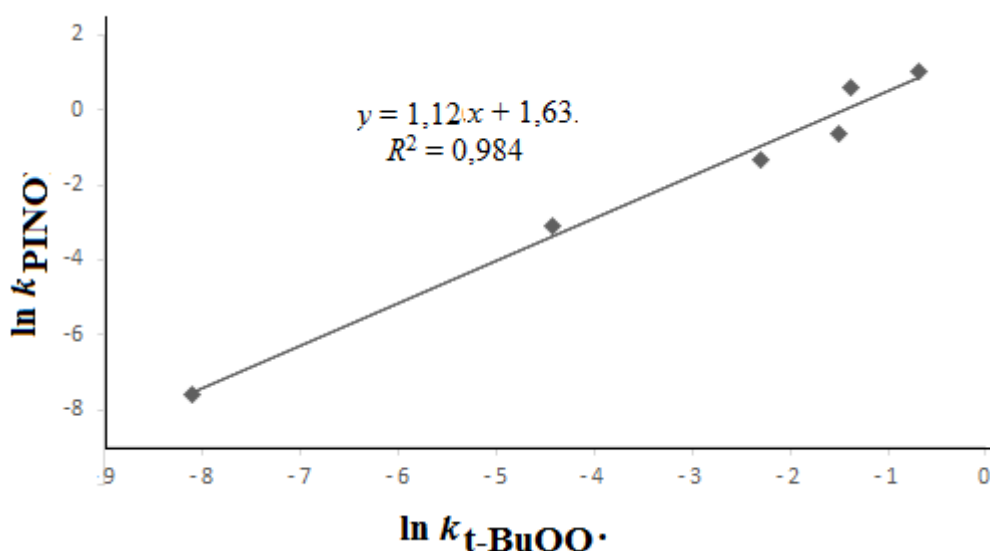


Рис. 7.4 – Співвідношення між логарифмами констант швидкості реакцій для PINO і $t\text{-BuOO}\cdot$ з органічними сполуками.

Цікавим для нас є порівняння реакційної здатності двох нітроксильних радикалів – PINO і TEMPO – у реакціях відриву атома водню від С-Н зв'язків. Величини k_{TEMPO} (135 °С) на п'ять порядків нижче, ніж k_{PINO} (25 °С) для реакцій з тими ж сполуками. Це передбачуваний результат, оскільки різниця в енергіях NO-Н зв'язку дуже велика – 292 кДж/моль в TEMPO [29] і 375 кДж/моль в NHPI. Крім того, радикал TEMPO в реакціях переносу водню проявляє нуклеофільні властивості, на відміну від PINO. На рисунку 7.4 приведено співвідношення між логарифмами констант швидкості реакцій досліджуваних радикалів. Залежність має задовільну кореляцію (0,949), якщо врахувати, що різниця в температурах, при яких вимірювались константи, складає 110 °С. За реакційною здатністю радикали дуже сильно відрізняються, тангенс кута нахилу дорівнює 0,83.

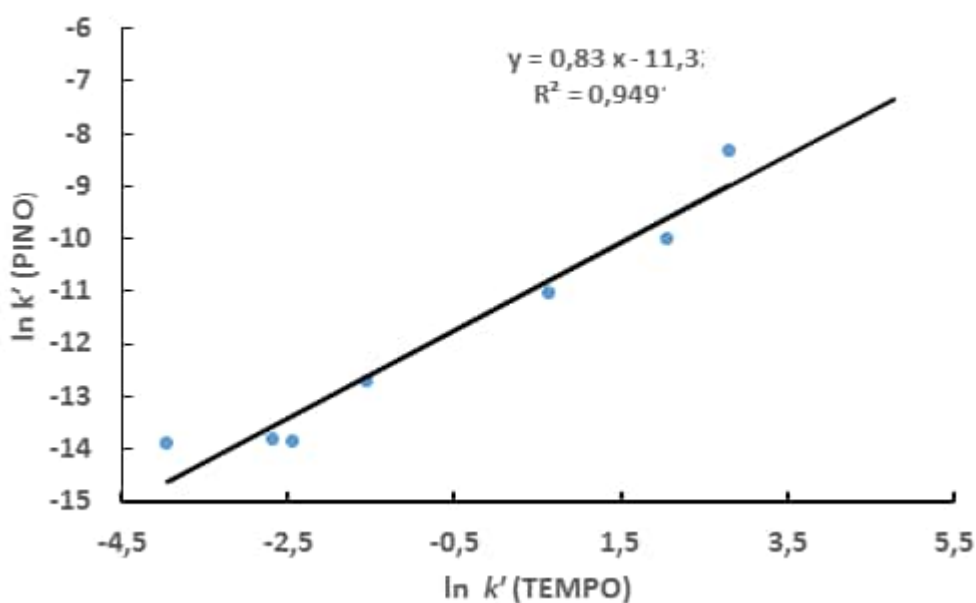


Рис. 7.5 – Співвідношення між логарифмами констант швидкості реакцій для PINO і TEMPO з органічними сполуками.

Про наявність інших факторів, крім термодинамічних, що впливають на реакційну здатність молекул в реакціях переносу атома водню, свідчить і те, що на пряму залежності $\log k_{\text{H}}$ від BDE (рис. 7.3) не вкладається константа швидкості відриву атома водню від молекули фенолу: вона значно вища, ніж можна було б припустити, виходячи з BDE O-Н зв'язку. Одним з пояснень цього

експериментального факту може служити наявність електростатичних взаємодій у перехідному стані [410]. Біполярні структури, в яких позитивний атом водню знаходиться між двома атомами кисню, енергетично більш вигідні [$>N-O\cdots H-OPh$], ніж слабополярні інтермедіати [$>NO \cdots H-CR$]. Це знижує енергію активації реакції $PINO + H-OPh$ порівняно з реакцією $PINO + H-CR$. Для перевірки цієї гіпотези зроблена спроба оцінити співвідношення величин кулонівських взаємодій в перехідному стані реакцій радикалів $PINO$ і $ROO\cdot$ з $C-H$ і $O-H$ зв'язками, виходячи з електронної структури реагентів і припускаючи, що для цих реакцій характерний ранній перехідний стан. Для розрахунку електронної будови і властивостей реагентів використовували напівемпіричний метод PM3 (програма MOPAC), який дає для хімічних частинок, що містять атоми C, H, O, N, результати з задовільною точністю [411, 412].

Дані щодо розподілу електронної густини представлені в таблиці 7.4.

Таблиця 7.4 – Заряди на атомах реакційного центру, відстані між ними в ПС і енергія кулонівської взаємодії в ПС

Радикал	Заряди			Молекула	O...H, 1,8 А	O...X, 3,1 А	E, кДж/моль
	O	H	X(C)				
tBuOO•	-0,193	0,046	-0,063	PhMe ₂	-6,8	5,4	-1,4
PINO	-0,365	0,046	-0,063	PhMe ₂	-12,9	10,4	-2,5
	O	H	X(O)				
PINO	-0,365	0,196	-0,228	PhOH	-55,2	37,2	-18,0

Представлені дані показують, що заряд на кінцевому атомі кисню радикала $PINO$ (-0,365) істотно вищий порівняно з пероксильним радикалом (-0,193). Для вивчення розподілу зарядів в перехідному стані реакції відриву атома водню

радикалом PINO обрані два субстрати з однаковим значенням BDE реакційних зв'язків – *n*-ксилол (C-H зв'язок) і – фенол (O-H зв'язок). З таблиці 7.4 видно, що заряди на атомах Н і С в *n*-ксилолі, на Н і О в фенолі істотно відрізняються.

Відстань між атомами О і С в ПС оцінюється в межах 2,6–3,1 Å. Для оцінки кулонівської енергії при відриві радикалами атома Н від зв'язку С-Н взято найменш вигідну відстань між атомами О і С в ПС (найбільш «пухке» ПС) для прояву кулонівських сил, воно становить 3,1 Å. Якщо прийняти, що подовження зв'язку, що рветься, становить 20 %, то відстань між С і Н в ПС буде 1,3 Å і, відповідно, відстань між атомом кисню в радикалі і атомом водню в субстраті в перехідному стані буде 1,8 Å. Такі ж величини взяті для відстаней О...О і О...Н для перехідного стану у випадку фенолу. Як бачимо, кулонівська енергія для PINO трохи вища, ніж для пероксильного радикала, особливо значний її внесок у разі реакції з фенолом. Зауважимо, що при більш «тісному» ПС і більш суттєвому подовженні зв'язку, що рветься, ці значення збільшаться. З іншого боку, порівняння величин енергій нижчих вільних молекулярних орбіталей (НВМО) для радикалів, що становить 1,66 еВ для PINO і 0,03 еВ для *t*BuOO• показує, що PINO буде легше приймати електрон, ніж *t*BuOO•, тобто частка структур з переносом заряду в ПС за участю PINO стане істотно більша, що сприяє зниженню потенційного бар'єру реакції.

Отже, можна зробити висновок, що електроноакцепторні властивості радикала PINO і розподіл електронної густини в ньому (величина заряду на атомі з неспареним електроном) будуть сприяти зниженню енергії активації реакцій за його участю.

Таким чином, полярний фактор буде особливо сильно проявлятися в реакції PINO з фенолами [413]. Це пояснює їхню високу реакційну здатність у реакціях відриву атома водню в порівнянні з субстратами, що мають однакову з фенолами енергію зв'язку С-Н. Про роль полярного фактора свідчать і результати роботи [76], де показано, що логарифм константи швидкості реакції заміщених фенолів з PINO лінійно залежить від ρ з параметром $\rho = -3,1$.

Негативний знак ρ означає, що в перехідному стані реакції електрон частково переноситься з фенолу на радикал, а високе абсолютне значення ρ говорить про істотну полярність перехідного стану, що приводить до зниження енергії активації реакції відриву Н-атома. Подібні залежності були отримані також для заміщених бензилових спиртів і бензальдегіду [64].

7.2 Кінетичний ізотопний ефект у реакціях переносу атома водню

Кінетичні ізотопні ефекти для *n*-ксилолу й аценафтену (k_H/k_D) визначали, 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), а також *n*-ксилолу- H_{10} і *n*-ксилолу- D_{10} , відповідно. 9,9,10,10-Тетрадейтероаценафтен синтезували по реакції основно-каталітичного обміну вихідного аценафтену в диметилсульфоксиді- D_6 в присутності NaH [414]. Дейтерований *n*-ксилол- D_{10} використовували комерційний. Ізотопну чистоту аценафтену- D_4 і *n*-ксилолу- D_{10} визначали за допомогою 1H ЯМР-спектроскопії. Досліджувані зразки аценафтену- D_4 і *n*-ксилолу- D_{10} містять не більше 0,4 % протонів у фрагменті $-CH_2-CH_2-$ в аценафтені і, відповідно, $-CH_3$ в молекулі *n*-ксилолу.

КІЕ розраховували як k_H/k_D . Константи швидкості реакцій відриву Н-атома (k_H) і D-атома (k_D) радикалом PINO від молекул аценафтену і *n*-ксилолу та їхніх дейтероаналогів визначали із залежностей спостережуваних констант швидкості псевдопершого порядку витрачання PINO від концентрації субстратів (RH, RD), як показано на рис. 7.6. Отримані значення КІЕ для аценафтену і *n*-ксилолу в ацетонітрилі при 25 °С дорівнюють 11,6 і 22,0, відповідно [415].

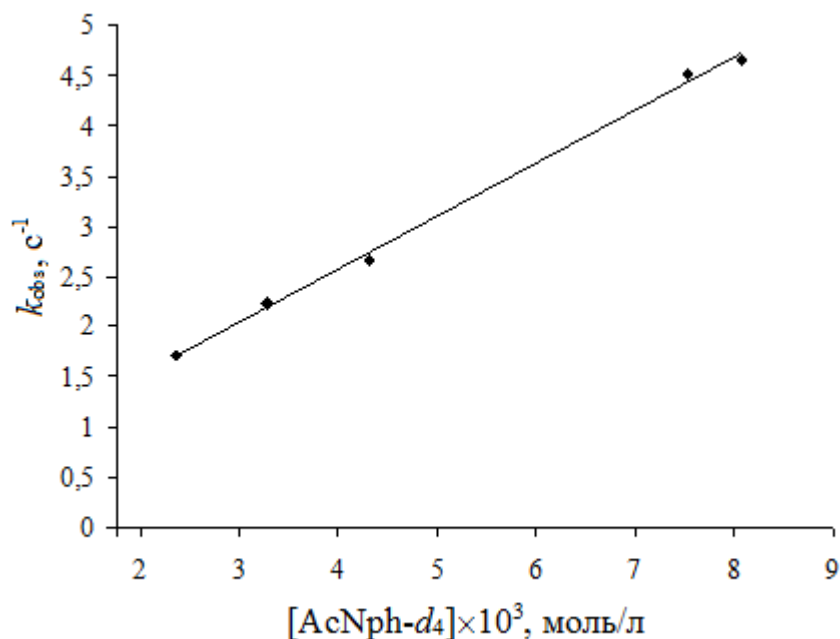


Рис. 7.6 – Залежність спостережуваної константи швидкості реакції взаємодії PINO із 9,9,10,10-тетрадейтероаценафтенем від концентрації субстрату в ацетонітрилі при 25 °С.

Максимальний КІЕ водню, розрахований у припущенні повної втрати нульових коливань у перехідному стані реакції, визначається за формулою [416]:

$$\frac{k_H}{k_D} = e^{\frac{hc(\gamma(C-H)-\gamma(C-D))}{2kT}}, \quad (7.21)$$

де h – стала Планка; c – швидкість світла, см/с; k – стала Больцмана; T – температура, К; $\gamma(C-H)$ і $\gamma(C-D)$ – частоти валентних С-Н- і С-D-коливань в алкільних фрагментах алкіларенів. Для аценафтену вони дорівнюють 2884 та 2175 см^{-1} , і тоді при 25 °С КІЕ для аценафтену становить 5,5.

У фрагменті $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ молекули аценафтену, при заміні водню на дейтерій, на константу швидкості реакції будуть також впливати один атом α -дейтерію і два атоми β -дейтерію. Величина КІЕ для β -дейтерію в радикальних

реакціях не перевищує значення 1,1 на один атом дейтерію [402]. Враховуючи всі можливі вторинні КІЕ, для максимального КІЕ водню аценафтена ми отримаємо величину 7,7. Отже, спостережуваний нами в реакції PINO з молекулою аценафтену КІЕ водню значно перевищує максимальний КІЕ, розрахований у припущенні повної втрати енергії нульових коливань у перехідному стані реакції.

Були досліджені температурні залежності констант швидкості реакцій відриву атома водню радикалом PINO від молекул протій- і дейтеровміщуючого аценафтену (рис. 7.7) і розраховані активаційні параметри (передекспоненційний множник (A), енергія активації (E_a)) за рівнянням Арреніуса. Одержано значення $A^H = 1,5 \times 10^5$ л/(моль×с) і $A^D = 1,2 \times 10^5$ л/(моль×с), і, відповідно, $E_a^H = 24,4$ кДж/моль і $E_a^D = 30,1$ кДж/моль. Різниця енергій активації для переносу атомів дейтерію і водню ($E_a^D - E_a^H = (5,7 \pm 0,2)$ кДж/моль) вища за різницю нульових енергій, яка дорівнює 4,2 кДж/моль для аценафтену.

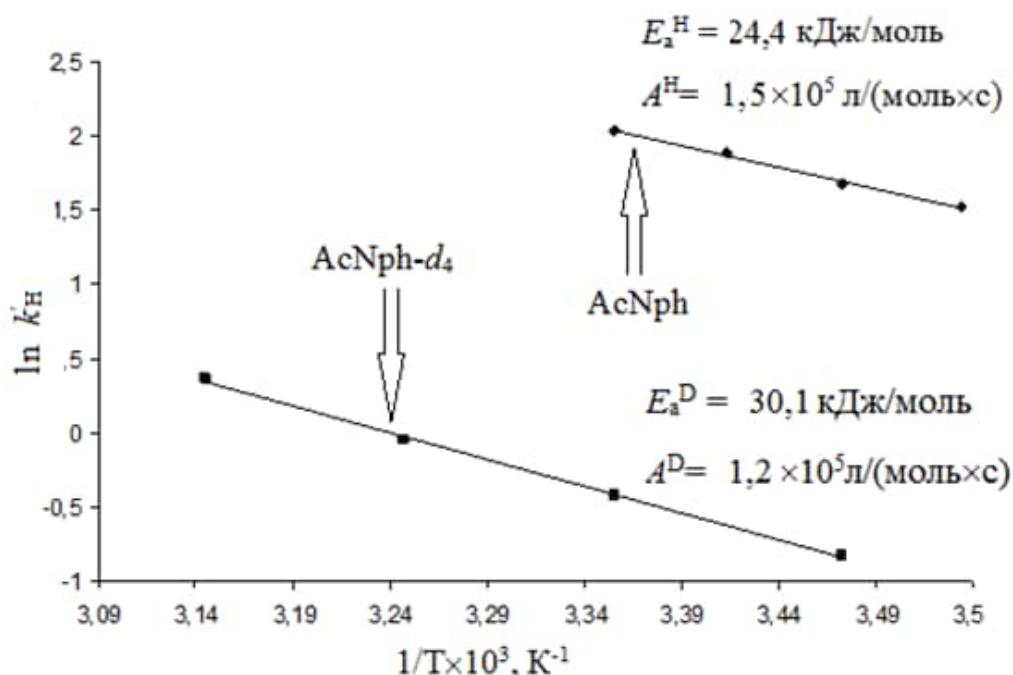


Рис. 7.7 – Залежність парціальних констант швидкості k_H' і k_D' реакцій взаємодії PINO з молекулами аценафтену та дейтерованого аценафтену, відповідно, в ацетонітрилі (10 ÷ 45 °С) від температури в координатах рівняння Арреніуса.

У таблиці 7.5 наведені парціальні константи k_H' і k_D' , а також КІЕ при різних температурах:

Таблиця 7.5 – Значення парціальних констант швидкості k_H' і k_D' реакції відриву атома водню радикалом PINO від молекули аценафтену та його ізотопного аналога в ацетонітрилі при різних температурах

t, °C	k_D' , л/(моль×с)	k_H' , л/(моль×с)	k_H'/k_D'
10		$4,61 \pm 0,04$	
15	$0,44 \pm 0,03$	$5,37 \pm 0,06$	12,2
20	(0,53)	$6,58 \pm 0,08$	(12,4)
25	$0,66 \pm 0,04$	$7,7 \pm 0,2$	11,7
35	$0,95 \pm 0,04$	(10,7)	(11,3)
45	$1,45 \pm 0,06$	(14,6)	(10,1)

Константи, наведені в дужках, були розраховані за допомогою рівняння Арреніуса. Як видно з даних таблиці 7.5, ізотопний ефект збільшується при зниженні температури, що, як правило, спостерігається при наявності квантового тунелювання.

Тунельний канал впливає таким чином, що графік залежності $\ln k_H'/k_D'$ від $1/T$ вище кімнатних температур буде приблизно лінійним, а при зменшенні температури залежність почне відхилятися від прямолінійності, оскільки спостережувана швидкість буде більшою, ніж розрахована за рівнянням Арреніуса (рис. 7.8). Пов'язано це із зменшенням частки воденьвміщуючих молекул, що долають активаційний шлях, і збільшенням частки молекул, що проникають через бар'єр. Залежність КІЕ від температури описується рівнянням (7.22) [417]:

$$k_H'/k_D' = A_H/A_D \times e^{(E(H) - E(D))/RT} \quad (7.22)$$

У роботі [418] сформульовані наступні критерії, виконання яких свідчить про наявність тунельного каналу в реакціях переносу атома Н:

1. КІЕ k_H'/k_D' набагато більше ніж 6,4 при 20 °С (або більше 8,9, якщо включається вторинний КІЕ);
2. Різниця енергій активації, $E_a^D - E_a^H$, більша ніж 5,0 кДж/моль;
3. Співвідношення предекспоненційних множників A_H/A_D , менше 0,7.

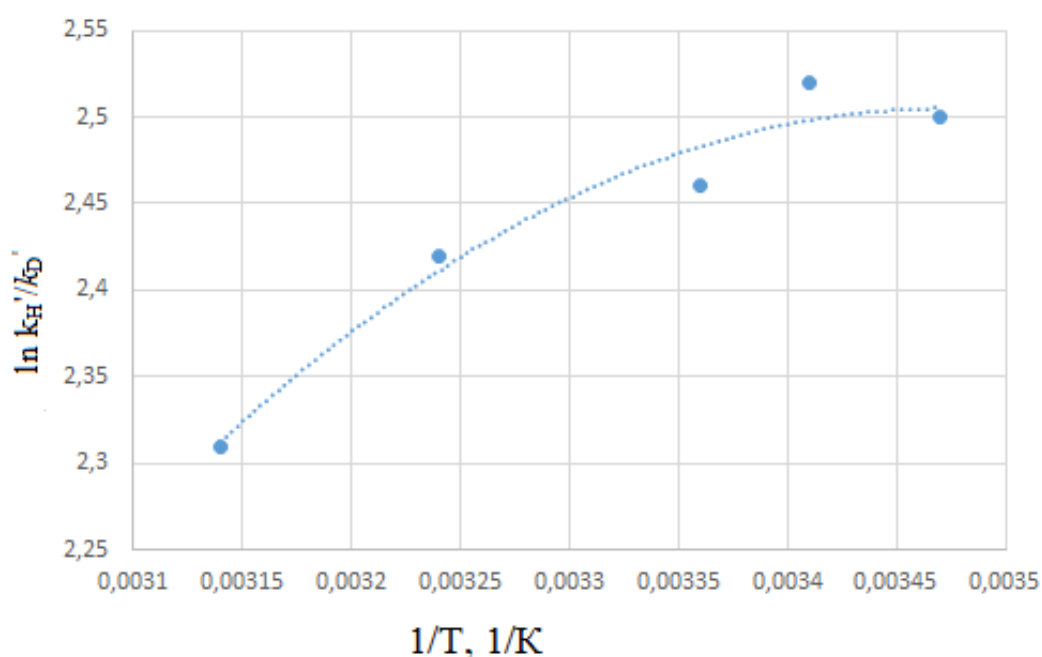


Рис. 7.8 – Залежність $\ln k_H'/k_D'$ від $1/T$ для реакції відриву атома водню від молекули аценафтену.

Отримані дані відповідають першим двом критеріям. Співвідношення предекспонентів не узгоджується з третім критерієм (отримане значення A_H/A_D дорівнює 1,25), але значення предекспонентів низькі, що теж можна пов'язати з існуванням тунельного ефекту або наявністю водневих зв'язків. [419]. Коли розривається С-Н зв'язок неполярного вуглеводню, причиною низького значення предекспоненційного множника навряд чи може бути утворення проміжного комплексу з водневим зв'язком між радикалом і молекулою субстрату.

Високі значення КІЕ були отримані в роботі [32] для реакцій PINO з низкою субстратів, показано залежність k_H'/k_D' від BDE C-H зв'язку вуглеводнів. Подібні результати описані для реакції взаємодії радикала $(CF_3)_2NO\cdot$ з толуолом та іншими вуглеводнями [80, 420], а також для реакцій переносу водню від гідроксиламінів до радикалів TEMPO, 4-оксо- і 4-МеО-TEMPO [421]. У роботі [422] для реакції $ROO\cdot$ з тетраліном визначено КІЕ, який дорівнює $15,9 \pm 1,4$. Це значення значно перевищує передбачене за різницею $H(D)$ нульових енергій (~ 7). Відзначимо, що у всіх випадках великі значення КІЕ при відриві H-атома пероксильними і нітроксильними радикалами пояснюються істотним внеском тунелювання.

7.3 Вплив середовища на кінетику окиснення алкілбензолів у присутності N-гідроксифталіміду

Ще один ефект, що спостерігається при перебіганні реакцій окиснення в присутності NHPI, пов'язаний із сольватацією реагентів. Проведені дослідження показали, що NHPI має високу комплексоутворюючу здатність: за рахунок водневих зв'язків утворює комплекси з ненасиченими сполуками, макрорадикалами [373, 374], солями металів змінної валентності [423, 424]. Такі властивості NHPI впливають на його активність у стадіях ініціювання та продовження ланцюгів.

Із літературних джерел також відомо [30, 425], що в процесах окиснення розчинник та домішки різної природи значно впливають на швидкість та селективність реакцій за участю NHPI. Дослідження такого впливу необхідне для з'ясування механізму та оптимізації умов процесу окиснення в присутності NHPI. Амораті в роботі [30] показав, що додавання до хлорбензолу ацетонітрилу для збільшення розчинності каталізатора приводить до значного зниження швидкості окиснення кумолу через сольватацію NHPI протонодонорним розчинником. Торібіо та ін. в роботі [425] дослідили окиснення етилбензолу без

розчинника в присутності мінікількостей гідроксиду натрію (0,005 %) і встановили позитивний вплив на вихід гідропероксиду.

При проведенні окиснення розчин являє собою багатокомпонентну систему (субстрат, кисень, розчинник, радикали різної природи, продукти основної і побічних реакцій), склад якої змінюється у ході реакції. Міжмолекулярні взаємодії, які виникають між розчиненими речовинами і розчинником, можуть як прискорювати, так і сповільнювати процес хімічної взаємодії. Проведене окиснення кумолу у присутності системи NHPI/AIBN у різних розчинниках показало, що швидкість зменшується в ряді ацетонітрил – піридин, а при додаванні твердого NaOH, поглинання кисню протягом 40 хвилин взагалі не спостерігається (див. табл. 7.6).

Таблиця 7.6 – Швидкості окиснення кумолу (3,59 моль/л) молекулярним киснем у різних середовищах (40 °C)

Розчинник	[NHPI], моль/л	[AIBN], моль/л	$W \times 10^5$, моль/(л×с)
Ацетонітрил	0,02	0,02	$9,61 \pm 0,05$
Трифтороцтова кислота	0,04	0,04	$3,22 \pm 0,03$
Оцтова кислота	0,04	0,04	$2,91 \pm 0,04$
Піридин	0,02	0,02	$0,059 \pm 0,02$
Ацетонітрил / NaOH _{ТВ}	0,02	0,02	0

Дані таблиці 7.6 показують, що при додаванні до ацетонітрилу лугу (NaOH_{ТВ}) спостерігається зниження швидкості окиснення до повного припинення поглинання кисню. В УФ/vis спектрі розчину NHPI в ацетонітрилі з домішкою лугу NaOH_{ТВ} зникають смуги поглинання NHPI, тобто у присутності лугу NHPI піддається необоротним хімічним перетворенням. Наступне

додавання кислоти до системи не відновлює активності NHPI в реакції окиснення кумолу.

При додаванні до ацетонітрильного розчину NHPI гідроксиду натрію, наприклад, при титруванні, випадає осад, колір якого залежить від кількості лугу. Були виділені проміжні продукти перетворення помаранчевого та червоного кольорів і кінцевий – білого кольору. Усі продукти були промиті розчином етанол/вода у співвідношенні 9 : 1, відповідно, для того, щоб вимити з них залишки NHPI, що не прореагував.

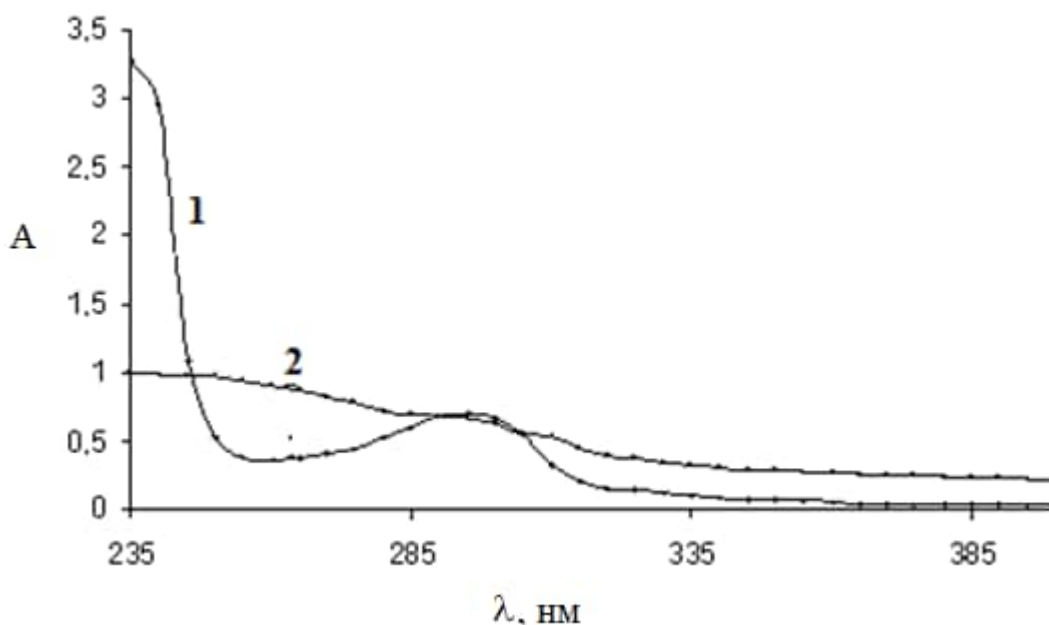


Рис. 7.9 – УФ-спектри розчинів NHPI в ацетонітрилі (1) і в ацетонітрилі із домішкою NaOH_{тв} (2).

Аналіз продуктів перетворення NHPI методом ІЧ-спектроскопії показав, що відбувається необоротна ізомеризація NHPI з утворенням оксимної (2) і нітрозної (1) форм. Це підтверджується наявністю смуг на спектрах, що відповідають коливанню $-C=N-$ групи (1630 см^{-1}) в оксимній формі і коливанню $-N=O$ у нітрозній формі (1512 см^{-1}), як показано на рис. 7.10.

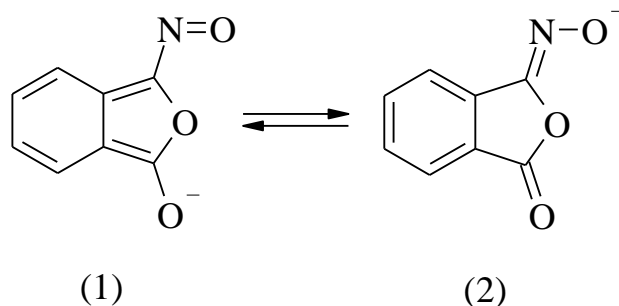
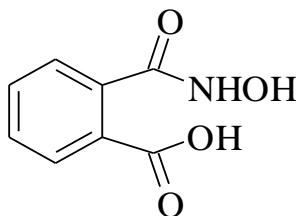


Рис. 7.10 – Таутомерні перетворення між нітрузоформою (1) і фталоксимом (2).

Кінцевий продукт перетворення NHPI є *o*-карбоксибензгідроксамова кислота



що утворюється в результаті гідролізу у надлишку лугу. Утворення гідроксамової кислоти підтверджується фіолетовим забарвленням розчину при додаванні хлориду заліза (III), що є якісною реакцією на гідроксамові кислоти, а також наявністю смуги при 3200 см^{-1} в ІЧ-спектрі, що відповідає валентним коливанням зв'язку N-H.

Нижче наведено запропонований механізм перетворення NHPI під дією лужної домішки, де першою стадією є атака гідроксианіоном карбону карбонільної групи з наступним розривом C-N зв'язку (схема 7.1).

При додаванні бензгідроксамової кислоти до реакційної суміші при окисненні кумолу поглинання кисню не спостерігається, тобто кислота проявляє себе як інгібітор, що може бути поясненням зупинки окиснення в присутності NaOH (табл. 7.7)

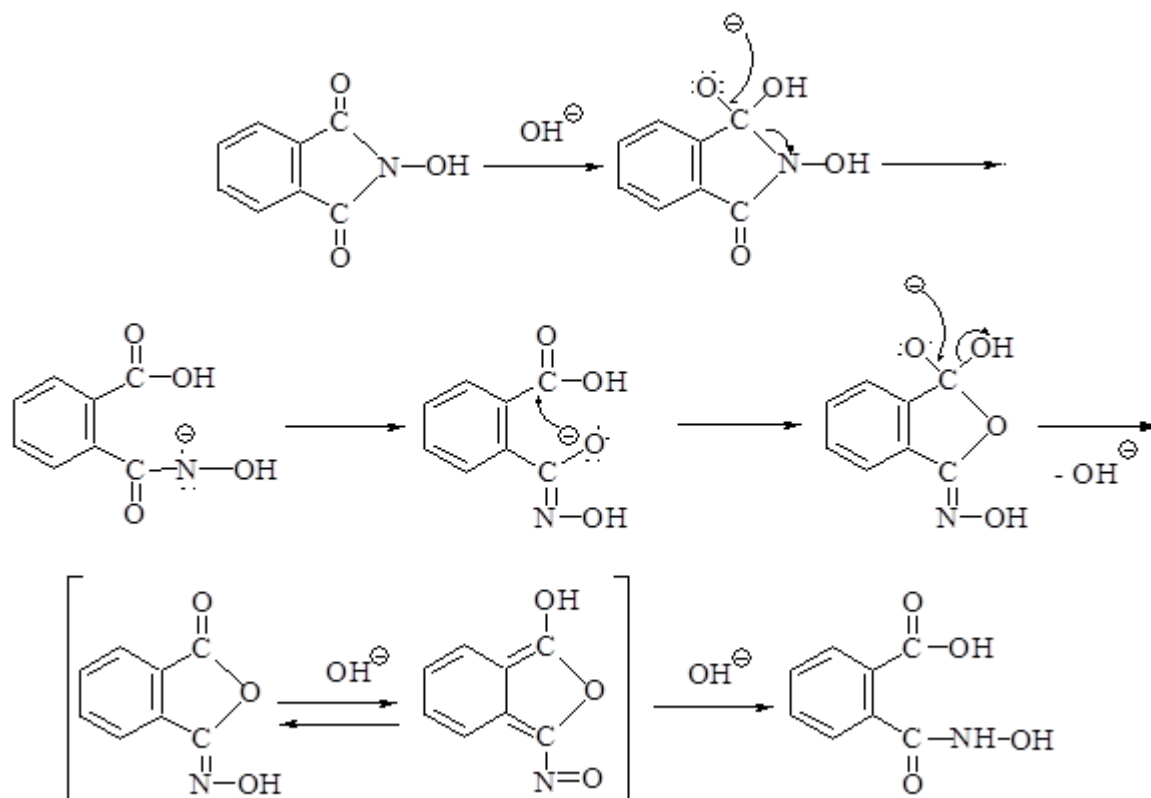


Схема 7.1 – Перетворення NHPI в ацетонітрилі в присутності гідроксиду натрію [426].

В іншій серії дослідів було проведено окиснення кумолу в різних розчинниках у присутності окремо NHPI та АІБН. Дані таблиць 7.7 свідчать про те, що спостережувані залежності швидкостей від розчинників визначаються сольватацією *N*-гідроксифталіміду, оскільки впливу розчинника на окиснення в присутності АІБН не спостерігається.

Окиснення органічних сполук, каталізоване NHPI, є складним багатостадійним процесом і вплив розчинника на кожну зі стадій може бути різним. Так, у розділі 3 було показано, що константа спонтанного розпаду фталімід-*N*-оксильного радикала в ацетонітрилі і оцтовій кислоті несуттєво відрізняється ($5,0 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ і $8,0 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, відповідно). Реакція розпаду є мономолекулярною і сольватація розчинника у даному випадку не повинна бути визначальною для швидкості реакції.

Таблиця 7.7 – Швидкості окиснення кумолу (3,6 моль/л) молекулярним киснем (1 атм) у різних середовищах.

Розчинник	$W_{\text{ок}} \times 10^6$, моль/(л×с)	
Оцтова кислота	2,3 ¹⁾	12,0 ²⁾
Етилацетат	4,5	13,2
Ацетонітрил	4,8	14,1
Хлорбензол	8,3	13,3

¹⁾[NHPI] = 4×10^{-2} моль/л, ²⁾АІБН = 4×10^{-2} моль/л, 66 °С

Наведені в літературі дані [32] щодо розпаду PINO у різних розчинниках свідчать про те, що константи швидкості розпаду радикалу при 25 °С мають однакові значення в ацетонітрилі і в оцтовій кислоті ($k_d = 0,4$ л/(моль×с)), що співпадає з нашими даними, хоча розпад радикала відбувався в умовах бімолекулярної реакції при високих концентраціях NHPI. У той же час піридин значно прискорює реакцію розпаду ($k_d = 24,1$ л/(моль×с)). Цим, ймовірно, і пояснюється низька швидкість окиснення кумолу в піридині (див. табл. 6.4). Крім того, в нітрометані – розчиннику з низьким донорним числом (2,7), розпад радикала відбувається з високою швидкістю, тобто радикал PINO також може сольватуватись [427].

Для дослідження впливу розчинника на константу швидкості реакції переносу протону (PINO + RH) субстратом був обраний аценафтен. Результати представлено в таблиці 7.8.

Як видно з представлених даних, спостерігається зростання константи швидкості k_H більше, ніж на порядок у хлорбензолі порівняно з оцтовою кислотою. Поясненням таких змін може бути підвищення ступеня сольватації радикала в розчинниках з високим донорним числом за рахунок донорно-акцепторної взаємодії [428, 429].

Таблиця 7.8 – Константи швидкості k_H реакції взаємодії радикала PINO з AcNph в різних розчинниках, діелектрична проникність ϵ , донорне (DN) та акцепторне число (AN) [430]. $[NHPI]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$ 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; $T = 25$ °C.

Розчинник	k_H , л/(моль×с)	ϵ	DN	AN
Вода		78,5	18,0	54,8
Оцтова к-та	2,3	6,2	15,0	52,9
Ацетонітрил	7,7	37,5	14,1	18,9
Хлорбензол	27,3	5,6	2,3	

Дослідження впливу води (DN = 18,0) на процес окиснення кумолу в ацетонітрилі у присутності NHPI показало, що вода знижує швидкість окиснення. Як видно з рис. 7.11, збільшення концентрації води веде до зменшення загальної швидкості окиснення кумолу через утворення неактивних радикалів-комплексів $ROO^{\bullet} \cdots H_2O$.

Радикал PINO також сольватується молекулами води, і це може бути причиною зниження швидкості окиснення. Для перевірки цього припущення був проведений експеримент з відриву атома водню від молекули кумолу радикалом PINO у відсутності і в присутності води. За генерацією і витрачанням PINO сліdkували за допомогою УФ/vis спектроскопії. Реакцію проводили в умовах псевдопершого порядку за кумолом (50-кратний надлишок). В одному випадку до реакційної суміші додавали тільки кумол, а у другому випадку – разом із кумолом додавали воду.

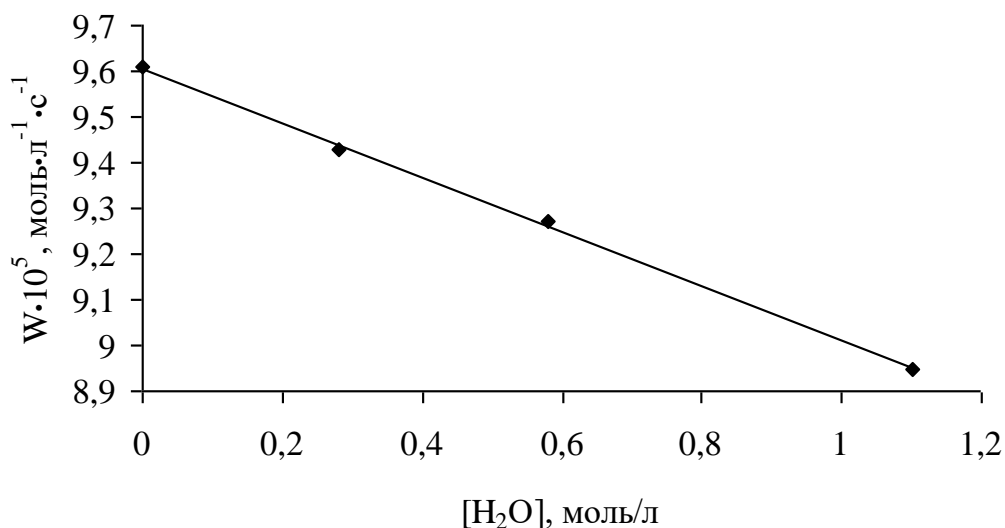


Рис. 7.11 – Залежність швидкості окиснення кумолу в середовищі ацетонітрилу в присутності NHPI від вмісту води. $[Cum] = 3,59$ моль/л; $[NHPI]_0 = [AIBN]_0 = 2,0 \times 10^{-2}$ моль/л, 66 °С.

Кінетичні залежності представлені на рис. 7.12.

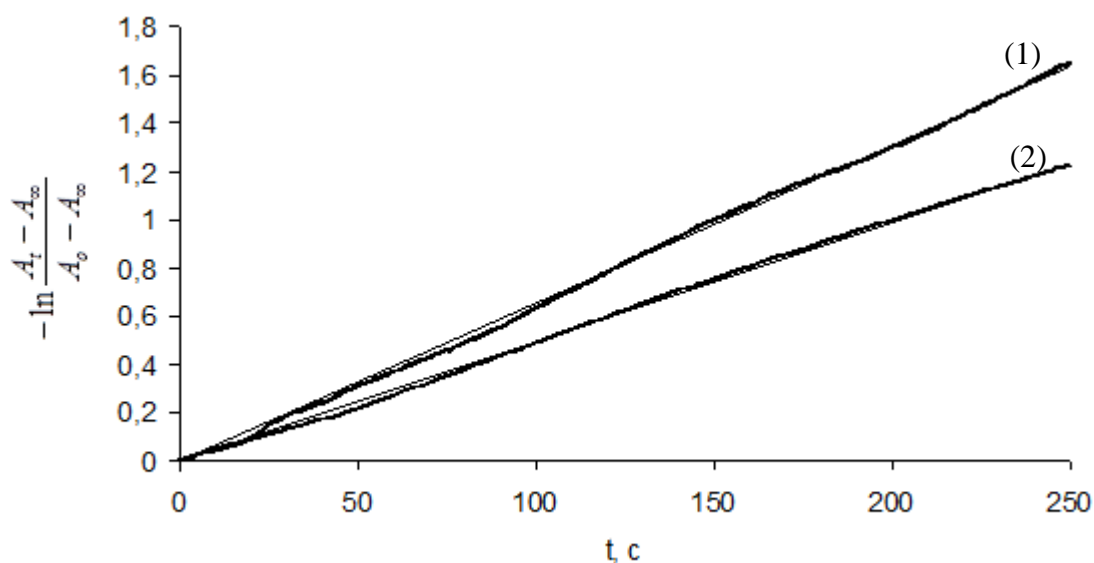


Рис. 7.12 - Залежність $-\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$ від часу для реакції PINO з кумолом в ацетонітрилі при 25 °С за відсутності води (1) і у присутності води (2). $[H_2O] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 382$ нм; $[NHPI]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[PhI(OAc)_2]_0 = 3,5 \times 10^{-4}$ моль/л).

Експеримент показав, що в присутності води константа швидкості псевдопершого порядку ($k = (4,9 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) нижча, ніж за відсутності води ($k = (6,5 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$). PINO так само, як і пероксильні радикали, може сольватуватись молекулами води, що веде до інгібування.

Використання полярних протонних розчинників призводить до утворення водневих зв'язків між молекулами розчинника і NHPI, що різко знижує каталітичну активність NHPI. Цей ефект не спостерігається при використанні неполярних розчинників, однак їхнє застосування лімітується невисокою розчинністю NHPI. Вплив природи розчинника на процес окиснення кумолу, каталізованого NHPI, пояснюється схемою 7.2, запропонованою авторами роботи [201]. Полярний розчинник (S) і субстрат (NHPI) утворюють комплекс складу 1: 1, який є менш активним, ніж незв'язаний NHPI.

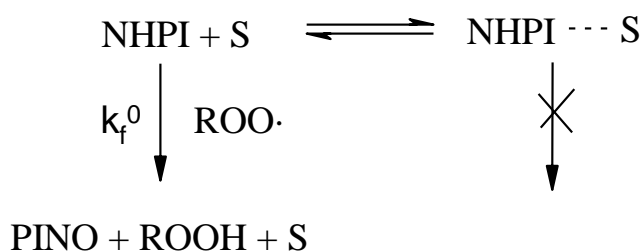


Схема 7.2 – Вплив водневих зв'язків на утворення PINO.

Таким чином, окиснення органічних сполук молекулярним киснем у присутності NHPI краще проводити в апротонних розчинниках, де константа швидкості відриву атома водню радикалом PINO від C-H зв'язку субстрату вища, а швидкість спонтанного розпаду менша, що приводить до підвищення загальної швидкості окиснення. Такі домішки, як вода, піридин, значно зменшують швидкість процесу, а в лужному середовищі поглинання кисню не спостерігається взагалі через ізомеризацію NHPI та утворення бензгідроксамової кислоти, яка є інгібітором окиснення.

РОЗДІЛ 8

ОКИСНЕННЯ АЛКІЛАРЕНІВ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ *N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІД – СОЛІ МЕТАЛІВ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

Молекулярний кисень у процесах окиснення органічних сполук має невисоку активність через свій триплетний стан, але солі перехідних металів здатні активувати кисень через утворення супероксо-, пероксо- і оксокомплексів [431–434], тим самим знімають заборону по спіну і надають можливість прямої взаємодії кисню з субстратом. Каталізатори в таких процесах повинні зворотно зв'язувати молекулярний кисень і активувати його таким чином, щоб органічний субстрат селективно окиснювався [435–437].

В якості співкаталізаторів при використанні ННРІ зазвичай використовують солі металів змінної валентності, найчастіше кобальт, марганець, мідь, які виконують подвійну функцію в процесі окиснення: беруть участь в ініціюванні та розкладають гідропероксид, що утворюється. Участь йонів металів змінної валентності в стадії ініціювання доведено за допомогою різних методів [1, 3]. Метали активують молекулу кисню шляхом утворення комплексів, а також окислюють ННРІ до фталімід-*N*-оксильного радикала.

8.1 Система *N*-гідроксифталімід – ацетат кобальту (II) в процесі окиснення алкілбензолів

Для дослідження каталітичного ефекту системи ННРІ/Co(OAc)₂ в реакціях окиснення алкіларенів обрано субстрати з різними енергіями дисоціації С-Н зв'язку, яка суттєво впливає на швидкість процесу: з третинним зв'язком – кумол, вторинним – етилбензол, первинним – толуол. Окиснення проводили в оцтовій кислоті, в якій добре розчиняються всі компоненти реакційної суміші.

На рис. 8.1 представлено кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу, каталізованого NHPI, ацетатом кобальту та їхньою сумішшю в оцтовій кислоті. У таблиці 8.1 приведені максимальні швидкості окиснення для кожного із субстратів.

Таблиця 8.1 – Швидкості каталітичного окиснення алкілбензолів в оцтовій кислоті при 40 °С, [NHPI] = 0,04 моль/л, [Co(OAc)₂] = 0,002 моль/л

Субстрат	$W_{\text{ок}} \times 10^6$, моль/(л×с)		
	Co(II)	NHPI	NHPI + Co(II)
Толуол	-	-	32,8
Етилбензол	0,61	0,32	61,8
Кумол	3,83	1,38	67,5

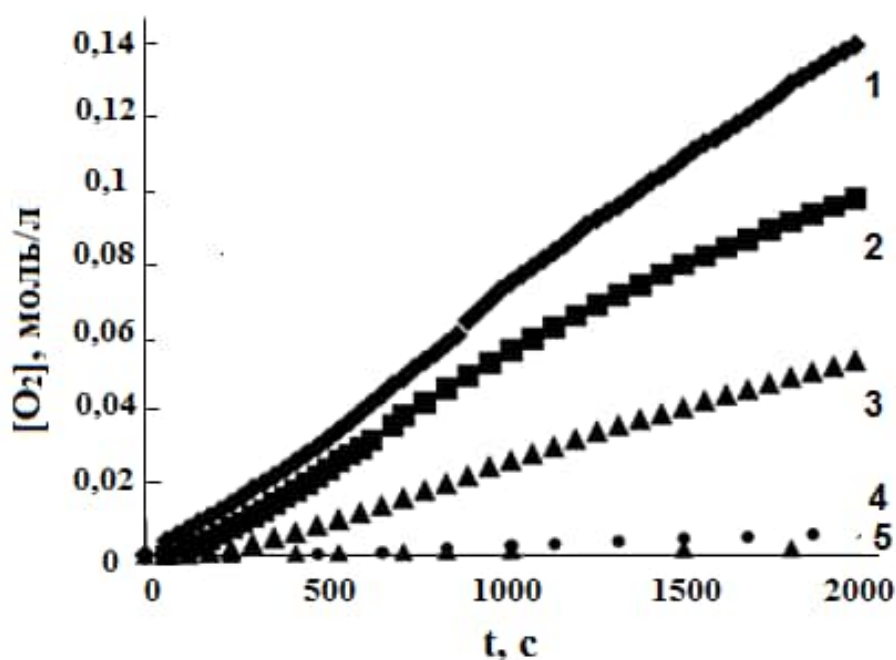


Рисунок 8.1 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні алкілбензолів (3,6 моль/л) у розчині оцтової кислоти. $[NHPI]_0 = 0,04$ моль/л, $[Co(OAc)_2]_0 = 0,002$ моль/л: 1– кумол, Co(II) + NHPI; 2 – етилбензол, Co(II) + NHPI; 3 – толуол, Co(II) + NHPI; 4 – кумол, Co(II); 5– кумол, NHPI; 40 °С.

Спостерігаються дуже низькі швидкості окиснення кумолу в присутності окремих компонентів каталітичної системи – NHPI та $\text{Co}(\text{OAc})_2$. Сумісна дія $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{NHPI}$ приводить до різкого збільшення швидкості окиснення – проявляється синергетичний ефект.

Для окиснення алкіларенів молекулярним киснем, каталізованого системою $\text{Co}(\text{OAc})_2 - \text{NHPI}$, в літературі [1] запропоновано наступний механізм:

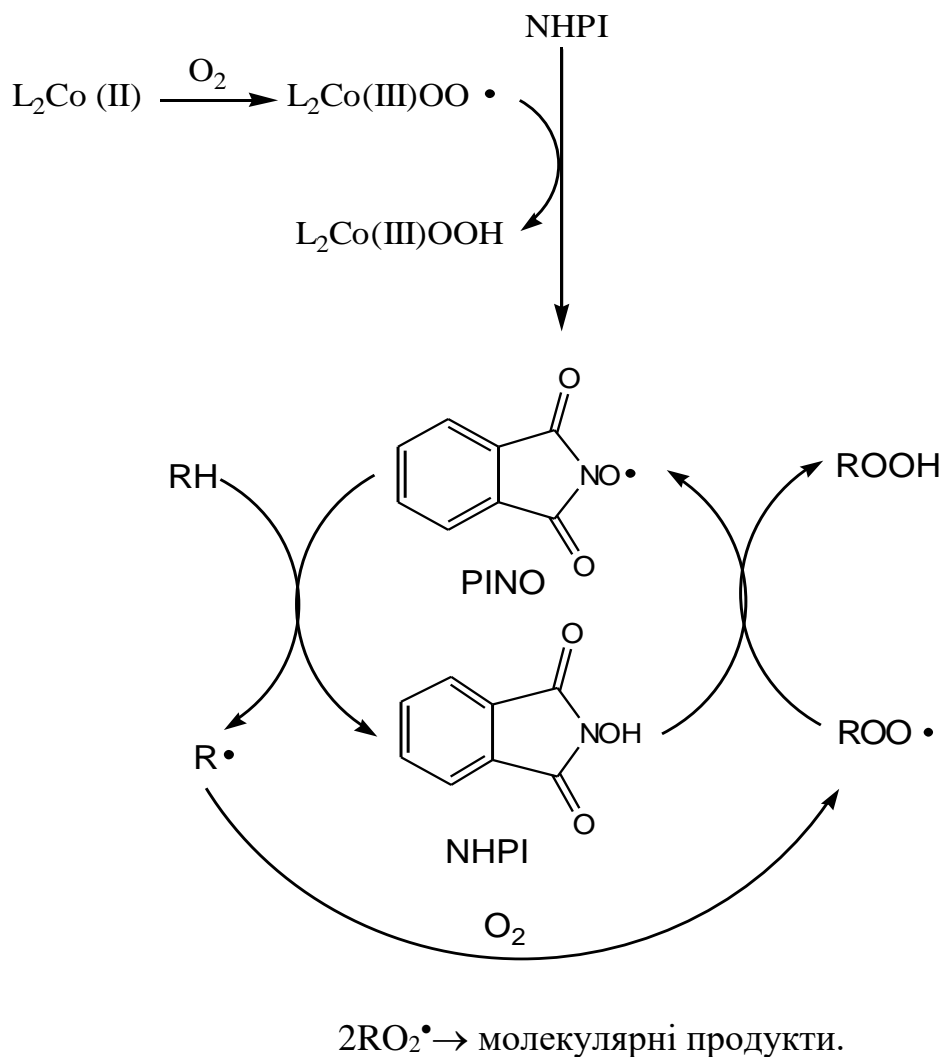


Схема 8.1 – Окиснення органічних сполук системою NHPI/Co(II).

Процес перебігає шляхом повторювання циклів елементарних стадій за участю вільних радикалів, у тому числі і PINO, які регенеруються в межах кожного циклу. Сіль кобальту бере участь у стадії ініціювання. При цьому вважається, що кобальт-кисневий комплекс, що утворюється між $\text{Co}(\text{III})$ і O_2 , відриває атом водню від молекули NHPI з утворенням фталімід-*N*-оксильного

радикала. Реакція PINO з молекулою субстрату приводить до генерування алкільних радикалів, при цьому знову рециклізується NHPI. Алкільні радикали з киснем утворюють пероксирадикали (ROO^\bullet), які далі перетворюються в алкілгідропероксид. Солі металів беруть участь також у каталітичному розпаді гідропероксидів з утворенням вільних радикалів за механізмом Габера-Вейса [238].

Представлена схема не враховує вплив ліганду L і структури комплексу на процес ініціювання. Між тим, відомо [237], що окисно-відновний потенціал метала є визначальним чинником, і хімічна природа ліганда (донорно-акцепторна здатність атомів, що координуються, міцність зв'язку метал-ліганд) може істотно вплинути на нього. Важливим компонентом каталітичної системи є також розчинник, який дозволяє в широких межах змінювати активність реагентів, стійкість каталізатора, впливати на склад і селективність кінцевих продуктів. Таким чином, ефективний каталіз передбачає участь Co (II), NHPI, ліганда і розчинника в процесі окиснення. Для того, щоб оптимізувати таку систему, треба точно знати, які взаємодії відбуваються між компонентами, і як це впливає на швидкість окиснення, конверсію субстрату і селективність утворених продуктів.

З рисунка 8.1 видно, що каталітична система NHPI/Co(OAc)₂ в процесі окиснення алкілароматичних сполук проявляє синергетичний ефект, однією з причин якого може бути утворення проміжних комплексів між компонентами системи. Відомо [244, 245], що в реакціях окиснення у присутності металів змінної валентності каталіз здійснюється комплексними сполуками, в яких компоненти каталітичної системи, субстрат, інтермедіати та продукти можуть виступати як ліганди. Утворення подібного комплексу між NHPI і ацетатом кобальту підтверджується кінетично. З рис. 8.2 видно, що при збільшенні концентрації співкаталізатора, швидкість реакції зростає, але при досягненні $1,5 \times 10^{-2}$ моль/л залежність виходить «на плато» – увесь каталізатор зв'язаний в комплекс.

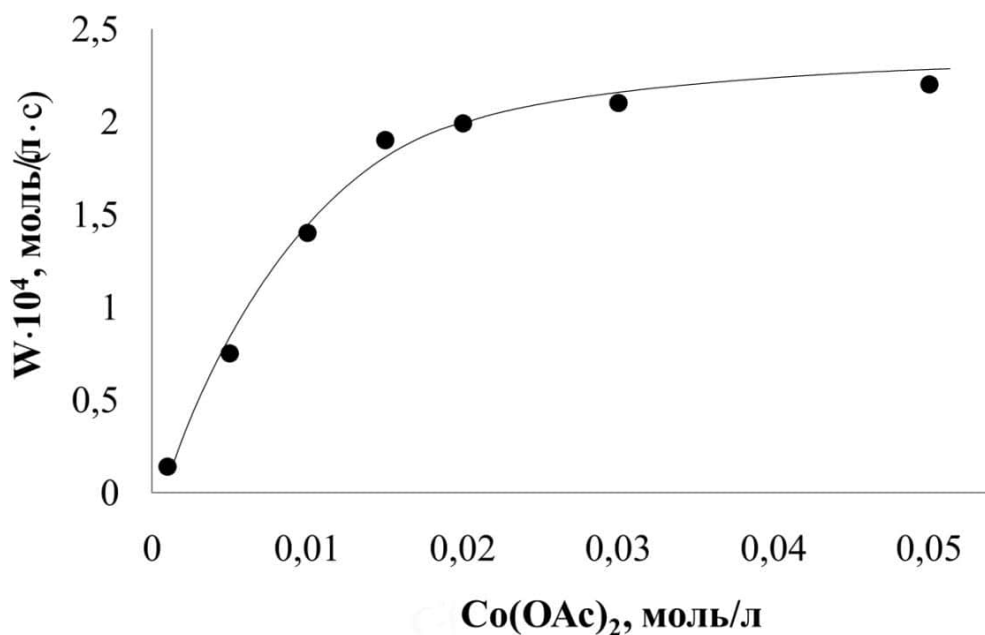


Рис. 8.2 – Залежність швидкості окиснення кумолу в присутності каталітичної системи NHPI/Co(OAc)₂×4H₂O від концентрації Co(OAc)₂×4H₂O. [NHPI] = 1×10⁻² моль/л; [Co(II)]/ 10⁻², моль/л – 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0.

Про утворення комплексної сполуки між компонентами каталітичної системи NHPI/Co(OAc)₂ свідчать також дані УФ-спектроскопії. В електронному спектрі NHPI у воді є дві смуги поглинання при 250 і 300 нм. Ацетат кобальту прозорий в області 300–450 нм. При додаванні до розчину NHPI ацетата кобальту (II) колір розчину змінюється від блідо-жовтого до помаранчевого залежно від співвідношення концентрацій реагуючих речовин і у видимій області спектру з'являється смуга поглинання при $\lambda_{\max} = 415$ нм (рис. 8.3), яка віднесена нами до поглинання комплексу NHPI/Co(II).

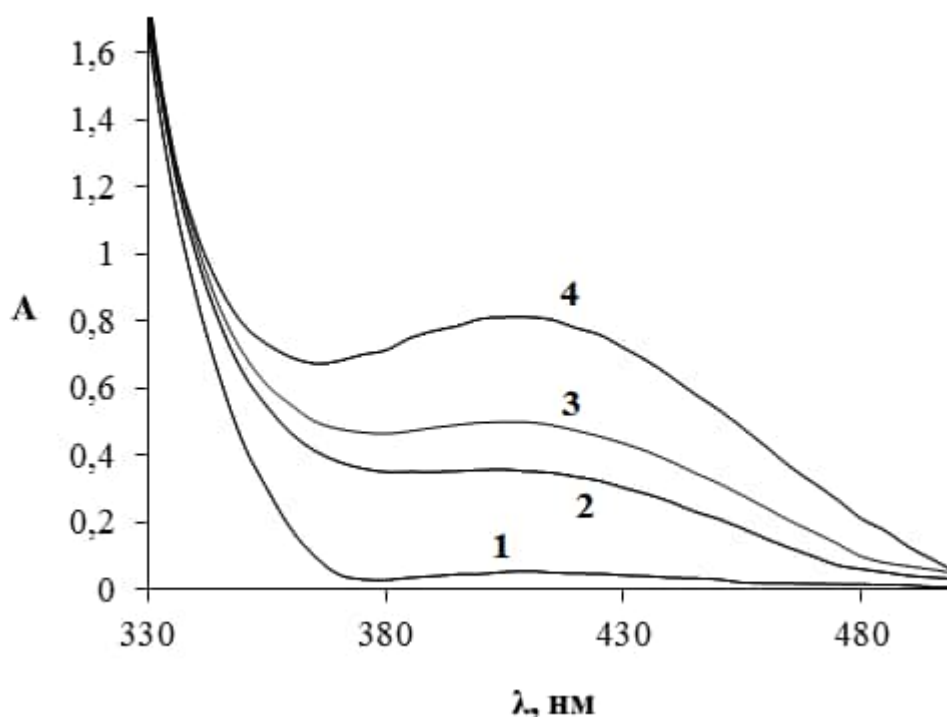


Рисунок 8.3 – Спектр поглинання розчину комплексу *N*-гідроксифталіміду з кобальтом (II) при різних концентраціях ацетата кобальту (II). $[\text{NHPI}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{Co}^{2+}] = 0$ моль/л; 2 – $1,57 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 – $2,41 \times 10^{-3}$ моль/л; 4 – $5,3 \times 10^{-3}$ моль/л.

Методом мольних співвідношень з графіка залежності оптичної густини розчину комплексу NHPI/Co(II) від концентрації солі $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8.4) при довжині смуги 430 нм визначали склад комплексу. Концентрація солі кобальту варіювалась в інтервалі концентрацій від 0,001 до 0,1 моль/л, при сталій концентрації NHPI = 0,01 моль/л. Було встановлено, що відношення концентрації солі кобальту (II) до концентрації NHPI в комплексі дорівнює 1:2, тобто склад комплексу відповідає формулі $[\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{NHPI})_2]$.

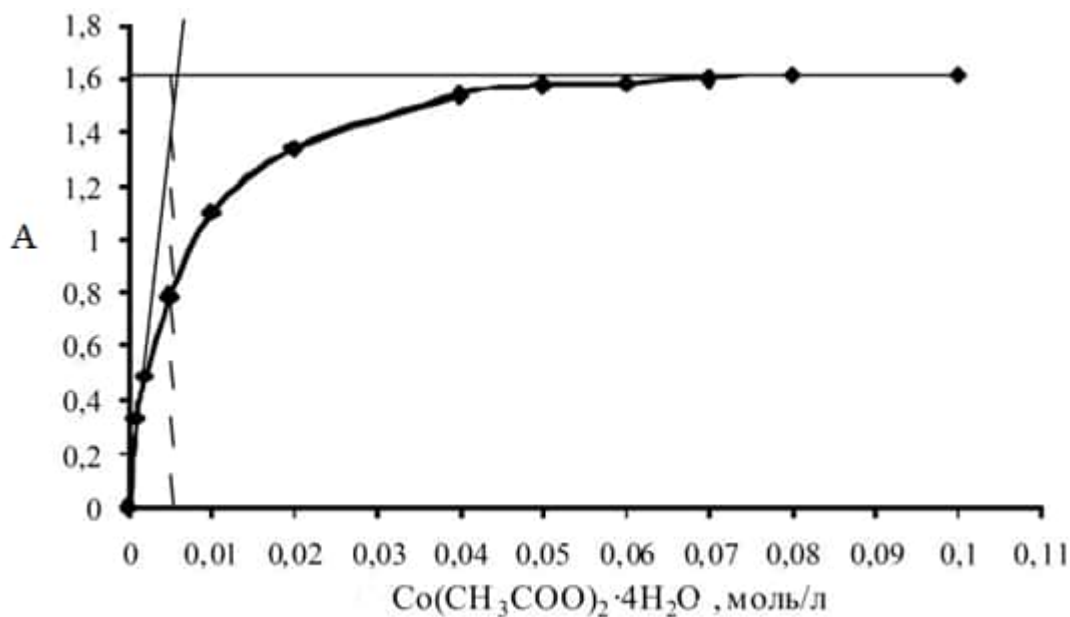


Рис. 8.4 – Залежність оптичної густини розчину NHPI та $\text{Co}(\text{OAc})_2$ від концентрації солі кобальту (II) при 30 °С.

NHPI відноситься до класу циклічних гідроксамових кислот, які проявляють себе бідентантними лігандами по відношенню до багатьох йонів металів. Структуру комплексу, за аналогією з комплексами металів з гідроксамовими кислотами [438], можна представити наступним чином:

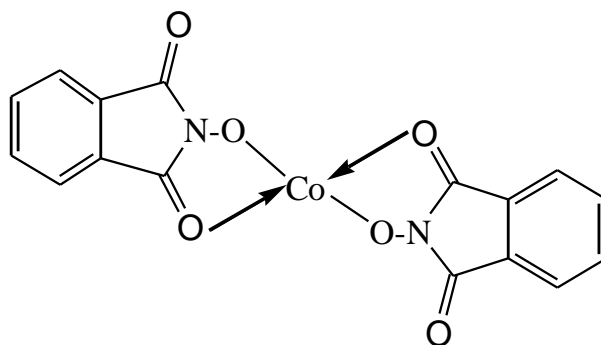
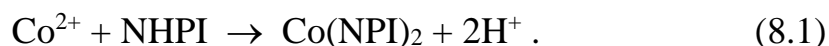


Рис. 8.5 – Структура комплексу NHPI з $\text{Co}(\text{II})$.

Утворення комплексів зазвичай відбувається шляхом заміщення атома водню гідроксиламіну на катіон металу і замикання циклу через карбонільний атом кисню [439].

У середовищі ацетонітрилу при додаванні до NHPI ацетату кобальту (II) також спостерігається зміна кольору і поява смуги при $\lambda_{\max} = 420$ нм. Таким чином, у воді й ацетонітрилі відбувається нуклеофільне заміщення ацетатного ліганду на NHPI:



В оцтовій кислоті такий комплекс не може утворюватись. При додаванні ацетату кобальту до розчину NHPI колір розчину не змінюється, і в районі 420 нм не спостерігається поява нової смуги поглинання.

Згідно [244], 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 даному випадку оцтова кислота є розчинником і лігандом, і всередині комплексу пов'язана з металом через карбонільний кисень. Пероксирадикали, пероксиди, гідропероксиди, перкіслоти, а також вода можуть легко входити в координаційну сферу $\text{Co}(\text{II})$, витісняючи високолабільний і дуже слабозв'язаний (5,9 ккал/моль [244]) HOAc-ліганд.

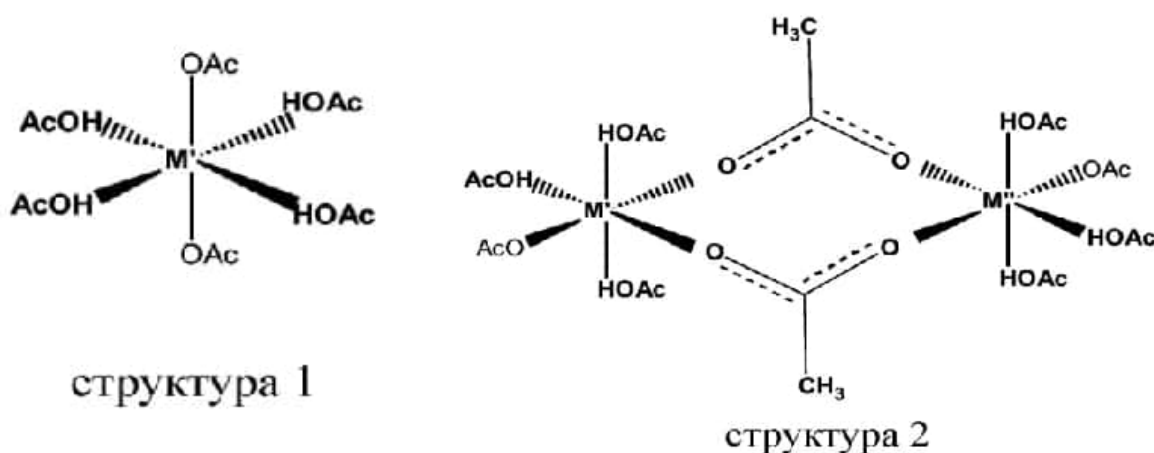


Рис. 8.6 – Мононуклеарний (структура 1) та динуклеарний комплекси (структура 2) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в оцтовій кислоті.

У присутності різних за природою лігандів утворення реакційноздатного комплексу буде відбуватися в результаті встановлення рівноваги в умовах конкуренції за координаційне місце. У процесі окиснення алкілбензолів з'являються кисневмісні продукти, які вступають у реакції комплексоутворення з каталізатором, займаючи місце у внутрішній координаційній сфері металу. Утворення комплексів кобальту (II) з продуктами окиснення доведено для гідропероксидів, карбонових кислот, альдегідів [440–442].

Первинним продуктом окиснення кумолу є гідропероксид кумілу. При накопиченні гідропероксиду він може заміщати оцтову кислоту в комплексі і далі розкладатися у внутрішній сфері металу. Про наявність проміжного комплексу між NHPI, іонами Co (II) і гідропероксидом можуть свідчити дані, отримані методом УФ-спектроскопії.

З рис. 8.6 видно, що добавка гідропероксиду кумілу до розчину NHPI і $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в оцтовій кислоті приводить до зсуву смуги поглинання NHPI в область довших хвиль.

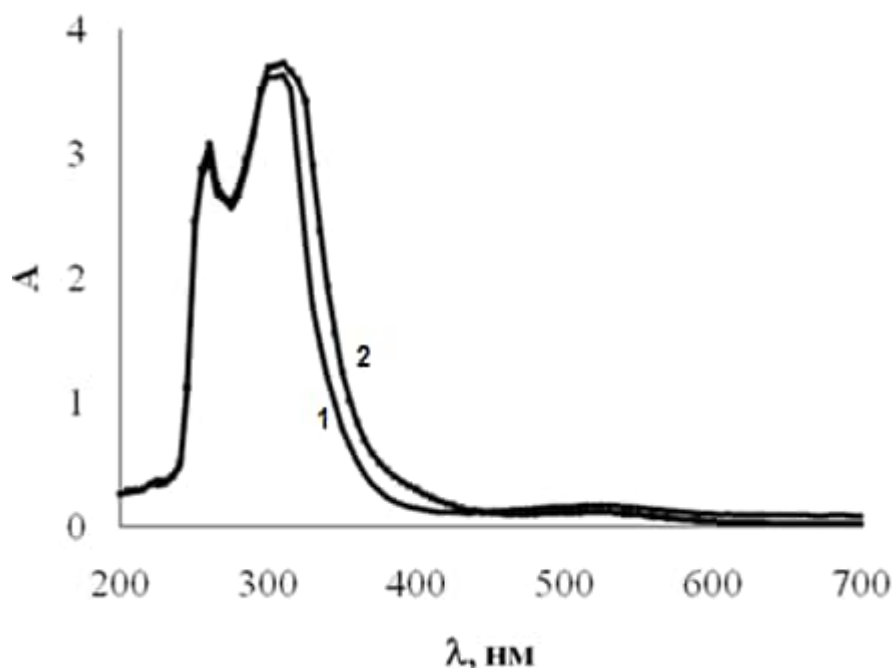


Рис. 8.7 – Спектр поглинання розчину NHPI в оцтовій кислоті. 1 – в присутності $\text{Co}(\text{OAc})_2$. 2 – в присутності $\text{Co}(\text{OAc})_2$ і гідропероксиду кумілу.

Можна припустити, що молекули ННРІ також можуть брати участь у формуванні координаційної сфери металу. Для перевірки цього припущення були вивчені спектри ^1H ЯМР *N*-гідроксіфталіміду. Введення в розчин ННРІ в оцтовій кислоті ацетату Со (II) приводить до помітного зсуву сигналів протонів бензольного кільця ННРІ у бік слабких полів без помітного уширення, що свідчить про досить швидкий обмін між вільним і зв'язаним лігандом (рис.8.7). Отже, у даному випадку правомірно скористатися рівнянням:

$$\Delta \text{ppm}_{\text{експ}} = \Delta \text{ppm}_0 \alpha K_p [\text{NHPI}]_0 / (1 + K_p [\text{NHPI}]_0), \quad (8.2)$$

де $\Delta \text{ppm}_{\text{експ}}$ – хімічний зсув сигналу протонів бензольного кільця ННРІ щодо того ж сигналу протонів вільного ліганда, який визначається експериментально з усередненого спектра Δppm_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 ННРІ; K_p – константа стійкості комплексу.

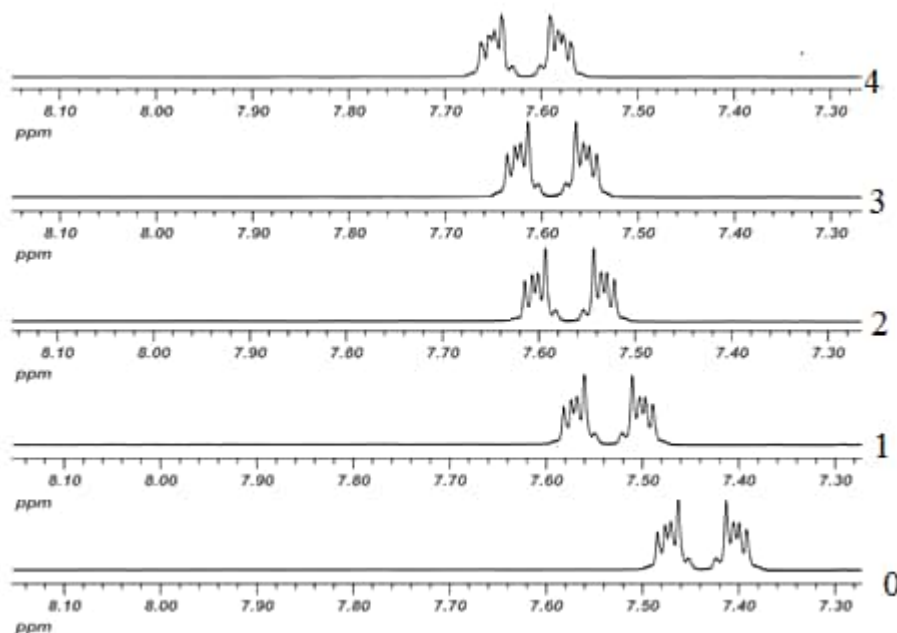


Рис. 8.8 – Зсув сигналів протонів бензольного кільця ННРІ при додаванні ацетату кобальту (II). 0 – $[\text{NHPI}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; 1 – $[\text{NHPI}] = 1 \times 10^{-2}$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 1 \times 10^{-3}$; 2 – $[\text{NHPI}] = 1,5 \times 10^{-2}$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 1,5 \times 10^{-3}$; 3 – $[\text{NHPI}] = 2,0 \times 10^{-2}$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 2,0 \times 10^{-3}$; 4 – $[\text{NHPI}] = 2,5 \times 10^{-2}$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 2,5 \times 10^{-3}$.

Спрямлення експериментальної залежності $\Delta\text{ppm}_{\text{експ}}$ від $[\text{NHPI}]$ у зворотних координатах рівняння (8.2) (рис.8.9) дозволяє розрахувати константу стійкості комплексу NHPI з Co (II). Знайдена з цієї залежності величина константи при 24 °C дорівнює $K_p = (29 \pm 1)$ л/моль.

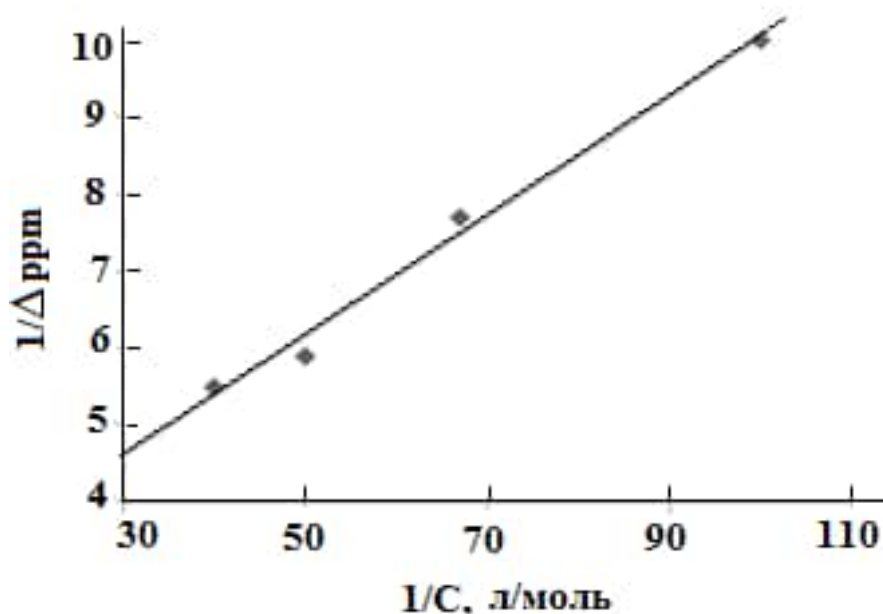


Рис. 8.9 – Залежність $\Delta\text{ppm}_{\text{експ}}$ від $[\text{NHPI}]$ у зворотних координатах рівняння (8.2).

Таблиця 8.2 – Відносні хімічні зсуви (ppm) протонів бензольного кільця NHPI і константа стійкості (K_p , л/моль) комплексу NHPI з $\text{Co}(\text{OAc})_2$ у середовищі оцтової кислоти при $\alpha = 0,1$

Концентрація, моль/л		ppm	Δppm	K_p , л/моль
NHPI	$\text{Co}(\text{OAc})_2$			
0,025	0,0025	7,64	0,10	29,4±0,2
0,02	0,002	7,63	0,13	
0,015	0,0015	7,59	0,17	
0,01	0,001	7,56	0,18	

Відомо [443], що комплексні сполуки кобальту у розчині оцтової кислоти можуть перебувати в октаедричній та тетраедричній структурних конфігураціях. При використанні методу зсуву для визначення константи комплексоутворення в системі NHPI/Co(OAc)₂ було припущено, що в результаті комплексоутворення в досліджуваній системі утворюється комплекс з єдиною структурною конфігурацією. Підставою для цього є термодинамічна і структурна еквівалентність координаційних місць, а також отримана лінійна залежність у координатах рівняння (8.1).

На підставі одержаних експериментальних даних, можна припустити, що ініціювання у присутності системи NHPI – Co(OAc)₂ включає утворення комплексу (2) в результаті заміщення *N*-гідроксифталімідом оцтової кислоти у внутрішній сфері металу. Комплекси двовалентного кобальту далі беруть участь в утворенні супероксокобальту (3), а розкладання останнього через внутрішньосферне одноелектронне перенесення приводить до утворення PINO і регенерування Co(II) (1). Так здійснюється повний каталітичний цикл окисно-відновних перетворень кобальту. Запропонований механізм має багато спільного з ініціюванням радикалів при окисленні вуглеводнів у присутності кобальтбромідного каталізатора [239].

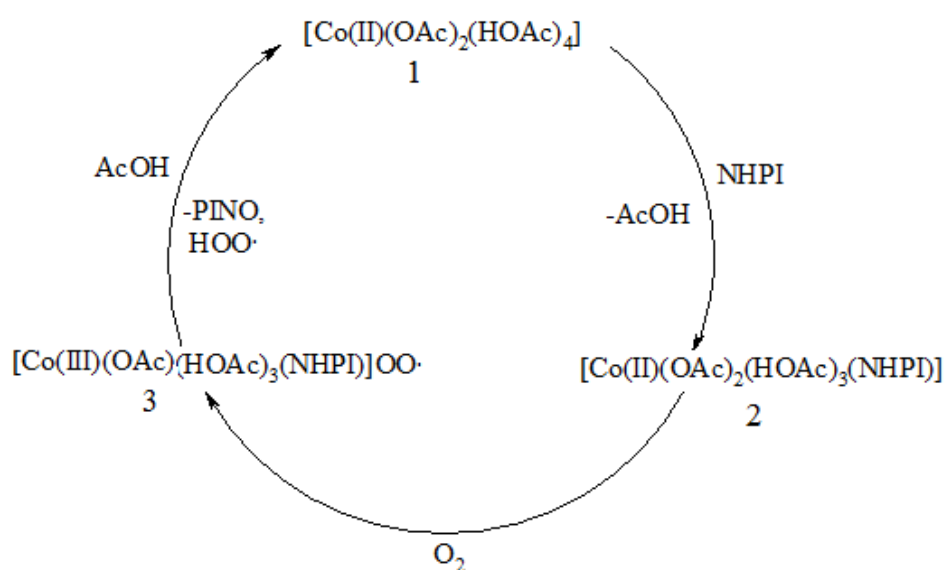


Схема 8.2 – Каталітичний цикл за участю NHPI та Co(OAc)₂.

Приймаючи такий механізм, можна припустити, що каталітично активними будуть координовані з йонами кобальту молекули NHPI. На користь цього свідчать дані з окиснення кумолу в різних розчинниках: спостерігається різке збільшення швидкості окиснення при зміні природи розчинника.

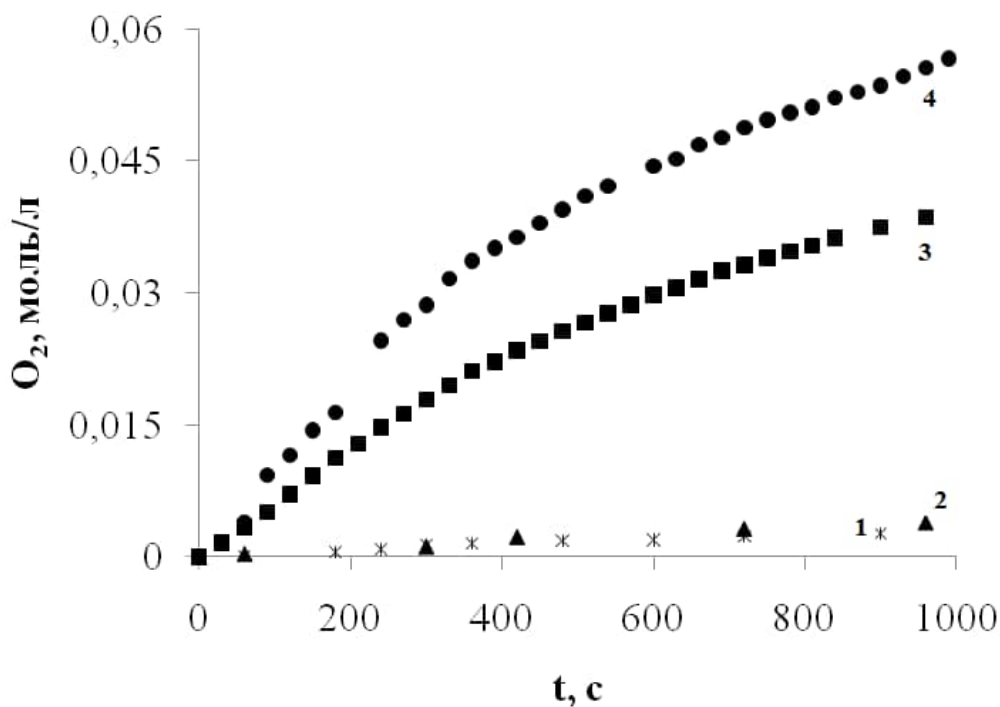


Рис. 8.10 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу, каталізованого системою NHPI - Co(oAc)₂ у різних розчинниках. [Cum] = 0,18 моль/л; 66 °С; [NHPI] = 9×10^{-3} моль/л; [Co(oAc)₂] = $1,8 \times 10^{-3}$ моль/л; 1 – оцтова кислота, 2 – етилацетат, 3 – ацетонітрил, 4 – хлорбензол.

Розчинники з високим донорним числом переважно сольватують катіони, як частки з дефіцитом електронів. Таким чином, сольватація катіона кобальту пояснюється донорно-акцепторною взаємодією між розчинником та йоном металу. Очевидно, через зменшення ступеня сольватації реагентів при переході від оцтової кислоти (DN =15) до хлорбензолу (DN =2,3), NHPI значно легше входить у внутрішню координаційну сферу металу, що приводить до швидкого утворення PINO і збільшення швидкості окиснення.

Таблиця 8.3 – Швидкості окиснення кумолу (0,18 моль/л) при 66 °С у присутності каталітичної системи NHPI (9×10⁻³ моль/л) – Co(OAc)₂ (1,8×10⁻³ моль/л) у різних розчинниках

Розчинник	W _{ок} ×10 ⁶ , моль/(л×с)		
	[NHPI] _о = 9×10 ⁻³ моль/л; [Co(OAc) ₂] _о =1,8×10 ⁻³ моль/л	NHPI] _о =4×10 ⁻² моль/л [Cum]=3,6 моль/л	[АІБН] _о =4×10 ⁻² моль/л
Оцтова кислота	2,2	2,3	1,2
Етилацетат	6,7	4,5	1,3
Ацетонітрил	47,7	4,8	1,4
Хлорбензол	66,8	8,3	1,3

Зайняти координаційне місце в октаедричному комплексі ацетат кобальту [Co(II)(OAc)₂(HOAc)₄] для каталізатора тим складніше, чим більшою є молекула, тобто можна очікувати сильного впливу структури NHPI на синергетичний ефект системи NHPI – Co(OAc)₂ в реакціях окиснення. З метою перевірки представленого механізму ініціювання використовували заміщені в бензольному кільці *N*-гідроксифталіміди – 4-карбокси-*N*-гідроксифталімід (4-carb-NHPI), 4-трет-бутил-*N*-гідроксифталімід (4-*t*-BNHPI), тетрафеніл-*N*-гідроксифталімід (NHTPPI), структура яких представлена на рис. 8.11.

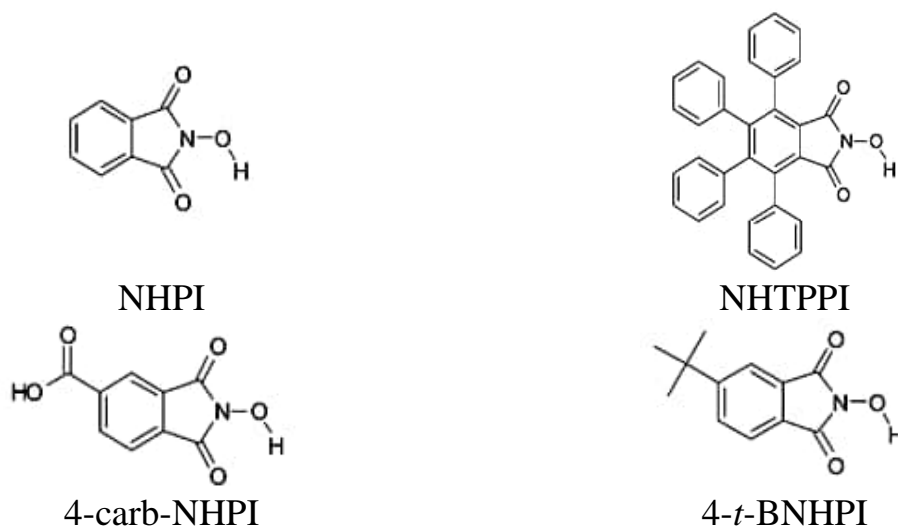


Рис. 8.11 - Структури заміщених *N*-гідроксифталімідів.

Кінетику окиснення кумолу в оцтовій кислоті вивчали в присутності заміщених *N*-гідроксифталімідів, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ та їхні суміші. У таблиці 8.4 представлені результати з вивчення синергетичного ефекту в реакціях окиснення кумолу в оцтовій кислоті в присутності заміщених *N*-гідроксифталімідів, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ та їхні суміші. З представлених даних видно різке зменшення величини синергізму зі збільшенням об'єму замісників у молекулі *N*-гідроксифталіміду. Введення 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 NHTPPI – $\text{Co}(\text{OAc})_2$, швидкість окиснення кумолу в оцтовій кислоті навіть менша за швидкість окиснення, каталізованого тільки ацетатом кобальту. Звертає на себе увагу той факт, що за відсутності солі кобальту, 4-*t*-BNHPI каталізує окиснення з більшою швидкістю, ніж NHPI, однак синергетичний ефект значно менше.

Таблиця 8.4 – Швидкості окиснення кумолу (3,6 моль/л) в оцтовій кислоті при 66 °С у присутності різних каталітичних систем. $[\text{NHPI}] = 0,02$ моль/л, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 0,002$ моль/л

Каталізатор	$W_{\text{ок}} \times 10^5$, моль/(л×с)	Каталітична система	$W_{\text{ок}} \times 10^5$, моль/(л×с)
NHPI	2,1	NHPI/Co	30,4
4-carb-NHPI	1,7	4-carb-NHPI/Co	9,0
4- <i>t</i> -BNHPI	12,4	4- <i>t</i> -BNHPI/Co	23,0
NHTPPI	0,18	NHTPPI /Co	2,7
–	–	Co	3,8

Константа стійкості комплексу NHPI і $\text{Co}(\text{II})$, виміряна методом ^1H ЯМР-спектроскопії при 25 °С дорівнює $K_p = 29,7$ л/моль. Вивчення спектрів ^1H ЯМР заміщених *N*-гідроксифталімідів показало, що присутність ацетату $\text{Co}(\text{II})$ не

приводить до помітного зсуву сигналів протонів бензольного кільця *N*-гідроксифталімідів (у разі 4-carb-NHPI, 4-t-BNHPI) і протонів фенільних груп (у випадку NHTPPI), тобто комплексоутворення між компонентами каталітичної системи не спостерігається.

У мало- або неполярних розчинниках через зменшення ступеня сольватації ацетату кобальту NHPI значно легше входить у внутрішню координаційну сферу металу, що призводить до швидкого утворення PINO і збільшення швидкості окиснення. У цьому випадку об'єм молекули каталізатора не повинен впливати на синергетичний ефект дії каталітичної системи.

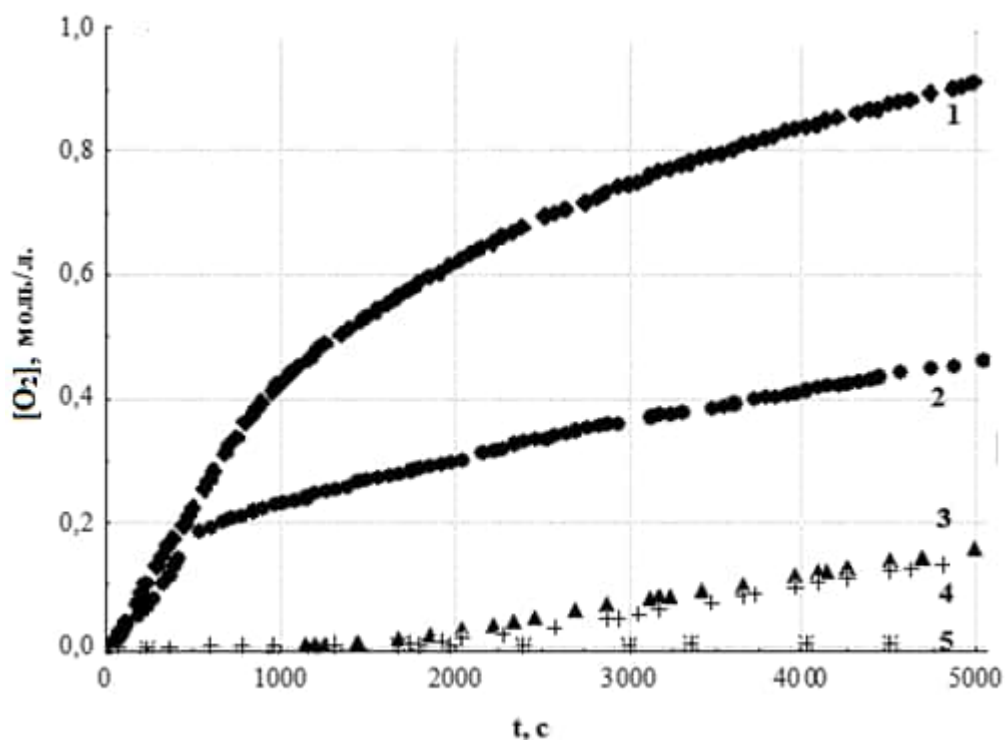


Рис. 8.12 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу (3,6 моль/л) в ацетонітрилі при 65 °С, [NHPI] = 0,02 моль/л, [NHTPPI] = 0,02 моль/л, [Co(II)] = 0,002 моль/л 1 – Co(OAc)₂ – NHPI; 2 - Co(OAc)₂ – NHTPPI; 3 - Co(OAc)₂; 4 – NHPI; 5 – NHTPPI.

І дійсно, як видно з таблиці 8.5, спостерігається неадитивне збільшення швидкості окиснення кумолу, як для NHPI, так і для дуже об'ємної молекули NHTPPI в середовищі ацетонітрилу. В ацетонітрилі процес протікає в гетерогенних умовах через низьку розчинність ацетату кобальту. Введення NHPI або NHTPPI різко прискорює процес, особливо в його початковій стадії.

Таблиця 8.5 – Швидкості окиснення кумолу (3,6 моль/л) в ацетонітрилі при 66 °С у присутності різних каталітичних систем $[NHPI]_0 = [NHTPPI]_0 = 0,02$ моль/л, $[Co(OAc)_2]_0 = 0,002$ моль/л

Каталізатор	$W \times 10^5$, моль/(л×с)	Каталітична система	$W \times 10^5$, моль/(л×с)
NHPI	4,9	NHPI/Co	50,3
NHTPPI	0,18	NHTPPI/Co	35,1
–	–	Co	4,6

Згідно [442], окиснювані алкіларени також можуть брати участь у комплексоутворенні. Координація ароматичних вуглеводнів з солями металів змінної валентності представляє собою утворення зовнішньосферних комплексів за рахунок донорно-акцепторних зв'язків між π -системою ароматичних субстратів і хелатними лігандами металокомплексу або d -орбіталями атома металу. При цьому відбувається часткове перенесення електронної густини з каталізатора на субстрат по механізму делокалізації, і таким чином здійснюється активація субстрату. У 1H 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. Так, наприклад, введення ацетату кобальту в розчин кумолу та етилбензолу приводить до зсуву сигналів протонів алкільних груп і бензольного кільця в область слабких полів без помітного уширення.

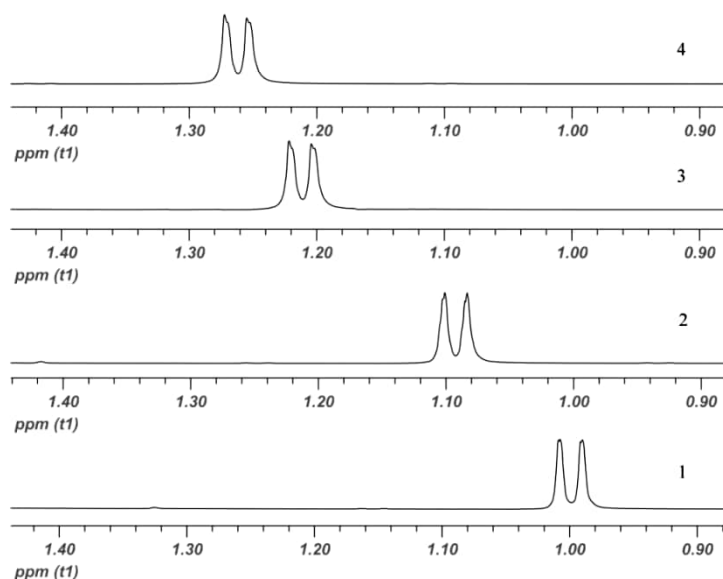


Рис. 8.13 – Зсув сигналів протонів CH_3 -групи кумолу при додаванні ацетату кобальту (II). 1- $[\text{Cum}]_0 = 2,5 \times 10^{-1}$ моль/л, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 3,5 \times 10^{-3}$ моль/л; 2- [кумол] = 0,5 моль/л, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 7,0 \times 10^{-3}$ моль/л; 3- $[\text{Cum}] = 0,75$ моль/л, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 1,05 \times 10^{-2}$ моль/л; 4- $[\text{Cum}]_0 = 1$ моль/л, $[\text{Co}(\text{OAc})_2] = 1,4 \times 10^{-2}$ моль/л.

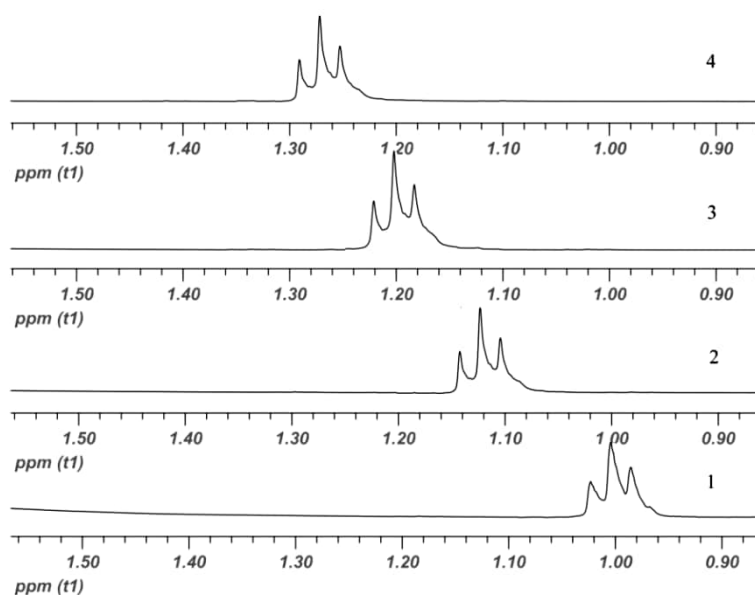


Рис. 8.14 – Зсув сигналів протонів CH_3 групи етилбензолу при додаванні ацетату кобальту (II). 1 – [етилбензол] $_0 = 0,25$ моль/л, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 – [етилбензол] $_0 = 0,5$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 7,0 \times 10^{-3}$; 3 – [етилбензол] $_0 = 0,75$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 1,05 \times 10^{-2}$; 4 – [етилбензол] $_0 = 1,0$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 1,4 \times 10^{-2}$.

При введенні ацетату кобальту в розчин толуолу спостерігається зсув сигналів протонів CH_3 та бензольного кільця:

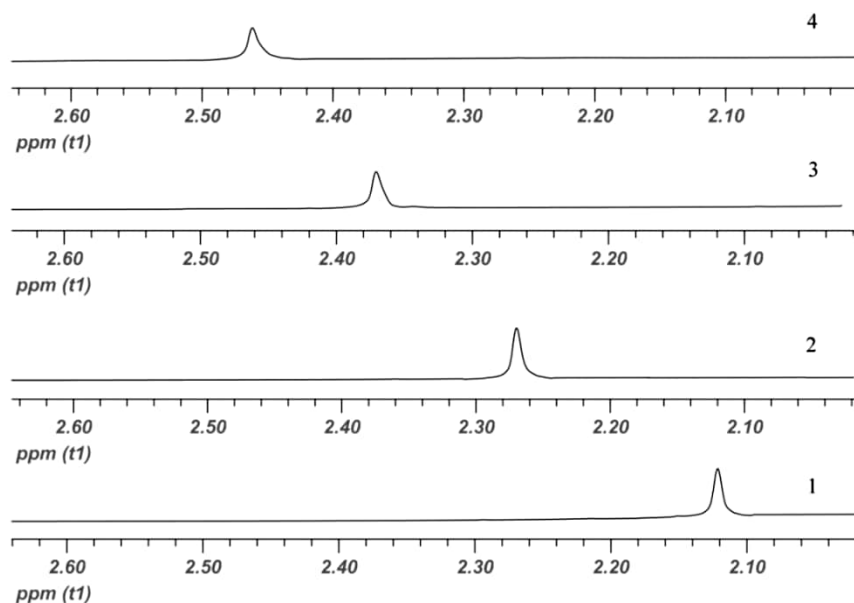


Рис. 8.15 – Зсув сигналів протонів CH_3 -групи толуолу при додаванні ацетату кобальту (II). 1 – $[\text{толуол}]_0 = 0,25$ моль/л, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 3,5 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 – $[\text{толуол}]_0 = 0,5$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 7,0 \times 10^{-3}$; 3 – $[\text{толуол}]_0 = 0,75$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 1,05 \times 10^{-2}$; 4 – $[\text{толуол}]_0 = 1,0$, $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 1,4 \times 10^{-2}$.

У таблиці представлені дані щодо зміни відносних хімічних зсувів протонів алкілбензолів у присутності ацетату кобальту. Для визначення констант стійкості комплексів між ацетатом кобальту і кумолу, етилбензолом і толуолом скористалися рівнянням (8.2).

Значення констант стійкості комплексів підтверджують припущення про те, що NHPI входить у внутрішню сферу ($K_p = 29,7$ л/моль), а субстрати – у зовнішню сферу ($K_p = (1,11 - 1,89)$ л/моль) металу і узгоджуються з даними по кобальтбромідному каталізатору [444]. Крім того, як видно з таблиці 8.6, константи стійкості комплексів для всіх субстратів мають практично однакові значення, що може свідчити про єдиний тип утворених координаційних зв'язків з $\text{Co}(\text{OAc})_2$.

Таблиця 8.6 – Відносні хімічні зсуви (ppm) груп CH_3 алкілбензолів і константи стійкості (K_p , л/моль) комплексів алкілбензолів з $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в середовищі оцтової кислоти при $\alpha = 0,014$

Ліганд	Концентрація моль/л		ppm	Δ ppm	K_p , л/моль
	ліганд	$\text{Co}(\text{OAc})_2$			
Кумол	1	0,014	1,25	0,47	1,2±0,2
	0,75	0,0105	1,20	0,42	
	0,5	0,007	1,08	0,30	
	0,25	0,0035	0,99	0,21	
Етилбензол	1	0,014	1,29	0,52	1,89±0,07
	0,75	0,0105	1,22	0,45	
	0,5	0,007	1,14	0,37	
	0,25	0,0035	1,02	0,25	
Толуол	1	0,014	2,46	0,59	1,26±0,04
	0,75	0,0105	2,37	0,50	
	0,5	0,007	2,27	0,40	
	0,25	0,0035	2,12	0,25	

Важливо з'ясувати також роль ще одного ліганда, присутнього на різних стадіях окиснення, зокрема, в розвиненому процесі – це молекули води. Вода є одним з продуктів окиснення органічних сполук в оцтовій кислоті, крім того ацетат кобальту представляє собою кристалогідрат $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який включає чотири молекули води. Присутність води в реакційній системі призводить до змін у структурі сольватної оболонки металу, і в оцтовій кислоті ацетат кобальту знаходиться у вигляді комплексу $[\text{Co}(\text{II})(\text{OAc})_2(\text{HOAc})_m(\text{H}_2\text{O})_{4-m}]$ [244], при цьому вода значно сильніше зв'язана з металом, ніж оцтова кислота. Для того, щоб перевірити, як впливає вода на каталітичну ефективність системи

NHPI – $\text{Co}(\text{OAc})_2$, ацетат кобальту висушили і виміряли швидкість окиснення кумолу в присутності кристалогідрату $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ і безводного $\text{Co}(\text{OAc})_2$. Виявилося, що окиснення кумолу в обох випадках здійснюється з однаковою швидкістю, проте в присутності $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ спостерігається період індукції 18 хвилин. У безводному комплексі обмін лігандами дуже швидкий, NHPI легко заміщає оцтову кислоту у внутрішній сфері металу. У разі кристалогідрату на початку реакції відбувається повільна перебудова структури сольватної оболонки кобальту, яка супроводжується заміщенням акваліганда на NHPI.

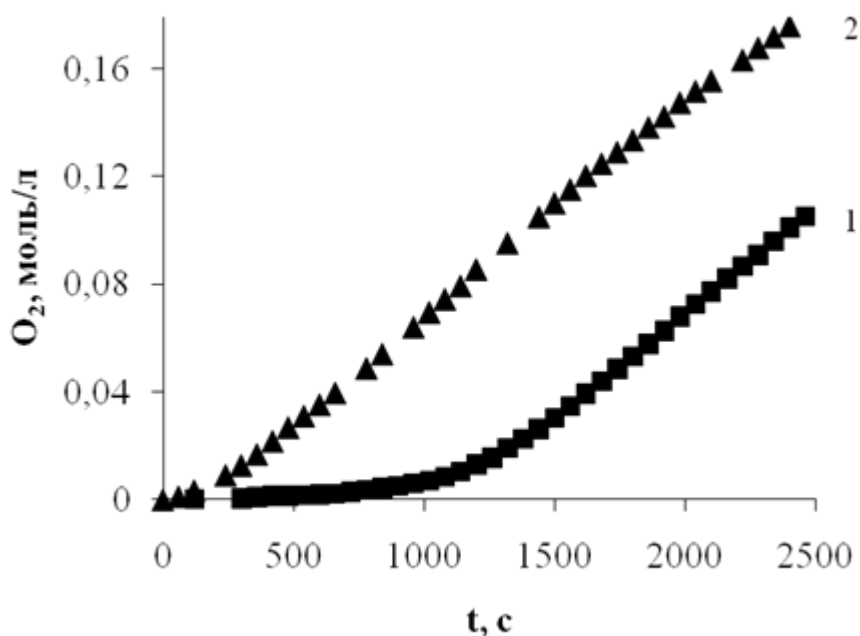
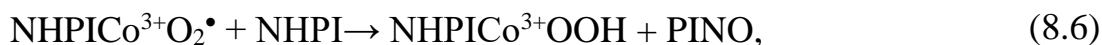
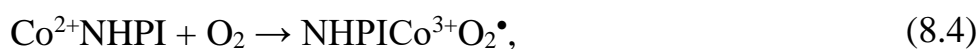


Рис. 8.16 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу в середовищі оцтової кислоти в присутності каталітичних систем NHPI/ $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (2) і NHPI/ $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (1). $[\text{Cum}] = 3,6$ моль/л; $[\text{Co}^{2+}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{NHPI}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; 40°C .

Таким чином, неадитивне збільшення швидкості окиснення алкілбензолів у присутності системи $\text{Co}(\text{OAc})_2$ - NHPI пояснюється взаємодією йона кобальту з молекулою *N*-гідроксифталіміду. При цьому NHPI входить у внутрішню координаційну сферу кобальту як ліганд, заміщуючи оцтову кислоту з утворенням активного каталітичного комплексу, який далі активує кисень

шляхом утворення супероксокомплексу. Далі відбувається внутрішньосферний перенос електрона від NHPI на йон кобальту з утворенням PINO і регенеруванням двовалентного кобальту. В оцтовій кислоті молекули NHPI з об'ємними замісниками через стеричні перешкоди не можуть координуватися з йоном кобальту, що призводить до різкого падіння швидкості окислення.

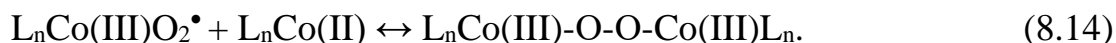
Механізм синергетичної дії системи $\text{Co}(\text{OAc})_2 - \text{NHPI}$ в оцтовій кислоті схематично можна представити наступним чином:



NHPI взаємодіє з йоном кобальту, входить у внутрішню координаційну сферу металу як ліганд (реакція (8.3)), заміщуючи оцтову кислоту з утворенням активного каталітичного комплексу, який активує кисень шляхом формування оксокомплексу кобальту (реакція (8.4)).

Приєднання молекулярного кисню до комплексу перехідного металу може привести до утворення моноядерних або біядерних супероксо- і пероксокомплексів [445, 446]. Молекулярний кисень є парамагнітною часткою в триплетному основному стані з двома неспареними електронами, тобто вакансією одного електрона на кожній з двох 2p орбіталей [447], і ця особливість надає бірадикальний характер основному стану молекули кисню. Зайняті наполовину антизв'язуючі молекулярні орбіталі кисню можуть приймати один

(в результаті чого формується супероксокомплекс), або два електрони (утворюється пероксокомплекс) [448]:



Вважається, що активними в реакціях вільнорадикального окиснення є моноядерні адукти [449]. Автори роботи [450] проаналізували ЕПР- та ІЧ-спектри комплексів Co з киснем і показали, що неспарений електрон локалізований на O₂-ліганді. ІЧ-дослідження підкріплюють формальний опис таких комплексів, як «superoxide-like» [451]. Р. Драго і спів. запропонували модель, згідно з якою, утворення комплексу між Co та O₂ розглядається як вільнорадикальна реакція [452]. У моделі Р. Драго зв'язок Co-O утворюється в результаті перекривання π-орбіталі O₂ з d-орбіталлю Co (II). Друга π-орбіталь кисню має переважно характер орбіталі атома O [453].

Супероксокомплекси L_nCo(III)-OO[•] є приблизними аналогами органічних пероксирадикалів ROO[•], і тому, можуть вступати в реакції переносу протона, наприклад, з NHPI з утворенням PINO (реакція 8.6). Металкомплексні радикали менш активні, ніж ROO[•], але більш селективні [454–456].

Іншим шляхом утворення PINO є внутрішньосферний перенос електрона з молекули NHPI на йон металу з регенеруванням двовалентного кобальту (реакція (8.4)).

З представленої схеми випливає, що у стадії ініціювання бере участь кисень (реакція 8.4). Якщо це так, то швидкість окиснення повинна залежати від парціального тиску кисню в системі. Отримані нами дані з окиснення кумолу (див. рис. 8.17) в присутності NHPI і Co(OAc)₂ в оцтовій кислоті при різних тисках кисню ($W_{ок} (128 \text{ мм рт. ст.}) = 5,6 \times 10^{-5} \text{ моль/(л \times с)}$) і $W_{ок} (760 \text{ мм рт. ст.}) = 7,5 \times 10^{-5} \text{ моль/(л \times с)}$) показують, що така залежність від тиску кисню в ініціюванні має місце, і таким чином здійснюється активація молекулярного кисню, який знаходиться в триплетному стані, в присутності каталізатора.

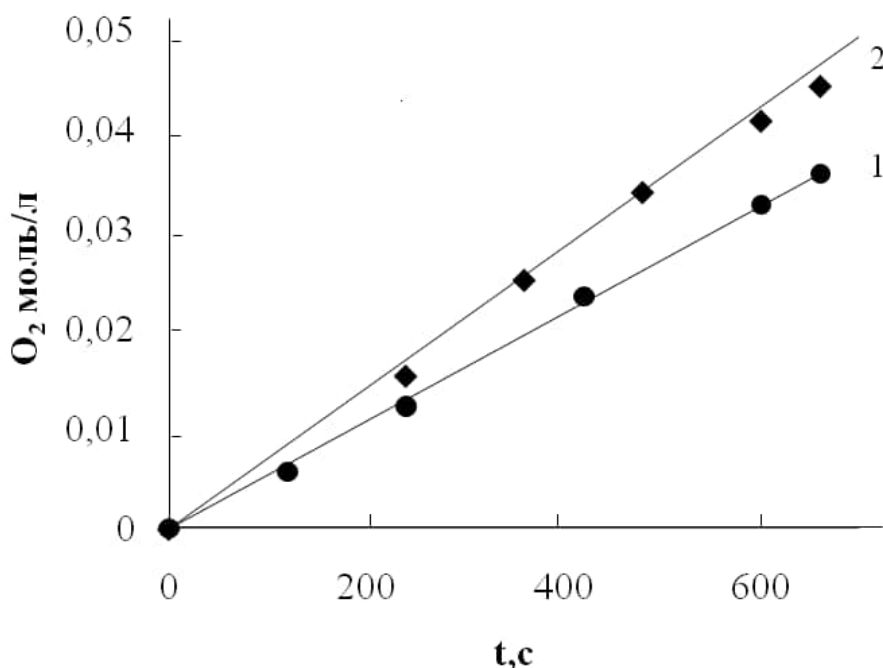


Рис. 8.17 – Поглинання кисню при окисненні кумолу (3,6 моль/л) в оцтовій кислоті при 66 °С в присутності каталітичної системи NHPI (2×10^{-3} моль/л) / $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (2×10^{-4} моль/л) при різному тиску O_2 : 1 – $P(\text{O}_2) = 128$ мм рт. ст., 2 – $P(\text{O}_2) = 760$ мм рт. ст.

Представлена схема не враховує ініціювання за рахунок виродженого розгалуження, тобто каталітичного розкладання гідропероксиду, що утворюється при окисненні. NHPI не промотує розпад гідропероксиду, однак $\text{Co}(\text{OAc})_2$ є досить активним каталізатором у таких реакціях. Крім того, відомо [457], що ліганди в комплексних сполуках кобальту суттєво впливають на швидкість розпаду. Однак, для досягнення збільшення початкової швидкості в три рази вміст гідропероксиду в системі повинен бути значним [458], тоді як експериментально визначена концентрація $[\text{ROOH}]_0$ в етилбензолі та кумолі на початку процесу не перевищує 1×10^{-4} моль/л, а швидкість реакції при використанні системи NHPI/Co (II) виросла в 17 разів у порівнянні з реакцією, каталізованою тільки $\text{Co}(\text{OAc})_2$.

Отже, каталітичний ефект NHPI можна пояснити тим, що NHPI входить в комплекс, як ліганд, заміщуючи оцтову кислоту у внутрішній сфері металу.

Взаємодія NHPI з іоном кобальту в координаційній сфері приводить до зміни валентності металу і утворення фталімід N-оксильного радикала (PINO), який далі бере участь у каталітичному циклі окиснення органічних субстратів. Утворення ацетофенону та диметилфенілкарбінолу протікає за механізмом Габера–Вейса. При окисненні кумолу (3,6 ммоль) в присутності NHPI (0,12 ммоль) і $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (0,012 ммоль) в суміші розчинників хлорбензол – оцтова кислота (0,5 мл і 3,0 мл) при 65 °С при конверсії кумолу 28,4 % через 6 годин утворюється 46,1 % ацетофенону і 37,6 % диметилфенілкарбінолу. Рекомбінація пероксирадикалів приводить до обриву ланцюгів.

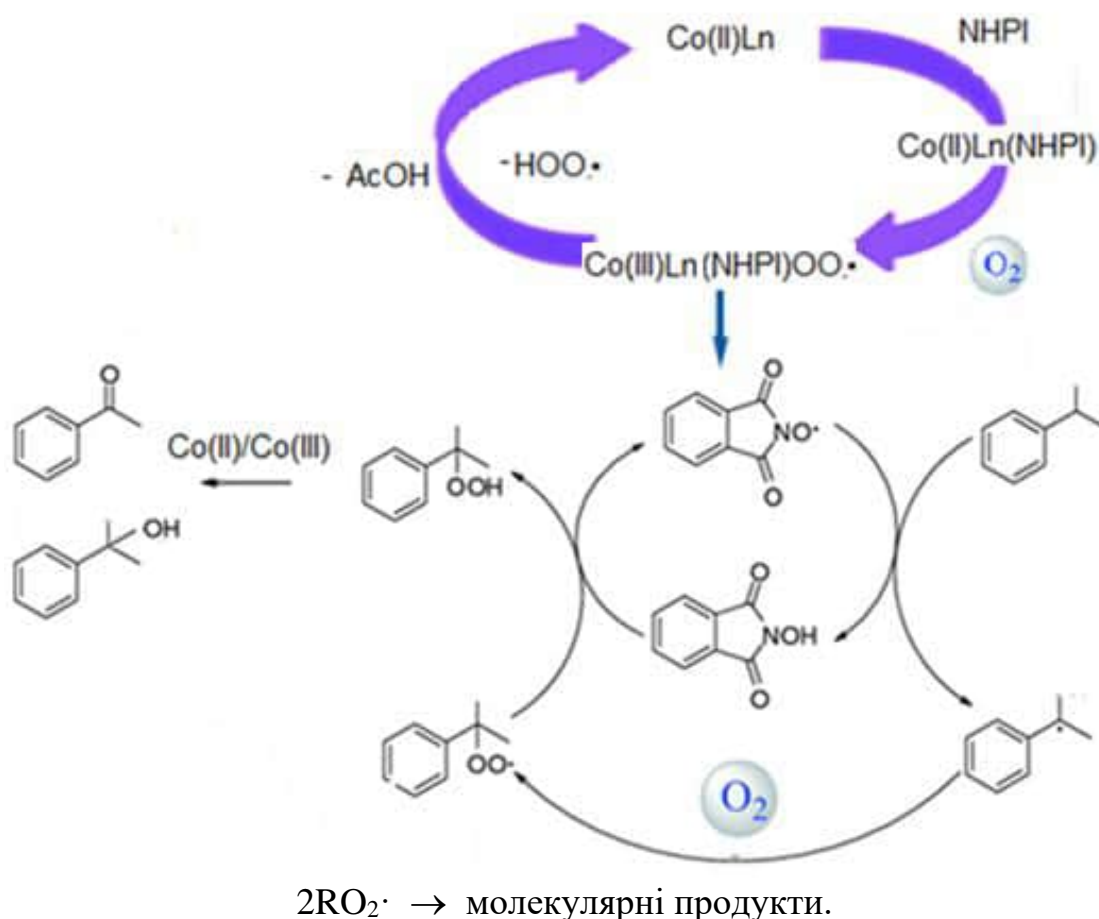


Схема 8.3 – Окиснення кумолу в присутності системи NHPI/ $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в оцтовій кислоті.

Також треба мати на увазі, що до складу комплексу входить субстрат (зовнішня сфера), і по ходу окиснення накопичуються кисневмісні продукти, які можуть входити у внутрішню сферу металу, заміщуючи оцтову кислоту. Така структура комплексу може бути представлена як модель перехідного стану в процесах окиснення алкіларенів, каталізованого ННРІ. Каталітично активними є молекули ННРІ у внутрішній сфері металу, тому чинники, що впливають на комплексоутворення, будуть впливати на процес окиснення. *N*-гідроксифталіміди з об'ємними замісниками, які через стеричні перешкоди не можуть входити у сферу кобальту, не проявляють синергетичний ефект з $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в оцтовій кислоті. Але об'ємні *N*-гідроксифталіміди з солями кобальту досить ефективні в інших розчинниках, наприклад, в ацетонітрилі, де окиснення відбувається в гетерогенних умовах. Слід також враховувати утворення зовнішньосферних комплексів ацетату кобальту в оцтовій кислоті з молекулами алкіларенів, що окиснюються, за рахунок донорно-акцепторних зв'язків між π -системою ароматичних субстратів і хелатними лігандами металокомплексу або *d*-орбіталями атома металу.

8.2 Окиснення *n*-ксилолу в присутності каталітичної системи *N*-гідроксифталімід / ацетат кобальту (II) / ацетат марганцю (II)

У кінці 60-х років фірмою «Amoco Chemical» (США) був впроваджений новий метод виробництва терефталевої кислоти шляхом прямого окиснення *n*-ксилолу в одну стадію киснем повітря при 200 °С і тиску 200 атм у розчині оцтової кислоти в присутності каталітичної системи, що складається з солей кобальту, марганцю та броміду натрія. Процес перебігає за радикально-йонним механізмом, вихід терефталевої кислоти досягає 99,99 % при практично повній конверсії *n*-ксилолу. На сьогодні це найбільш затребуваний метод одержання терефталевої кислоти, але основним його недоліком є дуже жорсткі умови проведення процесу, необхідність використовувати високі концентрації металів.

Метод не відповідає екологічним стандартам через високу токсичність бромпохідних, що утворюються в результаті окиснення. Реакційна суміш є дуже агресивною, внаслідок чого необхідно використовувати титанові реактори, відбувається також розкладання розчинника оцтової кислоти через високу температуру та тиск.

Застосування NHPI допомагає уникнути цих проблем. У роботі [232] І. Ішіі запропонував використовувати систему NHPI/Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂ для окиснення *n*-ксилолу в м'яких умовах з достатньо високою конверсією та селективністю. Але на сьогодні механізм процесу не з'ясований, не встановлено чинники, що впливають на швидкість процесу та вихід терефталевої кислоти.

Нами було вивчено окиснення *n*-ксилолу, каталізоване системами NHPI/Co(OAc)₂ та NHPI/Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂, визначено конверсію та вихід продуктів. Для порівняння проведено окиснення змішаним кобальт-марганець-бромідним каталізатором, умови проведення реакцій у всіх випадках були однакові, результати наведено в таблиці 8.7.

Таблиця 8.7 – Початкові швидкості реакцій і конверсія *n*-ксилолу (3,6 моль/л), вихід *n*-толуїлової кислоти і селективність процесу окиснення *n*-КС в оцтовій кислоті. 1 – [NaBr] = 0,025 моль/л, [Co(II)] = [Mn(II)] = 0,0125 моль/л
2 – [NHPI]=0,04 моль/л, [Co(II)] = 0,002 моль/л, 3 – [NHPI] = 0,04 моль/л, [Co(II)] = [Mn(II)] = 0,001 моль/л.

№	Каталітична система	$W_{\text{ок}} \times 10^4$, моль/(л×с)	Конверсія <i>n</i> -КС, %	Селективність, %
1	NaBr/Co(OAc) ₂ / Mn(OAc) ₂	0,6	12	20
2	NHPI/Co(OAc) ₂	4,1	35	85
3	NHPI/Co(OAc) ₂ / Mn(OAc) ₂	4,6	40	89

Із представлених експериментальних даних видно, що застосування NHPI у м'яких умовах порівняно з кобальт-бромідним каталізом дозволило знизити концентрацію важких металів більше ніж у 10 разів, при цьому початкова швидкість реакції виросла в 7,5 рази.

Реакцію проводили при температурі 66 °С протягом 3 годин. Конверсію субстрату визначали методом газо-рідинної хроматографії. Оксидат аналізували методом ^1H ЯМР-спектроскопії. Як видно з представленого ^1H ЯМР-спектру (рис. 8.18), в оксидаті присутні толуїловий альдегід і толуїлова кислота: утворення терефталевої кислоти за цих умов не відбувається.

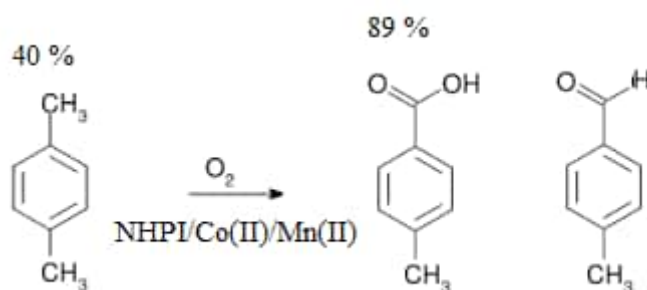


Схема 8.3 – Окиснення *p*-ксилолу молекулярним киснем, каталізоване системою NHPI/Co(OAc)₂/ Mn(OAc)₂ при 66 °С.

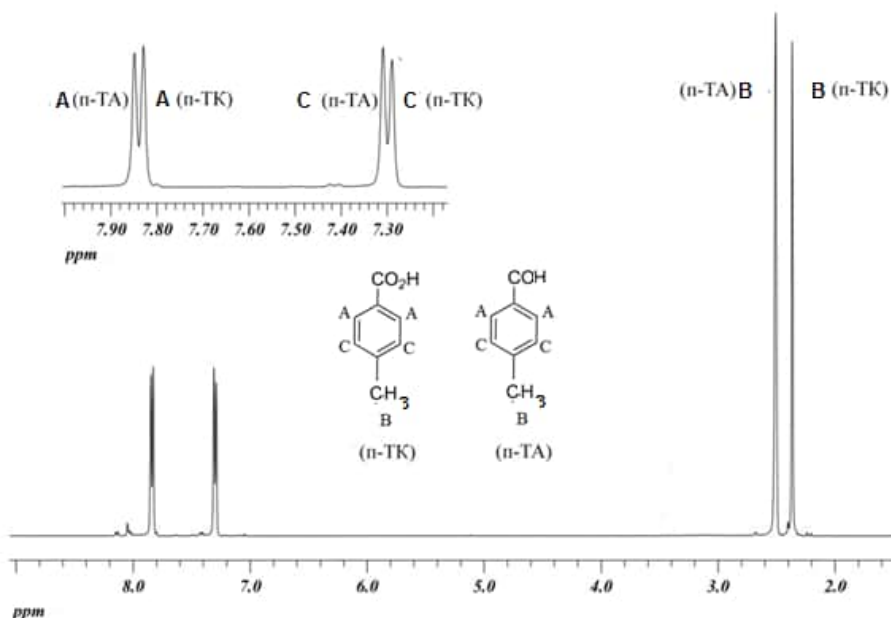


Рис. 8.18 – ПМР-спектр оксидату, отриманого при окисненні *p*-ксилолу в присутності системи NHPI/Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂, розчинник CDCl₃, 1 атм, 66 °С.

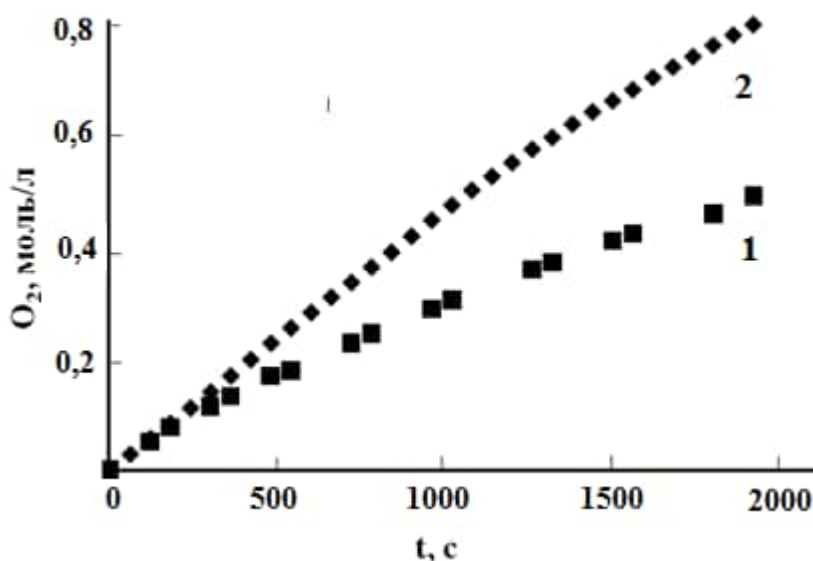


Рис. 8.19 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні *n*-ксилолу (3,6 моль/л) в оцтовій кислоті при 66 °С. 1 – $[NHPI] = 0,04$ моль/л, $[Co(II)] = 0,002$ моль/л. 2 – $[NHPI] = 0,04$ моль/л, $[Co(II)] = [Mn] = 0,001$ моль/л.

Солі Mn (II) та Co (II) в процесах окиснення проявляють сильний синергетичний ефект каталітичної дії, що пояснюється утворенням складних каталітичних комплексів за участю йонів кобальту та марганцю. Але, як видно з таблиці 8.7 і рис. 8.18, у даному випадку спостерігається незначне збільшення швидкості окиснення, а вихід толуїлової кислоти збільшується тільки на 4 %.

Карбоксильна група *n*-толуїлової кислоти через сильний електроноакцепторний вплив ускладнює відрив атома водню від C-H зв'язку метильної групи в *para*-положенні [459]. Надалі толуїлова кислота була виділена з оксидату і проведено її окиснення при 90 °С.

Із представлених на рис. 8.20 та таблиці 8.8 даних видно значне збільшення виходу терефталевої кислоти, а також початкової швидкості окиснення *n*-толуїлової кислоти при додаванні ацетату марганцю до каталітичної системи NHPI/Co(OAc)₂.

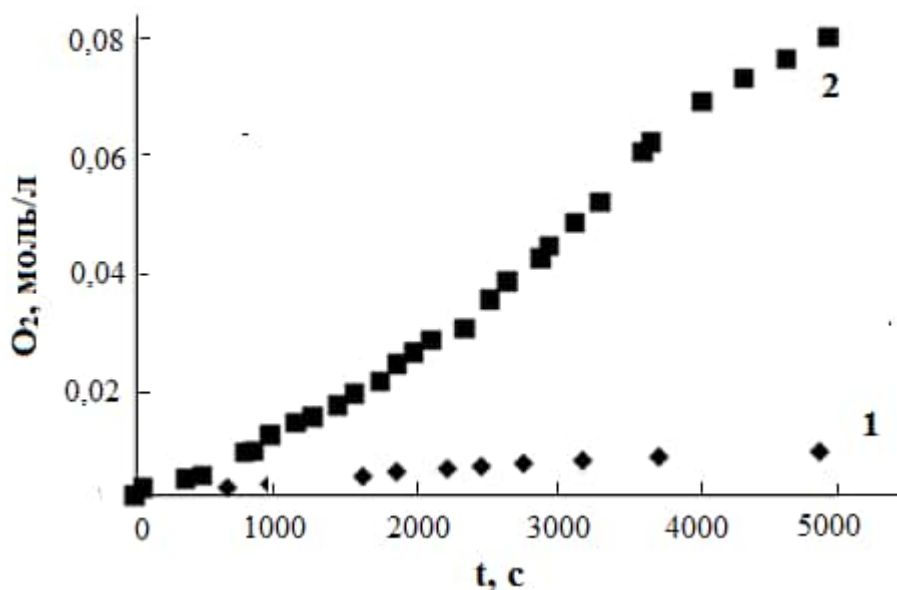


Рис. 8.20 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні *n*-ТК в оцтовій кислоті. [ТК] = 0,1 моль/л; 1 – [NHPI] = 0,01 моль/л, [Co(II)] = 0,005 моль/л. 2 – [NHPI] = 0,01 моль/л, [Co(II)] = [Mn] = 0,0025 моль/л; 90 °С.

Таблиця 8.8 – Початкові швидкості реакції, конверсія *n*-ТК (0,1 моль/л), вихід ТФК і селективність процесу окиснення *n*-ТК в оцтовій кислоті. Т = 90 °С. t = 3 години. 1 – [NHPI] = 0,01 моль/л, [Co(II)] = 0,005 моль/л, 2 – [NHPI] = 0,01 моль/л, [Co(II)] = [Mn(II)] = 0,0025 моль/л

№	Каталітична система	$W_{\text{ок}} \times 10^5$, моль/(л×с)	Конверсія <i>n</i> -ТК, %	Селективність ТФК, %
1	NHPI/Co(OAc) ₂	0,2	12	93
2	NHPI/Co(OAc) ₂ / Mn(OAc) ₂	11,4	40	92

Присутність солей марганцю полегшує процес окиснення Co(II) в Co(III).

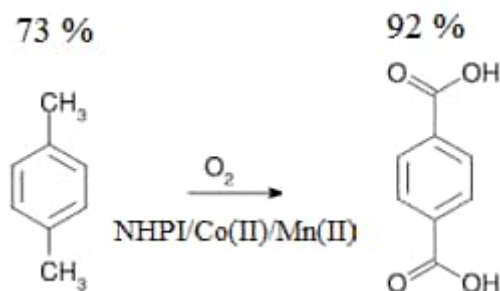
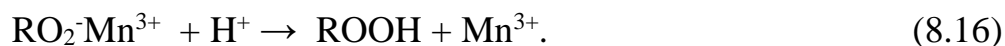
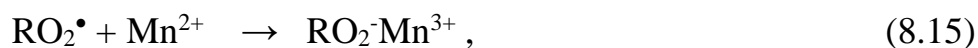


Схема 8.4 – Окиснення *p*-толуїлової кислоти молекулярним киснем, каталізоване системою NHPI/Co(OAc)₂/ Mn(OAc)₂ при 90 °С.

Відомо [240], що пероксильні радикали дуже легко реагують із солями двовалентного марганцю шляхом одноелектронного переносу. Їхня взаємодія відбувається з прямим утворенням карбонільних продуктів або через гідропероксид. Утворення гідропероксиду переважає в розчині оцтової кислоти, що обумовлене її протонодонорними властивостями, і відбувається через проміжний комплекс з частковим переносом заряду за реакціями (8.15), (8.16) [240].



Двовалентний марганець, на відміну від Со (II), проявляє підвищену реакційну здатність по відношенню до пероксильних радикалів через більш низький окисно-відновний потенціал ($E_0 = 1,5 \text{ В}$). З цієї причини константа реакції (8.15) повинна бути істотно вища за константи відповідної реакції за участю Со (II). Цим пояснюється різке збільшення швидкості окиснення при введенні добавки Mn (II). Реакція (8.15) також, як і реакція відриву атома водню пероксирадикалами від субстрату, перебігає за донорно-акцепторним механізмом. Наявність електронодонорних замісників, таких як метильна група, приводить до зниження електроноакцепторних властивостей і реакційної здатності пероксирадикала (зростає електронна густина на атомах кисню) [460]. Отже, пероксирадикал $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OO}^\bullet$, що утворюється на першій стадії процесу окиснення *p*-ксилолу, є менш активним у реакції (8.15), ніж

пероксирадикал, який утворюється на другій стадії процесу $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OO}^\bullet$. Подібні закономірності були виявлені в роботах [461, 462]. Автори порівняли кінетичні закономірності окиснення *n*-ксилолу і *n*-толуїлового альдегіду на кобальтбромідному і кобальтмарганецьбромідному каталізаторі. Вони з'ясували, що при використанні системи Co/Mn/Br ефект синергізму проявляється на завершальній стадії процесу.

У розділі 8.1 було показано, що синергетичний ефект каталітичної системи NHPI/Co (II) обумовлений процесом комплексоутворення між компонентами даної системи, а його величина [423] залежить від структури молекули NHPI . Виходячи з цих уявлень, можна припустити, що ефективність каталізу системи NHPI/Co (II) буде також залежати і від природи співкаталізатора - солі кобальту (II). Було досліджено залежність каталітичного ефекту системи NHPI/солі Co (II) від структури співкаталізатора в реакції окиснення *n*-ксилолу. На рис. 8.21, 8.22 представлені кінетичні криві поглинання кисню при окисненні *n*-ксилолу, каталізованого NHPI і органічними солями кобальту (II).

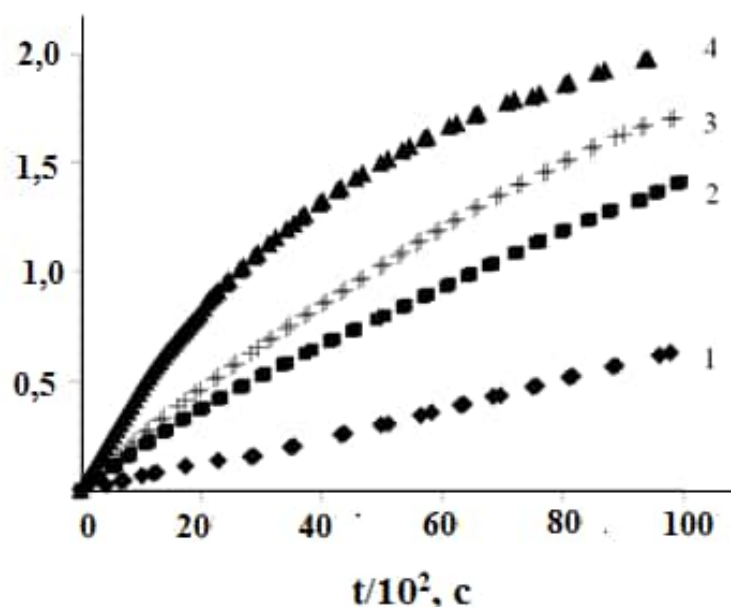


Рис. 8.21 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні *n*-ксилолу (3,6 моль/л) в оцтовій кислоті при 66 °С, з різними солями кобальту. $[\text{NHPI}] = 0,04$ моль/л, $[\text{Co (II)}] = 0,002$ моль/л. 1 – стеарат кобальту/ NHPI ; 2 – каприлат кобальту/ NHPI ; 3 – валеріат кобальту/ NHPI ; 4 – Ацетат кобальту/ NHPI .

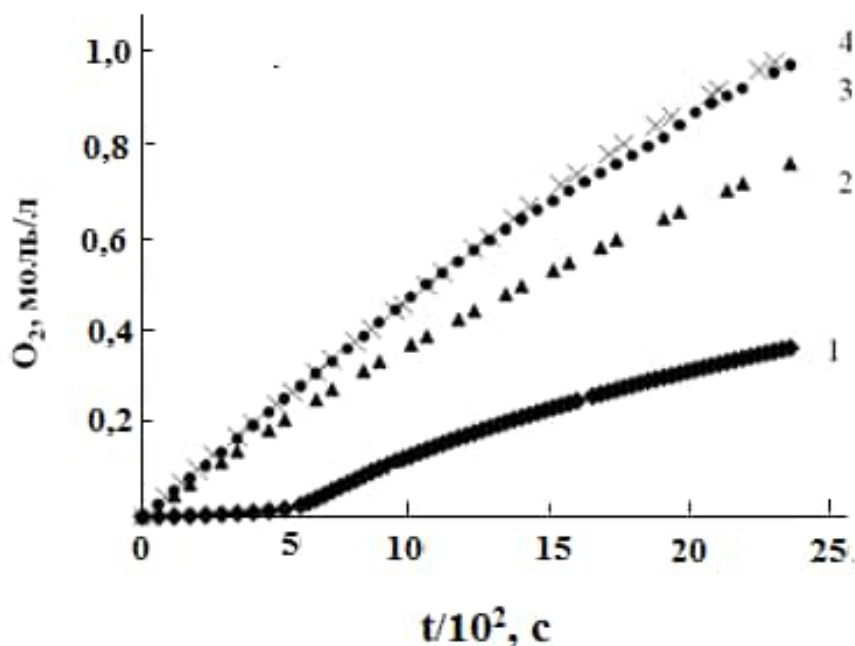


Рис. 8.22 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні *n*-ксилолу в оцтовій кислоті. $[\text{NHPI}] = 0,04$ моль/л, $[\text{Co (II)}] = 0,002$ моль/л. 1 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NHPI}$; 2 – ацетилацетонат кобальту/ NHPI ; 3 – бензоат кобальту/ NHPI ; 4 – ацетат кобальту/ NHPI ; 66°C ; $[n\text{-ксилол}] = 3,6$ моль/л.

Таблиця 8.9 – Швидкості окиснення *n*-ксилолу в оцтовій кислоті при 66°C в присутності NHPI і різних солей кобальту

Співкаталізатор	$W_{\text{ок}} \times 10^4$, моль/(л×с)
Ацетат кобальту	4,6
Бензоат кобальту	4,4
Ацетилацетонат кобальту	3,0
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,5
Валеріат кобальту	2,2
Каприлат кобальту	1,7
Стеарат кобальту	0,5

Збільшення довжини алкільного фрагменту карбонової кислоти приводить до зменшення швидкості окиснення, яке можна пояснити зміною окисно-відновного потенціалу катіона металу під впливом ліганду. Крім того, збільшення об'єму молекули співкаталізатора приводить до виникнення стеричних утруднень при утворенні комплексної сполуки між об'ємними молекулами компонентів каталітичної системи і до зменшення активності системи.

Таким чином, отримані експериментальні дані свідчать про високу ефективність систем NHPI/Co(II) та NHPI/Co(II)/Mn(OAc)₂ в процесах окиснення *n*-ксилолу молекулярним киснем. Додавання солей марганцю приводить до збільшення селективності процесу на стадії окиснення толуїлової кислоти до терефталевої. Збільшення довжини алкільного фрагмента карбонової кислоти в структурі солі співкаталізатора негативно впливає на швидкість окиснення, яке можна пояснити зміною окисно-відновного потенціалу катіона металу під впливом ліганду.

8.3 Кінетика окиснення кумолу в присутності каталітичної системи *N*-гідроксиіміди /Cu (I)

Відомим співкаталізатором в досліджуваних системах є солі одновалентної міді [463], які активують молекулярний кисень та імітують дію ферментативних каталізаторів окиснення – оксидаз і оксигеназ. Підвищений інтерес до процесів біоміметичного окиснення обумовлений необхідністю створення сучасних екологічних технологій одержання кисневмісних продуктів.

Вплив структури *N*-гідроксифталімідів на їхню ефективність у реакціях окиснення вивчався у багатьох роботах [464–467]. Спостерігається кореляція між електронними і просторовими характеристиками замісників у молекулах NHPI і реакційною здатністю каталізаторів у процесах окиснення. У даному розділі представлено результати кінетичних досліджень реакції окиснення ізопропілбензолу молекулярним киснем у присутності каталітичних систем на

основі заміщених *N*-гідроксифталімідів і солей Cu (I), а також вивчено вплив структури *N*-гідроксифталімідів на ефективність каталітичної системи.

В якості моделі обрано реакцію окиснення ізопропілбензолу. Для досліджень були синтезовані каталізатори на основі *N*-гідроксифталіміду, хлорид і бромід одновалентної міді використовували як співкаталізатори.

На рисунку 8.23 представлено структури обраних *N*-гідроксифталімідів.

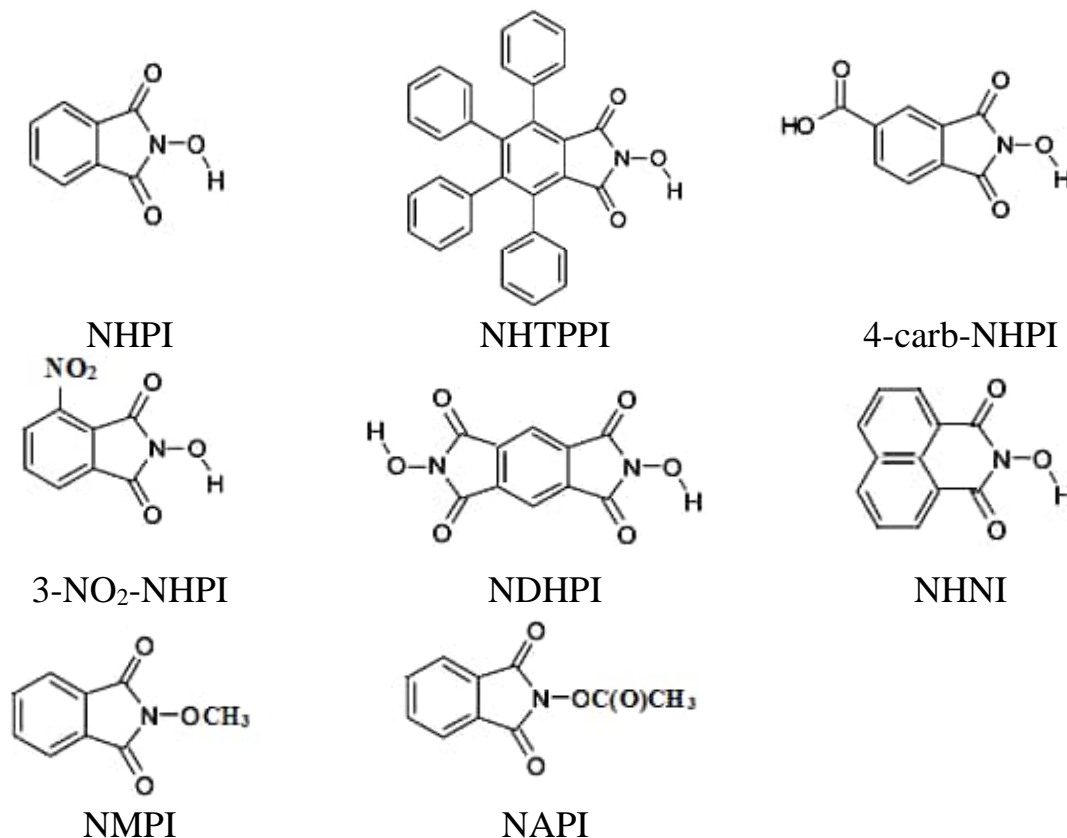


Рис. 8.23 – Структури *N*-гідроксиімідів.

Це *N*-гідроксифталіміди з електродонорними та електроноакцепторними замісниками в бензольному кільці – 3,4,5,6-тетрафеніл- (NHTPPI), 4-карбоксі-(4-carb-NHPI), 3-нітро-*N*-гідроксифталімід – (3-NO₂-NHPI), ефіри *N*-метокси- (NMPI) та *N*-ацетоксифталімід (NAPI), а також *N,N*-дигідроксипіромелітімід та *N*-гідроксинафталімід (NHNI).

На рис. 8.24 представлено типові кінетичні криві окиснення ізопропілбензолу в присутності каталітичних систем CuCl – заміщені *N*-гідроксифталіміди (NHTPPI, NHPI, 4-carb-NHPI, NNDHPI, NAPI). У випадку

4-carb-NHPI, NDHPI, NAPI спостерігаються періоди індукції, для реакцій 1, 2 максимальна швидкість реакції досягається в початковий період реакції, потім поглинання кисню уповільнюється.

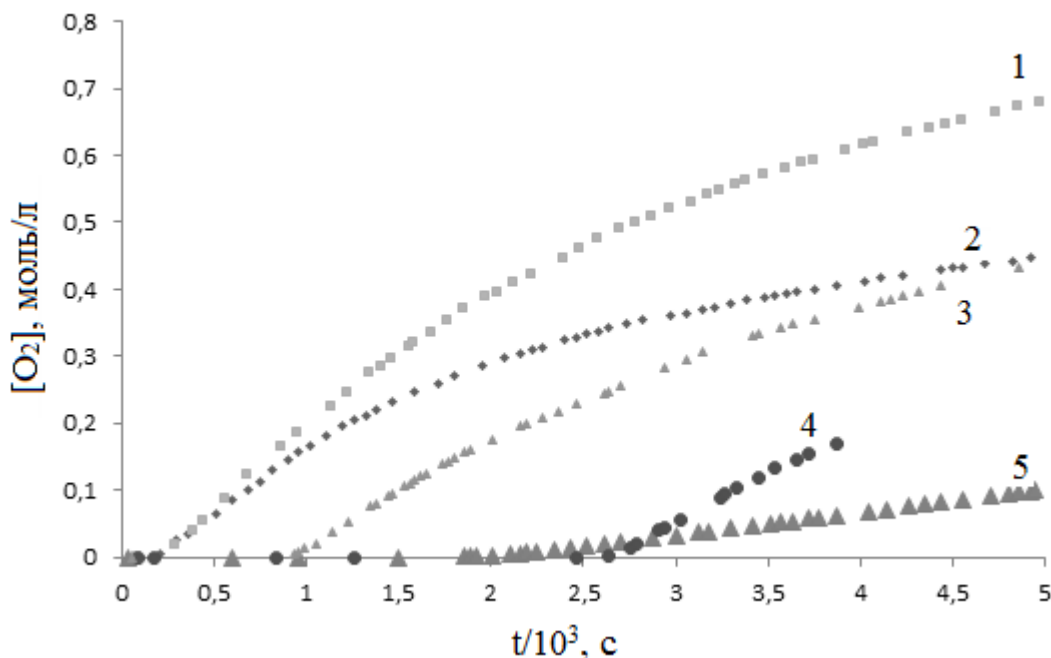


Рис. 8.24 – Кінетичні криві окиснення ізопропілбензолу киснем у присутності каталітичної системи *N*-гідроксиїмід – CuCl в ацетонітрилі. [*N*-гідроксиїмід] = 1×10^{-2} моль/л, [CuCl] = 1×10^{-3} моль/л; 40 °С. 1 – NHTRPI; 2 – NHPI, 3 - 4-carb-NHPI, 4 - *N,N*-DHPI, 5 – NAPI.

У таблиці 8.10 наведено початкові швидкості окиснення ізопропілбензолу, каталізованого системами, заміщені *N*-гідроксифталіміди (1×10^{-2} моль/л) – CuCl і CuBr (1×10^{-3} моль/л) у середовищі ацетонітрилу при 40 °С.

У присутності NHNI, 3-NO₂-NHPI і NMPI окиснення практично не відбувається. Одним із можливих пояснень неефективності нітрозаміщеного NHPI є здатність нітрогрупи бути пасткою радикалів [468]. У роботі [467] було показано, що каталітична система 3-NO₂-NHPI – Co(OAc)₂ неефективна при окисненні ізопропілбензолу, а системи 3-NO₂-NHPI – Co(OAc)₂ і 4-NO₂-NHPI – Co(OAc)₂ не працюють при окисненні етилбензолу [425]. Крім того, Йошино та

ін. спостерігали негативний вплив нітрогрупи на реакційну здатність нітротолуолів при окисненні молекулярним киснем [230].

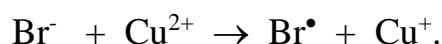
Таблиця 8.10 – Швидкості окиснення ізопропілбензолу, каталізованого системами *N*-гідроксиіміди– Cu (I) при 40 °C в ацетонітрілі

Каталізатор	$W_{\text{ок}}/10^{-5}$, моль/(л×с) в присутності CuCl = 1×10^{-3} моль/л	$W_{\text{ок}}/10^{-5}$, моль/(л×с) в присутності CuBr = 1×10^{-3} моль/л
NHTPI	$26,5 \pm 0,5$	$33,4 \pm 0,1$
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 ₂ -NHPI	< 0,1	< 0,1
NMPI	< 0,1	< 0,1

Каталізатори 4-carb-NHPI і NNDHPI менш ефективні в суміші з CuCl і CuBr, ніж NHPI, а *N*-гідроксифталіміди із заблокованою гідроксильною групою - NMPI і NAPI – також не проявляють високу каталітичну активність у даних умовах. Однак NAPI, на відміну від NMPI, може гідролізуватись до NHPI. На рис. 8.23 видно, що після тривалого періоду індукції, спостерігається поглинання кисню при окисненні ізопропілбензолу в присутності системи NAPI – CuCl.

Із даних таблиці 8.10 видно, що в присутності броміду міді швидкості окиснення ізопропілбензолу вищі, ніж в присутності хлориду. Відомо [239], що введення бромпохідних сполук значно прискорює окиснення органічних речовин, каталізоване солями металів змінної валентності, наприклад, кобальту або марганцю. Промотуючу дію мають не тільки броміди лужних металів, але й органічні броміди, і молекулярний бром [239]. На цьому заснований

кобальтбромідний каталіз окиснення *n*-ксилолу в терефталеву кислоту. Відновлення кобальту (III) бромід-йонами приводить до регенерації двовалентного кобальту і утворення радикалів бромю, здатних продовжувати ланцюг по реакції з вуглеводнями. Подібні реакції можна припустити і в даному випадку між двовалентною міддю і бром-аніоном, в результаті такої взаємодії мідь відновлюється, і прискорюється каталітичний цикл валентних перетворень металу.



У присутності NHPI, окрім класичних стадій радикально-ланцюгового процесу окиснення (ініціювання, продовження ланцюгів, квадратичний обрив пероксирадикалів), механізм включає утворення фталімід-*N*-оксильного радикала з наступною стадією відриву атома водню радикалом PINO від С-Н зв'язку молекули субстрату і регенерацією NHPI. Загальний механізм окиснення ізопропілбензолу, каталізований системою NHPI–CuBr, можна представити наступним чином:

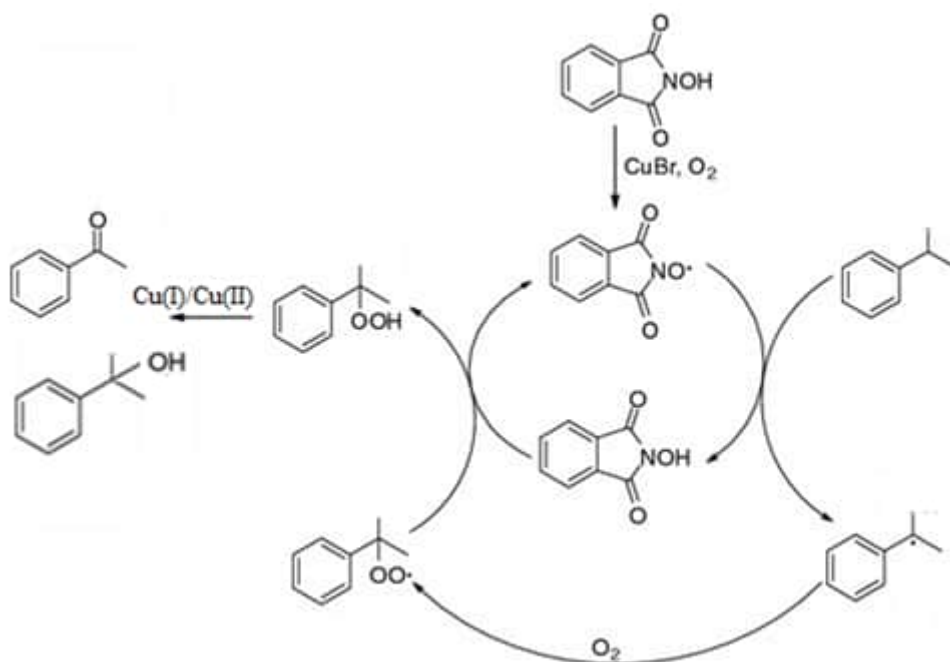
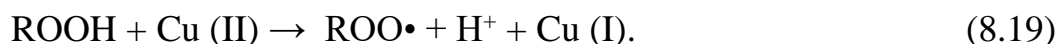
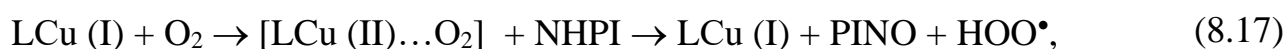


Схема 8.5 – Механізм окиснення ізопропілбензолу системою NHPI–CuBr.

Участь сполук міді (I) в стадії зародження ланцюгів окиснення за рахунок попереднього утворення двоядерних μ -оксо-комплексів була показана в роботі [469] на прикладі окиснення заміщених фенолів. На першій стадії Cu (I) взаємодіє з O_2 з утворенням комплексу $Cl-Cu^{II}-O-Cu^{II}-Cl$. Підтвердженням переходу міді в двовалентний стан є спостережувана нами зміна забарвлення розчину з жовтої на зелену в процесі окиснення ізопропілбензолу. Далі μ -оксо-комплекс $Cl-Cu^{II}-O-Cu^{II}-Cl$ може взаємодіяти з NHPI з утворенням радикалу PINO, $Cl-Cu^{II}-O-H$ і знову регенеруватись $CuCl$. За відсутності NHPI поглинання кисню не спостерігається, тобто безпосередньої взаємодії комплексу з субстратом не відбувається, як у випадку окиснення фенолів. Утворений гідропероксид у присутності солей міді розкладається з утворенням вільних радикалів за механізмом Габера-Вейса з подальшою трансформацією радикалів в карбонільні сполуки [470, 471]:



Реакції перебігають у відповідності зі схемою (8.17) – (8.19). Стадія взаємодії гідропероксиду з йоном металу у нижчому ступені окиснення (8.18) характеризується високою швидкістю реакції і доволі повільною швидкістю другої стадії (8.19) [472]. Спостерігається кореляція між швидкістю розпаду гідропероксиду і редокс-потенціалом металу [473]. У тому випадку, коли йон металу має високий окисно-відновний потенціал, він бере участь в обох реакціях Габера-Вейса з утворенням алкокси- і пероксирадикалів, наприклад, йони Co (1,82 В). Що стосується міді, через низький редокс-потенціал (0,15 В), реакція (8.19) малоймовірна, і це підтверджується експериментальними даними, отриманими Туровським [474], де показано, що солі двовалентної міді, окрім фенантролінатів $Cu(II)$, не каталізують розпад гідропероксиду кумілу. Навпаки,

Cu (I) проявляє високу каталітичну активність у реакціях розпаду гідропероксидів з утворенням алкоксирадикалів за реакцією (8.18).

З експериментальних даних, представлених в таблиці 8.10 видно, що найактивнішим каталізатором у реакції окиснення ізопропілбензолу є ННТРРІ. З цим каталізатором було проведено серію експериментів з окиснення, представлених на рис. 8.25.

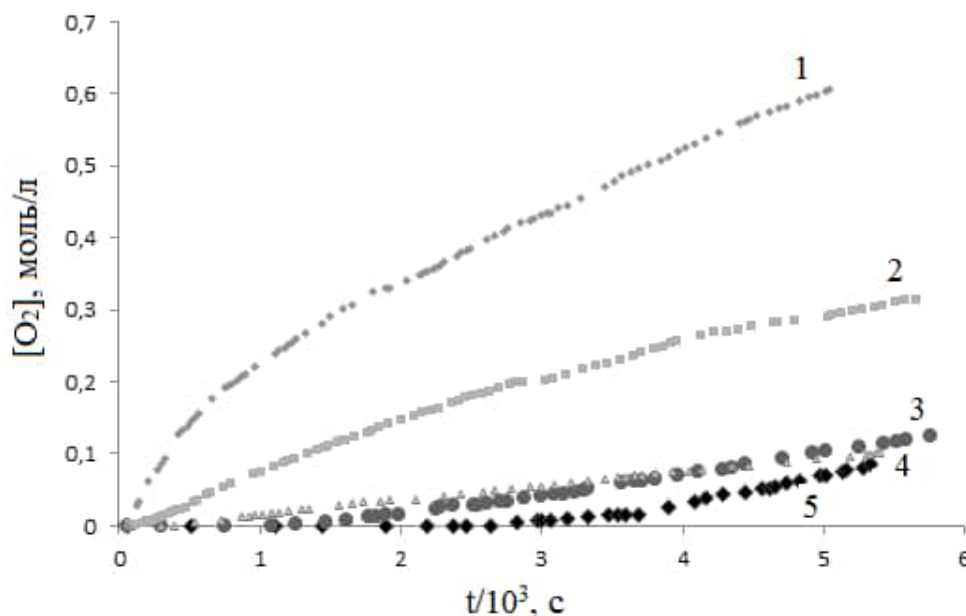


Рис. 8.25 – Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні ізопропілбензолу молекулярним киснем при каталізі *N*-гідрокситетрафенілфталімідом (ННТРРІ). $[NНТРРІ] = 0,01$ моль/л; 1 – $[CuCl] = 0,008$ моль/л; 2 – $[АІБН] = 0,005$ моль/л; 3 – $[ПБ] = 0,005$ моль/л; 4 – $[NНТРРІ] = 0,01$ моль/л; 5 – $[Co(AcAc)_3] = 0,001$ моль/л; $65^\circ C$.

Другим компонентом каталітичної системи використовували CuCl (крива 1), традиційні радикальні ініціатори - АІБН (крива 2), ПБ (крива 3), ацетилацетонат кобальту (III) (крива 5). Без співкаталізаторів і ініціаторів у присутності ННТРРІ спостерігається поглинання кисню (крива 4), але швидкість окиснення дуже низька.

Вплив полярних факторів на реакційну здатність *N*-гідроксифталімідів обговорюється в роботах [397, 475]. Модель біполярного перехідного стану в

реакціях відриву атома водню від О-Н зв'язку радикалом RO_2^\bullet , який проявляє електрофільні властивості в подібних реакціях, пояснює високу реакційну здатність ННТРРІ. Введення в бензольне кільце каталізатора електродонорних замісників знижує енергію О-Н зв'язку і, відповідно, підвищує ефективність каталізатора в процесах окиснення молекулярним киснем.

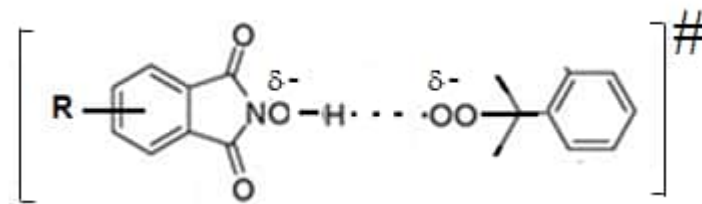


Схема 8.6 – Перехідний стан реакції $\text{NHPI} + \text{RO}_2^\bullet$.

Важливим компонентом каталітичних систем на основі *N*-гідроксифталімідів є розчинник [397, 476], який впливає на швидкість процесу, склад і селективність кінцевих продуктів. Через наявність у бензольному кільці чотирьох фенільних замісників, ННТРРІ значно краще розчиняється в неполярних розчинниках, ніж ННРІ, тому його можна використовувати при окисненні в неполярних середовищах, а також без розчинника. Порівняння швидкостей окиснення ізопропилбензолу в присутності системи ННТРРІ – CuCl в оцтовій кислоті ($13,7 \times 10^{-5}$ моль/(л \times с)), ацетонітрилі ($23,0 \times 10^{-5}$ моль/(л \times с)) і хлорбензолі ($43,3 \times 10^{-5}$ моль/(л \times с)) показало, що при переході від полярного розчинника до неполярного спостерігається значне збільшення швидкості окиснення. Очевидно, через зменшення ступеня сольватації йону металу, *N*-гідроксифталімід легше взаємодіє з міддю в хлорбензолі, що приводить до швидкого утворення радикала і підвищення швидкості окиснення. Ще однією причиною низької швидкості окиснення в оцтовій кислоті є комплексоутворення між каталізатором і молекулою розчинника за рахунок водневих зв'язків. Закомплексований ННРІ менш

активний в реакції з пероксирадикалом, що впливає на загальну швидкість окиснення.

Отже, вивчення процесу окиснення ізопропілбензолу молекулярним киснем у присутності каталітичних систем на основі гідроксиїмідів і солей Cu (I) у різних розчинниках показало, що найвищі швидкості окиснення досягаються в присутності системи *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталімід / CuBr у середовищі хлорбензолу. Це пов'язано з:

а) впливом структур з переносом заряду в перехідному стані для реакції відриву атома водню пероксильним радикалом від *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталіміду;

б) участю бромід-аніону в каталітичному циклі;

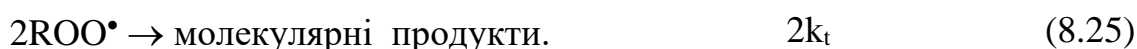
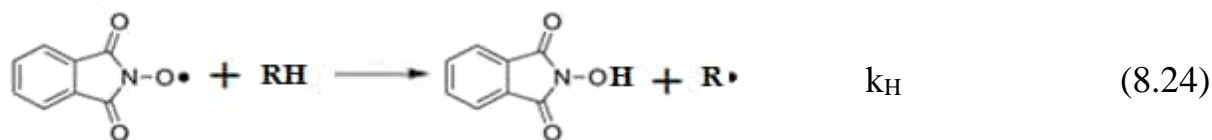
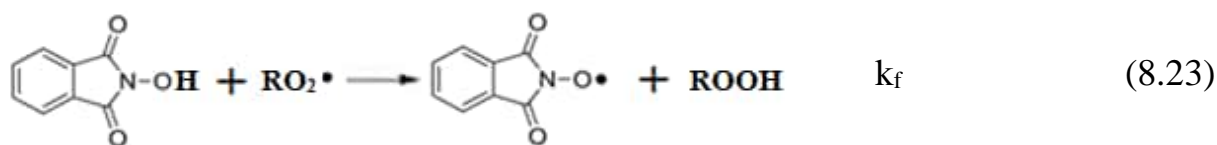
в) відсутністю специфічної сольватації *N*-гідрокси-3,4,5,6-тетрафенілфталіміду в хлорбензолі.

Все це приводить до підвищення активності гідроксиїмідів у реакціях окиснення, що дозволяє прогнозувати напрямок синтезу ефективних каталітичних систем для процесів окиснення.

8.4 З'ясування механізму каталітичної дії *N*-гідроксиїмідів у процесах окиснення молекулярним киснем

Відповісти на ключове питання, в чому причина високої селективності і каталітичної ефективності *N*-гідроксиїмідів, може детальний аналіз елементарних стадій процесу окиснення в присутності гідроксифталімідів, оцінка впливу структури субстратів і радикалів, дії співкаталізаторів та розчинника. Аналіз літературних даних та проведені нами дослідження дозволяють описати механізм каталітичної дії *N*-гідроксиїмідів наступним чином:





Реакції (8.20)–(8.22) і (8.25) описують класичний ініційований окиснювальний процес, а реакції (8.24) і (8.25) – каталізовані *N*-гідроксифталімідом. Як видно з представленої схеми, в каталітичному циклі відбувається перенос протону від молекули NHPI на пероксильні радикали субстрату, а утворений радикал PINO далі відриває водень від С-Н зв'язку окиснювальної сполуки з утворенням алкільного радикала. PINO є активною формою каталізатора, тобто одним з ключових інтермедіатів, який експериментально зафіксований. Він діє як і власний пероксирадикал субстрату у стадії продовження ланцюгів, але не бере участі в обриві.

Згідно з думкою, що склалася в літературі [286], висока ефективність NHPI в процесах окиснення обумовлена тим, що константи швидкості відриву атома водню радикалом PINO від С-Н зв'язків молекул субстратів значно вищі за константи швидкостей реакцій власних пероксирадикалів з RH: чим більший реакційноздатний радикал у реакції (8.24), тим ефективніший каталізатор. Реакція (8.24) є однією з ключових, і це підтверджується високим кінетичним ізотопним ефектом, але чи є ця реакція визначальною для пояснення високих швидкостей та селективності процесу в присутності NHPI?

Радикал PINO дійсно проявляє високу активність у реакціях відриву атома водню порівняно з TEMPO та третбутилперокси-радикалом, як видно з табл. 7.3.

Але одержані нами експериментальні значення k_H , як правило, співрозмірні з k_p . Крім того, ця константа не входить до основного кінетичного рівняння (1.22), коректність якого перевірена експериментально.

Один з основних чинників, що впливає на константу реакцій $\text{PINO} + \text{RH}$ – енергія O-H зв'язку в NHPI [402]. При введенні електроноакцепторних замісників у бензольне кільце NHPI швидкість реакції (8.24) збільшується [286]. Працює просте правило: чим міцніший зв'язок в NHPI, тим реактивніший радикал у реакції відриву. Природньо було б очікувати зростання загальної швидкості окиснення при підвищенні швидкості реакції відриву атома водню, тобто при використанні NHPI з сильними електроноакцепторними замісниками і високим значенням енергії O-H зв'язку. Але цього не відбувається [467]. У таблиці 8.11 приведені результати з впливу структури каталізатора, отримані при окисненні кумолу. Енергії дисоціації O-H зв'язків розраховували з використанням GAMESS-US 2010 R1 [350]. Геометрія молекул і відповідних радикалів отримані методами DFT B3LYP з використанням базисного набору 6-31G (d, p), оптимізовані без урахування констант симетрії [351]. Енергію дисоціації O-H зв'язку NHPI розраховували за ізодесмічною реакцією [352].

З наведених у табл. 8.11 даних видно, що наявність у бензольному кільці NHPI електроноакцепторної карбоксильної групи призводить до зниження загальної швидкості окиснення і виходу гідропероксиду. Навпаки 4-трет-бутил-NHPI є ефективним каталізатором окиснення кумолу: в його присутності спостерігається висока швидкість окиснення і найвища селективність за цільовим продуктом – гідропероксидом.

У каталітичному циклі за участю NHPI протікає ще одна реакція $\text{NHPI} + \text{RO}_2^\bullet$ (8.23). Константа швидкості цієї реакції дуже висока, для кумілпероксирадикала вона дорівнює $7,2 \times 10^3$ л/(моль \times с) [30], для тетраліну одержано значення $2,42 \times 10^4$ л/(моль \times с) [477], у разі аценафтену – $4,28 \times 10^3$ л/(моль \times с) [398]. Константа саме цієї реакції, на відміну від k_H , входить до кінетичного рівняння процесу окиснення, каталізованого NHPI. Введення

електронодонорних замісників у бензольне кільце NHPI приводить до зменшення енергії O-H зв'язку, і швидкість реакції (8.23) буде рости і впливати на загальну швидкість процесу окиснення, що ми і спостерігаємо в експерименті (див. табл. 8.11).

Таблиця 8.11 – Вплив структури заміщених N-гідроксифталімідів на швидкість окиснення кумолу та вихід гідропероксиду.

Каталізатор	¹ W _{ок} ×10 ⁵ , моль/(л×с)	² W _{ок} ×10 ⁵ , моль/(л×с)	³ Вихід кумілгідропе роксиду, %	BDE, ккал/моль, (<i>in vacuo</i>)
t-Bu-NHPI	12,4	20,2	48,3	80,3
NHPI	2,1	15,3	37,2	82,9
4-carb-NHPI	1,7	7,3	26,8	84,0

¹ Кумол (7,2 ммоль) окиснювали при 65 °С у присутності N-гідроксиімідів (0,04 ммоль).

² Кумол (7,2 ммоль) окиснювали при 65 °С у присутності N-гідроксиімідів I (0,04 ммоль) і АІБН (0,04 ммоль).

³ Кумол (3,6 ммоль) окиснювали в присутності N-гідроксиімідів (0.12 ммоль) та АІБН (0.12 ммоль) в ацетонітрилі (3 мл) і хлорбензолі (0,5 мл) 5 годин при 65 °С.

Для реакцій переносу атома водню є дуже важливим полярний фактор. Введення електронних замісників у бензольне кільце буде впливати і на реакцію (8.23), і на (8.24) через полярні структури в перехідному стані. І в цьому контексті спостережувана висока швидкість окиснення для NHPI з електронодонорними замісниками свідчить про те, що «рушійною силою» процесу є реакція NHPI + RO₂•, а не PINO + RH. Ця реакція є лімітуючою в загальному процесі окиснення. NHPI захоплює пероксирадикали, які могли б брати участь в обриві ланцюгів, і знову залучає їх у каталітичний цикл. Це має приводити до значного збільшення довжини ланцюга. Таке припущення було перевірено шляхом дослідження процесу окиснення аценафтену в присутності і без NHPI. У таблиці 8.12 наведено швидкості ініціювання, загальні швидкості

окиснення та розрахована довжина ланцюга. Одержані результати свідчать про значне підвищення довжини ланцюга в присутності NHPI, що обумовлює високу селективність процесу.

Таблиця 8.12 – Швидкості ініціювання, загальні швидкості окиснення та довжина ланцюга (ν) процесу окиснення аценафтену (0,1 моль/л), $[AIBN] = 2,5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[NHPI] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 75 °C)

Каталітична система	$W_{ін} \times 10^6$, моль/(л×с)	$W_{ок} \times 10^6$, моль/(л×с)	ν
AIBN	0,25	1,33	5,5
AIBN + NHPI	0,26	16,0	62

Відомо, що побічні продукти в окиснювальному процесі утворюються, в основному, в стадії обриву, і їх частка в умовах стаціонарності буде зростати при збільшенні швидкості ініціювання. Як було показано вище, NHPI не ініціює процес, не каталізує розпад гідропероксидів, а PINO не бере участі в реакції перехресного обриву з пероксирадикалом і у реакції димеризації [200]. Висока швидкість окиснення в присутності NHPI обумовлена підвищенням швидкості стадії продовження ланцюгів. Усі ці фактори і обумовлюють високу швидкість процесу та селективність утворення гідропероксидів у присутності NHPI. Фталімід-*N*-оксильний радикал у процесі окиснення по C-H зв'язках здатний ефективно переносити атом водню від субстрату на радикал, що веде ланцюг, працюючи в ланках як медіатор:

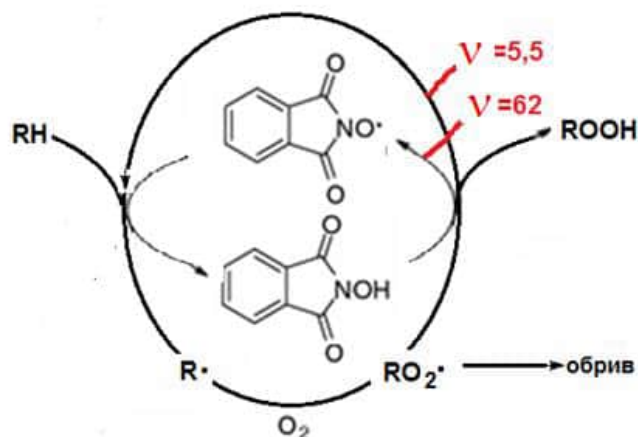


Схема 8.7 – Фталімід-*N*-оксильний радикал – медіатор у процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем.

Таким чином, проведені дослідження показали, що NHPI є промотором синтезу як малих органічних молекул (кетонів, спиртів, альдегідів, карбонових кислот), так і високомолекулярних сполук (поліпероксидів і гомополімерів).



Схема 8.11 – *N*-гідроксифталімід – промотор ініційованого та каталітичного процесів з утворенням полімерів та малих органічних сполук.

У випадку ненасичених сполук *N*-гідроксифталімід ініціює радикальний процес через приєднання PINO до подвійного зв'язку мономерів, а також бере участь в обриві ланцюгів.

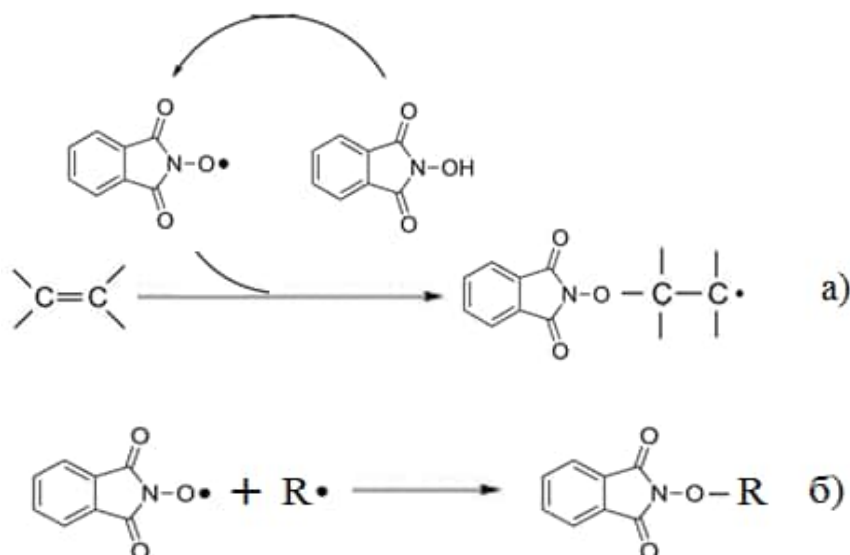


Схема 8.8 – Реакція приєднання PINO до подвійного зв'язку мономерів а) та реакція обриву б).

Кінетичні дослідження реакції приєднання показали, що радикал PINO проявляє електрофільні властивості при взаємодії з вінільними мономерами. Доказом реакції обриву (PINO + R•) є виявлення кінцевих функціональних груп PINO. Швидкість полімеризації вінільних мономерів при ініціюванні *N*-гідроксифталімідом в анаеробних умовах описується рівнянням:

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

NHPI у цих процесах ініціює полімеризацію з утворенням телехелічних полімерів з підвищеним вмістом синдіотактичних послідовностей.

У процесах оксидативної полімеризації NHPI ініціює радикальний процес з утворенням поліпероксидів – регулярних кополімерів відповідних вінільних мономерів і кисню, а також бере участь в обриві ланцюгів. Процес ініційованого системою *N*-гідроксифталімід/АІБН окиснення вінільних мономерів описується рівнянням:

$$W_{\text{пол.}} = k_p \cdot k_i^{0,5} (2k_t)^{-0,5} \cdot [M][\text{АІБН}]^{0,5}[\text{NHPI}].$$

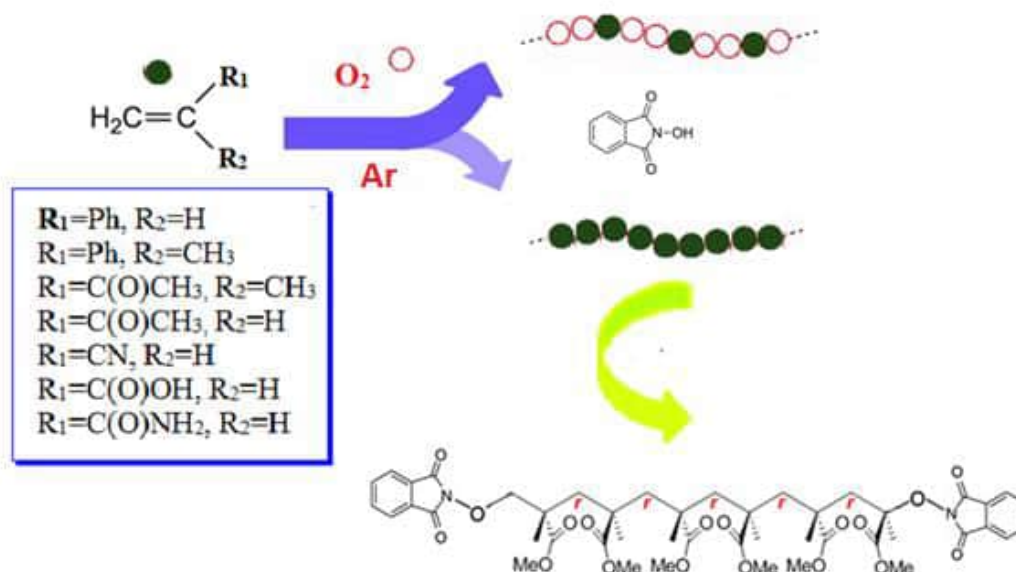


Схема 8.9 – Полімеризація вінільних сполук в аеробних і анаеробних умовах у присутності NHPI.

У реакціях окиснення органічних сполук з насиченими С-Н зв'язками *N*-гідроксифталімід не ініціює, а каталізує процес. У реакції продовження ланцюгів радикал PINO відриває атом водню від С-Н зв'язків з утворенням алкільних радикалів, працюючи як медіатор, підвищує швидкість стадії продовження ланцюгів і довжину ланцюгів.

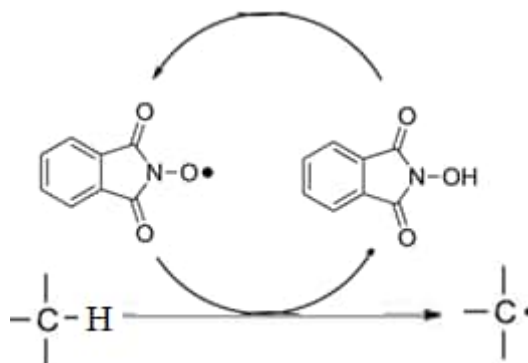


Схема 8.10 – Реакція відриву атома водню фталімід-*N*-оксильним радикалом.

Але PINO не бере участі в реакціях перехресного обриву з пероксильними радикалами або в обриві шляхом димеризації:

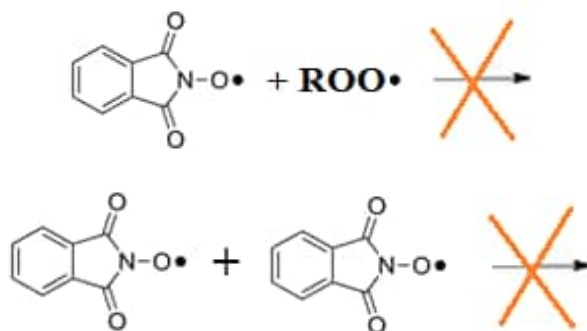


Схема 8.11 – Реакції обриву за участю PINO.

Загальна швидкість окиснення молекул RH описується рівнянням, яке відрізняється від швидкості окиснення ненасичених сполук тим, що має дві складові – перша описує ініційований процес, а друга – каталітичний:

$$W_{O_2} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_p[RH] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}} + k_f[NHPI] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}}$$

Таким чином, NHPI є ініціатором або каталізатором високоефективних радикальних процесів, який забезпечує високу конверсію субстратів та селективність отримання високозатребуваних продуктів. Актуальність застосування *N*-гідроксимиідів обумовлена наступними чинниками:

1. Можливість генерувати нітроксильні радикали безпосередньо в реакційній системі. Перевагою такого методу є висока ефективність процесів, пов'язана з низькою собівартістю і доступністю застосовуваних для цих цілей попередників, а також методичною простотою даного підходу.

2. Дія NHPI поширюється на величезну кількість субстратів – алкани, циклоалкани, алкіларени, кетони, бензилові спирти, феноли, що трансформуються в кисеньвмісні продукти.

3. Активність NHPI проявляється при низьких температурах і тиску 1 атм зі зберіганням високої швидкості та селективності процесу. Зниження

температури важливе не тільки в технологічному плані (зниження енерговитрат), але і в плані зменшення ризику протікання побічних реакцій.

4. ННПІ здатний регенеруватись у процесах окиснення вуглеводнів і брати участь у циклічному каталітичному циклі окиснення органічних речовин.

5. Хімічні процеси з використанням ННПІ задовільняють усі вимоги «зеленої хімії», реакції в присутності ННПІ перебігають із високою атомною ефективністю та низьким E-фактором.

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 рацемоприєднанню, 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 ¹H 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 C-H зв'язку утвореним радикалом PINO.

7. Визначено кінетичні та активаційні параметри реакцій відриву атома водню від C-H 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 C-H зв'язків неполярних субстратів. Спостережуване відхилення від кореляційної залежності для сполук з жорстко закріпленим у циклі C-H 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_H/k_D) при відриві H-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 луки 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*-гідроксиімід 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/ 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

-
1. Novel Catalysis by *N*-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen / Y. Ishii, K. Nakayama, M. Takeno, S. Sakaguchi, T. Iwahama, Y. Nishiyama // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – Vol. 60. – P. 3934–3935.
 2. Ishii Y. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions / Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2001. – Vol. 343. – P. 393–27.
 3. Sheldon R. A. Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals / R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2004. – Vol. 346, № 9-10. – P. 1051–1071.
 4. Metal-Free: An Efficient and Selective Catalytic Aerobic Oxidation of Hydrocarbons with Oxime and *N*-Hydroxyphthalimide / G. Zheng, C. Liu, Q. Wang, M. Wang, G. Yang // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2009. – Vol. 351, № 16. – P. 2638–2642.
 5. Coseri S. *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI)/Lead Tetraacetate, a Peculiar System for the Phthalimide-*N*-Oxyl (PINO) Radical Generation / S. Coseri // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 5, № 3. – P. 222–227.
 6. d'Acunzo F. Oxidation of phenols by laccase and laccase-mediator systems / F. d'Acunzo, C. Galli, B. Masci // *European Journal of Biochemistry*. – 2002. – Vol. 269, № 21. – P. 5330–5335.
 7. Comparing the catalytic efficiency of some mediators of laccase / M. Fabbrini, C. Galli, P. Gentili, M. Fabbrini, C. Galli, P. Gentili // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. – 2002. – Vol. 16, №5. – P. 231–240.
 8. Metal free in situ formation of phthalimide *N*-oxyl radicals by light-induced homolysis of *N*-alkoxyphthalimides / M. Lucarini, F. Ferroni, G. F. Peduli, S. Gardi, D. Lazzari, G. Schlingloff, M. Sala // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Vol. 48. – P. 5331-5334.

9. Coseri S. Phthalimide-*N*-oxyl (PINO) Radical, a Powerful Catalytic Agent: Its Generation and Versatility Towards Various Organic Substrates / S.Coseri // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 2009. – Vol. 51, № 2. – P. 218–292.

10. Metal-free allylic/benzylic oxidation strategies with molecular oxygen: recent advances and future prospects / K. Chen, P. Zhang, Y. Wang, H. Li // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol.16. – P. 2344–2374.

11. Tong X. Highly Efficient and Metal-Free Aerobic Hydrocarbons Oxidation Process by an *o*-Phenanthroline-Mediated Organocatalytic System / X. Tong, J. Xu, H. Miao // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2005. – Vol. 347, №15. – P. 1953-1957.

12. Melone L. Metal-free aerobic oxidations mediated by *N*-hydroxyphthalimide. A concise review / L. Melone, C. Punta // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 9. – P. 1296–1310.

13. A free radical process for oxidation of hydrocarbons promoted by nonmetal xanthone and tetramethylammonium chloride under mild conditions // Z. Du, Z. Sun, W. Zhang, H. Miao, H. Ma, J. Xu // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – Vol. 50, №15. – P. 1677–1680.

14. Minisci F. Molecule-induced homolysis of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) by peracids and dioxirane. A new, simple, selective aerobic radical epoxidation of alkenes / F. Minisci, C. Gambarotti, M. Pierini, O. Porta, C. Punta, F. Recupero, V. Mugnaini // *Tetrahedron letters*. – 2006. – Vol. 47, №9. – P. 1421–1424.

15. Selective organocatalytic oxygenation of hydrocarbons by dioxygen using anthraquinones and *N*-hydroxyphthalimide / G. Yang, Q. Zhang, H. Miao, X. Tong, J. Xu // *Organic letters*. – 2005. – Vol. 7, №2. – P. 263–266.

16. Promoting laccase activity towards non-phenolic substrates: a mechanistic investigation with some laccase–mediator systems / P. Baiocco, A. M. Barreca, M. Fabbrini, C. Galli, P. Gentili // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2003. – Vol. 1, № 1. – P. 191–197.

17. d'Acunzo F. A study of the oxidation of ethers with the enzyme laccase under mediation by two N–OH–type compounds / F. d'Acunzo, P. Baiocco, C. Galli // *New Journal of Chemistry*. – 2003. – Vol. 27, № 2. – P. 329–332.

18. Aryl substituted N-hydroxyphthalimides as mediators in the laccase-catalysed oxidation of lignin model compounds and delignification of wood pulp / C. Annunziatini, P. Baiocco, M. F. Gerini, O. Lanzalunga, B. Sjögren // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. – 2005. – Vol.32, №3. – P. 89–96.

19. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.A00285.

20. Wieland H. Diphenylstickstoff oxyd, ein neues organisches radical mit verwertigem stickstoff / H. Wieland, M. Offenbacher // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. - 1914. – Vol.47. – P. 2111–2112.

21. Лебедев О. Л. Промежуточные продукты окисления аминов первовольфраматом / О. Л. Лебедев, С. Н. Казарновский // *Труды по химии и химической технологии*. Горький: ГГУ, 1959. – 95 с.

22. Hoffmann A. K. A new stable free radical: di-t-butyl nitroxide / A. K. Hoffmann, A. T. Henderson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1961. – Vol. 83, №22. – P. 4671–4672.

23. Розанцев Э. Г. Органическая химия свободных радикалов / Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле. — М.: Химия, 1979. — 344 с.

24. Походенко В. Д. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов / В. Д. Походенко, А. А. Белодед, В. Г. Кошечко. – Киев: Наукова думка, 1977. – 274 с.

25. Розанцев Э. Г. Нитроксильные радикалы: синтез, химия, приложения / Э. Г. Розанцев, Р. И. Жданов. — М.: Наука, 1987. — 271 с.

26. Плисс Е. М. Нитроксильные радикалы в химических и биохимических процессах / Е. М. Плисс, В. Д. Сень, И. В. Тихонов. - LAP LAMBERT Academic Publishing: Saarbrücken, 2013. — 118 с.

27. Murayama K. The Chemistry of Stable Oxyl Radicals // *Journal Synthetic Organic Chemistry Japan* - 1971. – Vol.29. – P. 366–385.

28. Бучаченко А. Л. Стабильные радикалы / А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман -М.: Химия, 1973. – 408 с.

29. Mahoney L. R. Calorimetric and equilibrium studies on some stable nitroxide and iminoxy radicals. Approximate oxygen-hydrogen bond dissociation energies in hydroxylamines and oximes / L. R. Mahoney, G. D. Mendenhall, K. U. Ingold // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95. – №26. – P. 8610–8614.

30. Hydroxylamines as Oxidation Catalysts: Thermochemical and Kinetic Studies / M. Lucarini, V. Mugnaini, G. F. Pedulli, F. Minisci, F. Recupero, F. Fontana, P. Astolfi, L. Greci // *The Journal of Organic Chemistry*. - 2003. – Vol. 68 – P. 1747-1753.

31. Jenkins T. C. Acyl nitroxides. Part 4. Estimation of OH bond dissociation energies for N-t-butylhydroxamic acids / T. C. Jenkins, M. J. Perkins // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1983. – P. 717–720.

32. Koshino N. Kinetic Study of the Phthalimide N-Oxyl (PINO) Radical in Acetic Acid. Hydrogen Abstraction from Substituted Toluenes, Benzaldehydes and Benzyl Alcohols / N. Koshino, B. Saha, J. H. Espenson. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 68. – P. 9364–9370.

33. Bordwell F. G. Solvent Effects on Homolytic Bond Dissociation Energies of Hydroxylic Acids / F. G. Bordwell, W.-Z. Liu // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – Vol. 118. – P. 10819–10823.

34. de Silva G. Theoretical study of the oxidation catalyst N-hydroxyphthalimide (NHPI): Thermochemical properties, internal rotor potential, and gas-and liquid-phase bond dissociation energies / G. de Silva, J. W. Bozzelli // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, №15. – P. 5760–5765.

35. Reichelt H. I. Elusive forms and structures of *N*-hydroxyphthalimide: the colorless and yellow crystal forms of *N*-hydroxyphthalimide / H. I. Reichelt, C. A. Faunce, H. H. Paradies // *Journal Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol.111, №13. – P. 2587–2596.

36. Gryn'ova G. New insights into the mechanism of amine/nitroxide cycling during the hindered amine light stabilizer inhibited oxidative degradation of polymers / G. Gryn'ova, K. U. Ingold, M. L. Coote // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol.134, №31. – P. 12979–12988.

37. The chemistry and biology of nitroxide compounds / B. P. Soule, F. Hyodo, K. Matsumoto, N. L. Simone, J. A. Cook, M. C. Krishna, J. B. Mitchell // *Free Radical Biology and Medicine*. – 2007. – Vol.42. – P. 1632–1650.

38. Bagryanskaya E. G. Scavenging of Organic C-Centered Radicals by Nitroxides / E. G. Bagryanskaya, S. R. A. Marque // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol.114, №9. – P. 5011–5056.

39. Nitroxide Radicals@ US-Tubes: New Spin Labels for Biomedical Applications / E. J. Rivera, R. Sethi, F. Qu, R. Krishnamurthy, R. Muthupillai, M. Alford, M. A. Swanson, S. S. Eaton, G. R. Eaton, L. J. Wilson // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22. – №. 17. – P. 3691–3698.

40. Mottley C. Nitroxide radical adducts in biology: chemistry, applications, and pitfalls / C. Mottley, R. P. Mason // *Spin Labeling*. – Springer US, 1989. – P. 489–546.

41. Hawkins C. L. Detection and characterisation of radicals in biological materials using EPR methodology / C. L. Hawkins, M. J. Davies // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*. – 2014. – Vol. 1840, №2. – P. 708–721.

42. Immuno-spin trapping from biochemistry to medicine: Advances, challenges, and pitfalls. Focus on protein-centered radicals / S. E. Gomez-Mejiba, Z. Zhai, M. C. Della-Vedova, M. D. Muñoz, S. Chatterjee, R. A. Towner, D. C. Ramirez / *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* / 2014. – Vol. 1840, №2. – P. 722–729.

43. Nitroxyl spin label contrast enhancers for magnetic resonance imaging. Studies of acute toxicity and mutagenesis / V. Afzal, R. C. Brasch, D. E. Nitecki, S. Wolff // *Investigative Radiology*. – 1984. – Vol.19, №6. – P. 549–552.

44. Третьяков Е. В. Химия нитроксильных радикалов в молекулярном дизайне магнетиков / Е. В. Третьяков, В. И. Овчаренко // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78, №11. – С. 1051–1093.

45. Do nitroxide antioxidants act as scavengers of O₂ or as SOD mimics? / M. C. Krishna, A. Russo, J. B. Mitchell, S. Goldstein, H. Dafni, A. Samuni // *Journal of Biological Chemistry*. – 1996. – Vol. 271, №42. – P. 26026–26031.

46. Structural concept of nitroxide as a lipid peroxidation inhibitor / T. Yamasaki, Y. Ito, F. Mito, K. Kitagawa, Y. Matsuoka, M. Yamato, K. Yamada // *Journal Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 76. – P. 4144–4148.

47. Structure–reactivity relationship of piperidine nitroxide: electrochemical, ESR and computational studies / T. Yamasaki, Y. Ito, F. Mito, K. Kitagawa, Y. Matsuoka, M. Yamato, K. Yamada // *Journal Organic Chemistry*. – 2010. – Vol.76. – P. 435–440.

48. Nitroxides as antioxidants: Tempol protects against E09 cytotoxicity / A. M. Samuni, W. De Graff, M. C. Krishna, J. B. Mitchell // *Molecular and Cellular Biochemistry*. – 2002. – Vol.23, №4. – P. 327–333.

49. Synthesis, structure and biological activity of nitroxide malonate methanofullerenes / V. P. Gubskaya, L. S. Berezhnaya, A. T. Gubaidullin, I. I. Faingold, R. A. Kotelnikova, N. P. Konovalova, V. I. Morozov, I. A. Litvinov, I. A. Nuretdinov // *Organic Biomolecular Chemistry*. – 2007. – №5. – P. 976–981.

50. Королев Г. В. Радикальная полимеризация в режиме живых цепей / Г. В. Королев, А. П. Марченко // *Успехи химии*. – 2000. – Т.69, №5. – С. 447–475.

51. Hawker C. J. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101, №. 12. – P. 3661–3688.

52. Колякина Е. В. Нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи / Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 6. – С. 579–613.

53. Nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – Vol. 38, № 1. – P. 63–235.

54. Grubbs R. B. Nitroxide-mediated radical polymerization: limitations and versatility / R. B. Grubbs // *Polymer Reviews*. – 2011. – Vol. 51, № 2. – P. 104–137.

55. Голубев В. А. О некоторых реакциях свободных иминоксильных радикалов с участием неспаренного электрона / В. А. Голубев, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман // Известия АН СССР. Сер. хим. — 1965. — № 11. — С. 1927–1936.

56. De Nooy A. E. J. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans / A. E. J. De Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum // *Carbohydrate research*. – 1995. – Vol. 269. – № 1. – P. 89–98.

57. Miyazawa T. / Oxidation of Diols with Oxoammonium Salts // T. Miyazawa, T. Endo // *Journal of Organic Chemistry*. – 1985. - Vol. 50. – P. 3930–3939.

58. Xie X. Efficient and Selective Cu/Nitroxyl-Catalyzed Methods for Aerobic Oxidative Lactonization of Diols / X. Xie, S. S. Stahl // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – № 11. – P. 3767–3770.

59. Efficient and selective aerobic oxidation of alcohols into aldehydes and ketones using ruthenium/TEMPO as the catalytic system / A. Dijksman, A. Marino-Gonzalez, A. Mairata i Payeras, I. W. Arends, R. A. Sheldon // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, № 28. – P. 6826–6833.

60. Ryland B. L. Mechanism of alcohol oxidation mediated by copper (II) and nitroxyl radicals / B. L. Ryland, S. D. McCann, T. C. Brunold, S. S. Stahl // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136, № 34. – P. 12166–12173.

61. Green, transition-metal-free aerobic oxidation of alcohols using a highly durable supported organocatalyst / B. Karimi, A. Biglari, J. H. Clark, V. Budarin // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 2007. - Vol. 46. – P. 7210–7213.

62. Lemaire E. Intermediaires radicalaires dans les oxydations de derives azotes par le tetraacetate de plomb. / E. Lemaire, A. Rassat // Tetrahedron Letters. – 1964. – Vol. 5. – P. 2245–2248.

63. Metal free in situ formation of phthalimide *N*-oxyl radicals by light-induced homolysis of *N*-alkoxyphthalimides / M. Lucarini, F. Ferroni, G. F. Peduli, S. Gardi, D. Lazzari, G. Schlingloff, M. Sala // Tetrahedron Letters. – 2007. – Vol.48. – P. 5331-5334.

64. Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohols Catalyzed by Aryl Substituted *N*-Hydroxyphthalimides. Possible Involvement of a Charge-Transfer Complex / C. Annunziatini, M. F. Gerini, O. Lanzalunga, M. Lucarini // The Journal of Organic Chemistry. – 2004. – Vol. 69. – P. 3431–3440.

65. Alkane Oxidation with Molecular Oxygen Using a New Efficient Catalytic System: *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI) Combined with $\text{Co}(\text{acac})_n$ (n 2 or 3) / Y. Ishii, T. Iwahama, S. Sakaguchi, K. Nakayama, Y. Nishiyama // The Journal of Organic Chemistry. – 1996. - Vol.61. – P.4520–4526.

66. Aerobic oxidation of alkylaromatics using a lipophilic *N*-hydroxyphthalimide: overcoming the industrial limit of catalyst solubility // M. Petroselli, P. Franchi, M. Lucarini, C. Punta, L. Melone // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7, №9. – P. 2695–2703.

67. Transition metal salts catalysis in the aerobic oxidation of organic compounds: Thermochemical and kinetic aspects and new synthetic developments in the presence of *N*-hydroxy-derivative catalysts / F. Minisci, F. Recupero, G. F. Pedulli, M. Lucarini // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Vol.204. – P. 63-90.

68. PdCl_2 and *N*-hydroxyphthalimide co-catalyzed sp^2 -hydroxylation by dioxygen activation / Y. Yan, P. Feng, Q. Z. Zheng, Y. F. Liang, J. F. Lu, Y. Cui, N. Jiao // Angewandte Chemie International Edition. – 2013. – Vol.52, №22. – P. 5827–5831.

69. Sunlight Induced Oxidative Photoactivation of *N*-Hydroxyphthalimide Mediated by Naphthalene Imides / L. Melone, P. Franchi, M. Lucarini, C. Punta // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2013. – Vol. 355. – №16. – P. 3210–3220.

70. Site-directed spin labeling of a genetically encoded unnatural amino acid / M. R. Fleissner, E. M. Brustad, T. Kálai, C. Altenbach, D. Cascio, F. B. Peters, W. L. Hubbell // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2009. - Vol.106, №51. – P. 21637–21642.

71. Brandi P. Kinetic study of the hydrogen abstraction reaction of the benzotriazole-*N*-oxyl radical (BTNO) with H-donor substrates / P. Brandi, C. Galli, P. Gentili // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 70, №23. – P. 9521-9528.

72. Ueda C. Reactivity of phthalimide-*N*-oxyl: A kinetic study / C. Ueda, M. Noyama, H. Ohmori, M. Masui // *Chem. Pharm. Bull.* – 1987. – Vol. 35. – P. 1372-1377.

73. UV-vis study of some non persistent nitroxyl radicals / M. Homocianu, G. Biliuta, A. Airinei, S. Coseri // *Optoelectronics and advanced materials – rapid communications*. – 2011. - Vol. 5, №5. - P. 567–571.

74. Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment / I. Hermans, T. L. Nguyen, P. A. Jacobs, J. Peeters // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 6. - P. 637–645.

75. Cai Y. Kinetics of Self-Decomposition and Hydrogen Atom Transfer Reactions of Substituted Phthalimide *N*-Oxyl Radicals in Acetic Acid / Y. Cai, N. Koshino, B. Saha // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 70, №1. – P. 238–241.

76. Baciocchi E. The reactivity of phthalimide *N*-oxyl radical (PINO) towards the phenolic O-H bond. A kinetic study / E. Baciocchi, M. F. Gerini, O. Lanzalunga // *The Journal of Organic Chemistry*. - 2004. -Vol. 69. - P. 8963–8966.

77. Hussain S. A. Oxidations with acylnitroxyls / S. A. Hussain, T. C. Jenkins; M. J. Perkins // *Tetrahedron Letters*. – 1977. –Vol. 36. - P. 3199– 202.

78. Fischer H. Factors controlling the addition carbon-centered radicals to alkenes - an experimental and theoretical perspective / H. Fischer, L. Radom // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40. – P. 1340–1371.

79. Giese B. Formation of CC bonds by addition of free radicals to alkenes / B. Giese // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1983. – Vol. 22, №10. – P. 753–764.

80. Doba T. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 42. Some reactions of the bis(trifluoromethyl)aminoxyl radical / T. Doba, K. U. Ingold // *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – Vol. 106. – P. 3958–3968.

81. Radical additions of TEMPO to ketenes: correlation of free radical and nucleophilic reactivity / A. D. Allen, B. Cheng, M. H. Fenwick, W. Hiang, S. Missiha, D. Tahmassebi, T. Tidwell // *Organic Letters*. – 1999. – Vol.1, №5. – P. 693–696.

82. Hiang W. Reactions of the "stable" nitroxyl radical TEMPO with ketenes: formation of a unique peroxidic source of aminyl radicals / W. Hiang, H. Henry-Riyad, T. Tidwell // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol.121. – P. 3939-3943.

83. Ketene reactions with the aminoxyl radical TEMPO: preparative, kinetic, and theoretical studies / A. D. Allen, B. Cheng, M. H. Fenwick, B. Givehchi, H. Henry-Riyad, V. A. Nikolaev, E. A. Shikhova, D. Tahmassebi, T. Tidwell, S. Wang // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 66. – P.2611–2617.

84. Connolly T. J. Reactions of the "stable nitroxide radical TEMPO. Relevance to "living" free radical polymerizations and autopolymerization of styrene / T. J. Connolly, J. C. Scaiano. // *Tetrahedron Letters*. – 1997. – Vol.38, №7. – P. 1133-1136.

85. The philicity of tert-butoxy radicals. What factors are important in determining the rate and regiospecificity of tert-butoxy radical addition to olefins? / M. J. Jones, G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1989. – Vol. 54. – P. 1607–1611.

86. Transition states of electrophilic radical additions to alkenes / H. Zipse, J. He, K. N. Houk, B. Giese // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Vol. 113, №11. – P. 4324–4325.

87. Wong M. W. Addition of tert-butyl radical to substituted alkenes: a theoretical study of the reaction mechanism / M. W. Wong, A. Pross, L. Radom // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, №26. – P. 11938–11943.

88. Tedder J. M. Which Factors Determine the Reactivity and Regioselectivity of Free Radical Substitution and Addition Reactions? / J. M. Tedder // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1982. – Vol. 21. – P. 401–411.

89. Heberger K. Separation of polar and enthalpic effects on radical addition reactions using principal component analysis / K. Heberger, A. Lopata // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1995. – P. 91–96.

90. Heberger K.. Assessment of nucleophilicity and electrophilicity of radicals, and of polar and enthalpy effects on radical addition reactions / K. Heberger, A. Lopata // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1998. – Vol. 63. – P. 8646–8653.

91. Beckwith A. L. J. Factors Affecting the Rates of Addition of Free Radicals to Alkenes Determination of Absolute Rate Coefficients Using the Persistent Aminoxyl Method / A. L. J. Beckwith, J. S. Poole // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124, №32. – P. 9489–9497.

92. Alkene reactivities toward a strongly electrophilic radical. First absolute rate constants for some reactions of perfluoro-n-alkyl radicals in solution / D. V. Avila, K. U. Ingold, J. Lusztyk, W. R. Dolbier, H. Q. Pan // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115, №4. – P. 1577–1579.

93. Wong M. W. Are polar interactions important in the addition of methyl radical to alkenes? / M. W. Wong, A. Pross, L. Radom // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115, №23. – P. 11050–11051.

94. Fleming I. *Frontier orbitals and organic chemical reactions* / I. Fleming. - Wiley: Chichester, 1976. – 335 p.

95. The importance of polar, resonance, steric and solvent effects in the addition of sulfonyl radicals to alkenes / C. M. da Silva Corrêa, M. D. C. Fleming,

M. A. B. Oliveira, E. M. Garrido // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions.* – 1994. – Vol.2, №9. – P. 1993–2000.

96. Absolute rate constants for some reactions of perfluoro-n-alkyl radicals in solution / D. V. Avila, K. U. Ingold, J. Lusztyk, Jr. W. R. Dolbier, H. Q. Pan, M. Muir // *Journal of the American Chemical Society.* – 1994. – Vol. 116, №1. – P. 99–104.

97. Opeida I. O. Electronic structure of ring and chain substituted styrenes and their reactivities in the reaction with peroxy radicals / I. O. Opeida, W. Y. Suprun // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2.* – 2000. – №6. – P. 1273–1279.

98. Horowitz A. Kinetics and mechanism of the addition of trichloromethyl radicals to chloroethylenes. The addition to cis-C₂Cl₂H₂, trans-C₂Cl₂H₂, and C₂Cl₃H / A. Horowitz, G. Baruch // *International Journal of Chemical Kinetics.* – 1980. – Vol. 12, №11. – P. 883–901.

99 Zytowski T. Absolute rate constants for the addition of methyl radicals to alkenes in solution: new evidence for polar interactions / T. Zytowski, H. Fischer // *Journal of the American Chemical Society.* – 1996. – Vol. 118, №2. – P. 437–439.

100. J. M. Tedder. The Importance of Polarity and Steric Effects in Determining the Rate and Orientation of Free Radical Addition to Olefins. Rules for Determining the Rate and Preferred Orientation / J. M. Tedder, J. C. Walton // *Tetrahedron.* – 1980. – Vol.36. – P. 701–713.

101. Sato T. Application of Spin Trapping Technique to Radical Polymerization. 17. N-hydroxysuccinimide as a Radical Initiator / T. Sato, M. Metsugi, T. Otsu // *Die Makromolekulare Chemie.* – 1979. – Vol. 180. – №5. – P. 1175–1182.

102. Crystallization behavior of single isotactic pPoly (methyl methacrylate) chains visualized by atomic force microscopy / T. Anzai, M. Kawauchi, T. Kawauchi, J. Kumaki. – *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2014. – Vol. 119, №1. – P. 338-347.

103. Frisch H. L. On the stereoregularity of vinyl polymer chains / H. L. Frisch, C. L. Malloes, F. A. Bovey // *Journal of Chemical Physics.* – 1966. – Vol. 45. – P. 1565–1577.

-
104. Hatada K. Stereochemistry of Polymers / K. Hatada, T. Kitayama // NMR Spectroscopy of Polymers. – Springer Berlin Heidelberg, 2004. – P. 73–93.
105. Shapiro Y. E. Analysis of chain microstructure by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy / Y. E. Shapiro // Bulletin of magnetic resonance. – 1985. – P. 27.
106. Greyling G. Tacticity separation of poly(methyl methacrylate) by multidetector thermal field-flow fractionation / G. Greyling, H. Pasch // Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 87, №5. – P. 3011–3018.
107. Kaminsky W. New polymers by metallocene catalysis / W. Kaminsky // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1996. – Vol. 197, №12. – P. 3907–3945.
108. Lin S. 2-arylidene metallocenes: Conformationally dynamic catalysts to control the structure and properties of polypropylenes / S. Lin, R. M. Waymouth // Accounts of chemical research. – 2002. – Vol. 35, №9. – P. 765–773.
109. Jiang X. Stereospecific polymerization of olefins with supported Ziegler–Natta catalysts / X. Jiang, A. He // Polymer International. - 2014. – Vol. 63, №2. – P. 179–183.
110. Liu D. T. Highly stereospecific polymerization of isoprene with homogeneous binary Ziegler-Natta catalysts based on NCN-pincer neodymium precursor // D. T. Liu, D. M. Cui, W. Gao // Science China Chemistry. – 2010. – Vol. 53, №8. – P. 1641–1645.
111. Satoh K. Stereospecific Living Radical Polymerization: Dual Control of Chain Length and Tacticity for Precision Polymer Synthesis / K. Satoh, M. Kamigaito // Chemical Reviews. – 2009. – Vol.109. - P.5120–5156.
112. Nakano T. Pronounced Effects of Temperature and Monomer Concentration on Isotactic Specificity of Triphenylmethyl Methacrylate Polymerization through Free Radical Mechanism. Thermodynamic *versus* Kinetic Control of Propagation Stereochemistry / T. Nakano, A. Matsuda, Y. Okamoto // Polymer Journal. – 1996. – T. 28, N 6. – C. 556 – 558.
113. Bovey F. A. Chain structure and conformation of macromolecules / F. A. Bovey. - New York: Academic Press, 1982. – 289 p.

-
114. Bovey F. A. Polymer NSR spectroscopy. II. The high resolution spectra of methyl methacrylate polymers prepared with free radical and anionic initiators // F. A. Bovey, G. Tiers // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1960. – Vol. 44. – P. 173–182.
115. Habaue S. Stereocontrol in radical polymerization / S. Habaue, Y. Okamoto // *The Chemical Record*. – 2001. – Vol. 1, №1. – P. 46–52.
116. Molecular mapping of poly (methyl methacrylate) super-helix stereocomplexes / A. J. Christofferson, G. Yiapanis, J. M. Ren, G. G. Qiao, K. Satoh, M. Kamigaito, I. Yarovsky // *Chemical Science*. – 2015. – Vol. 6, №2. – P. 1370–1378.
117. Brar A. S. Structural investigations of poly (methyl methacrylate) by two-dimensional NMR / A. S. Brar, G. Singh, R. Shankar // *Journal of molecular structure*. – 2004. – Vol. 703. – №1. – P. 69–81.
118. Yamada K. Stereospecific polymerization of vinyl acetate in fluoroalcohols. Synthesis of syndiotactic poly (vinyl alcohol) / K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto // *Proceedings of the Japan Academy, Ser. B*. – 1998. – Vol. 74. – P. 46-49.
119. Suito Y. Isotactic-specific radical polymerization of methacrylamides in the presence of Lewis acids / Y. Suito, Y. Isobe, S. Habaue, Y. Okamoto // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – Vol. 40, №14. – P. 2496–2500.
120. Isobe Y. Stereospecific free-radical polymerization of methacrylates using fluoroalcohols as solvents / Y. Isobe, K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto // *Macromolecules*. – 1999. – Vol.32, №18. – P. 5979–5981.
121. Stereocontrol in the free-radical polymerization of methacrylates with fluoroalcohols / Y. Isobe, K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. - 2000. – Vol.38, №1. – P. 4693–4703.
122. Matsumoto A. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of magnesium bromide as the Lewis acid / A. Matsumoto, S. Nakamura // *Journal of applied polymer science*. – 1999. – Vol. 74, №2. – P. 290–296.

123. Yamada K. Stereospecific Free Radical Polymerization of Vinyl Esters Using Fluoroalcohols as Solvents / K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto // *Macromolecules*. – 1998. – Vol.31, №22. – P. 7598–7605.

124. Remarkable effect of hydrogen-bonding interaction on stereospecificity in the radical polymerization of N-vinylacetamide / T. Hirano, Y. Okumura, M. Seno, T. Sato // *European Polymer Journal*. – 2006. – Vol. 42, №9. – P. 2114–2124.

125. Modeling the Solvent Effect on the Tacticity in the Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate / S. Değirmenci, S. Eren, V. Aviyente, B. De Sterck, K. Hemelsoet, V. Van Speybroeck, M. Waroquier // *Macromolecules*. – 2010– Vol. 43, №13. – P. 5602–5610.

126. Puzin Yu. I. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene / Yu. I. Puzin, R. Kh. Yumagulova, V. A. Kraikin // *European Polymer Journal*. – 2001. – Vol. 37, № 9. – P. 1801–1812.

127. Влияние титаноцендихлорида на радикальную полимеризацию метилметакрилата / С. В. Колесов, Р. Х. Юмагулова, Е. М. Прокудина, Ю.И. Пузин, С. И. Кузнецов, И. А. Ионова // *Высокомолекулярные соединения. Серия В*. – 2003. – Т. 45, №2. – С. 324–328.

128. Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101, №9. – P. 2921-2990.

129. Kamigaito M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization / M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto // *Chemical Reviews*. – 2001. - Vol.101, №12. – P. 3689–3746.

130. Hawker C. J. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations / C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol.101, №12. – P. 3661–3688.

131. RAFT Polymerization of N-Isopropylacrylamide in the Absence and Presence of Y(OTf)₃: Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity / B. Ray, Y. Isobe, K. Matsumoto, S. Habaue, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37, №5. – P. 1702–1710.

132. Synthesis of Isotactic Poly(N-isopropylacrylamide) by RAFT Polymerization in the Presence of Lewis Acid / B. Ray, Y. Isobe, K. Morioka, S. Habaue, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36, №3. – P. 543–545.

133. Kamigaito M. Recent developments in metal-catalyzed living radical polymerization / M. Kamigaito. – *Polymer Journal*. – 2011. – Vol.43. – P.105–120.

134. The mechanism of oxidative polymerization in films / M. M. Mogilevich, G. A. Sukhanov, G. V. Korolev, N. A. Sukhanova / *Polymer Science USSR*. – 1975. – Vol.17, №11. – P. 2749–2756.

135. Thin polypyrrole films prepared by chemical oxidative polymerization / Y. Lu, G. Shi, C. Li, Y. Liang // *Journal of applied polymer science*. – 1998. – Vol.7, №11. – P. 2169–2172.

136. Kinetics of polymeric radical oxidation with molecular oxygen in poly(methyl methacrylate) films / V. L. Vyazovkin, V. M. Syutkin // *Polymer Science Series A*. – 2006. – Vol. 48, №2. – P. 192–197.

137. Synthesis of Highly Branched Polymers via Three Dimensional Radical Polymerization in the Presence of Oxygen / S. A. Kurochkin, M. A. Silant'ev, E. O. Perepelitsina, M. P. Berezin, A. A. Baturina, V. P. Grachev, G. V. Korolev / *Polymer Science, Ser. B*. – 2012. - Vol. 54, №3–4. – P. 223–233.

138. β -Carotene autoxidation: oxygen copolymerization, non-vitamin A products, and immunological activity / G. W. Burton, J. Daroszewski, J. G. Nickerson, J. B. Johnston, T. J. Mogg, G. B. Nikiforov // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol.92, №4. – P. 305–316.

139. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization / S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, №1. – P. 557–589.

140. Batch G. L. Oxygen Inhibition in Differential Scanning Calorimetry of Free-Radical Polymerization / G. L. Batch, C. W. Macosko // *Thermochemica Acta*. – 1990. – Vol. 166. – P. 185–198.

141. Miller A. A. Oxidation of Unsaturated Compounds. I. The Oxidation of Styrene / A. A. Miller, F. R. Mayo // Journal of the American Chemical Society. – 1956. – Vol. 78, №5. – P. 1017–1023.

142. Barnes C. E. Role of Oxygen in Vinyl Polymerization. II. Isolation and Structure of the Peroxides of Vinyl Compounds / C. E. Barnes, R. M. Eloffson, G. D. Jones. -Journal of the American Chemical Society. – 1950. – Vol.72. – P. 210-215.

143. Lehrle R. S. A Study of the Purification of Methyl Methacrylate suggests that the "Thermal" Polymerisation of this Monomer is initiated by Adventitious Peroxides / R. S. Lehrle, A. Shortland // European Polymer Journal. – 1987. – Vol.24, №5. – P. 425–429.

144. Bhanu V. A. Role of oxygen in polymerization reactions / V. A. Bhanu, K. Kishore // Chemical Reviews. – 1991. – Vol. 91, №2. – P. 99–117.

145. First report on a semicrystalline vinyl polyperoxide / J. Jayasekaran, K. Kishore, G. Nalini, T. N. Gururow // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. – 1999. – Vol. 37, №21. – P. 4033–4036.

146. Kishore K. High-Pressure Kinetics of Vinyl Polyperoxides / K. Kishore, S. Paramasivam, T. E. Sandhya // Macromolecules. – 1996. – Vol.29, №22. – P. 6973-6978.

147. Jayaseharan J. Mechanism of “autoacceleration” in the thermal oxidative polymerization of α -methylstyrene / J. Jayaseharan, K. Kishore // Macromolecules. – 1997. – Vol.30. – P.3958–3964.

148. Thermal degradation kinetics of vinyl polyperoxide copolymers / G. Sivalingam, De Priyadarsi, R. Karthik, G. Madras // Polymer Degradation and Stability . – 2004. – Vol.84. – P.173–179.

149. Mukundan T. Poly(vinylnaphthalene peroxides): syntheses, characterization, and thermal reactivity / T. Mukundan, K. Kishore // Macromolecules. – 1989. – Vol. 22, №12. – P. 4430–4433.

150. Mukundan T. Synthesis, characterization and reactivity of polymeric peroxides / T. Mukundan, K. Kishore // *Progress in Polymer Science*. – 1990. – Vol. 15, №3. – P. 475–505.

151. Kishore K. Effect of temperature, pressure and additives on pyrolysis of polystyrene peroxide / K. Kishore, K. Rindran // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2011. – Vol.5, №4. – P.363–370.

152. Jayanthi J. Microstructure of copolyperoxides of α -methylstyrene with styrene and methyl methacrylate / J. Jayanthi, K. Kishore // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. – P.4846–4852.

153. Murthy K. S. Synthesis and characterization of tetrapolymers of styrene, methyl methacrylate, α -methylstyrene, and oxygen / K. S. Murthy, K. Kishore, V. K. Mohan // *Macromolecules*. – 1996. – Vol.29. – P.4853–4858.

154. Subramanian K. Photodecomposition of poly(styrene peroxide) in vinyl monomers and structural features of the formed polymers / K. Subramanian // *European Polymer Journal*. – 2001. – Vol.37. – P.55–64.

155. A novel synthesis of poly(styrene peroxide with controlled peroxy linkages at room temperature / R. P. Singh, S. M. Sesai, S. Sivaram, K. Kishore. // *Macromolecular Chemistry and Physics*– 2002. –Vol.203, №15. – P.2163–2169.

156. Sato E. Facile synthesis of functional polyperoxides by radical alternating copolymerization of 1,3-dienes with oxygen / E. Sato, A. Matsumoto // *The Chemical Record*. – 2009. – Vol. 9, №5. – P.247–257.

157. Cakmakli B.. Poly(styrene peroxide) and poly(methyl methacrylate peroxide) for grafting on unsaturated bacterial polyesters / B. Cakmakli, B. Hazer, M. Borcacli. // *Macromolecular Bioscience*. – 2001. – Vol. 1, №8. – P. 348–354.

158. Murthy K. S. Vinyl Monomer Based Polyperoxides as Potential Initiators for Radical Polymerization: An Exploratory Investigation with Poly(α -methylstyrene peroxide) / K. S. Murthy, K. Kishore, V. Krishnamohan // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 22, №24. – P. 7109–7114.

159. Nanda A. K. Thermal-initiating potentialities of vinyl polyperoxides: Transmutation of block-into-block copolymer and an exploratory investigation of surface texture and morphology / A. K. Nanda, K. J. Kishore // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – Vol. 38, №19. – P. 3665–3673.

160. Murthy K. S. A Novel (Main Chain)–(Side Chain) Polymeric Peroxide: Synthesis and Initiating Characteristics of Poly(α -(tert-butylperoxymethyl)styrene peroxide) / K. S. Murthy, K. Kishore // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 24, №14. – P. 4859–4864.

161. Pal S. Synthesis and characterization of a biodegradable polymer prepared via radical copolymerization of 2-(acetoacetoxy) ethyl methacrylate and molecular oxygen / S. Pal, A. Das, S. Maiti, P. De // *Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 3, №1. – P. 182–189.

162. Pal S. Biodegradation and In Vitro Biocompatibility of Polyperoxides: Alternating Co-Polymers of Vinyl Monomers and Molecular Oxygen / S. Pal, A. Das, S. Maiti, P. De // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 2012. – Vol.23, №16. – P. 2105–2117.

163. Mukundan T. A novel solid fuel system based on an auto-pyrollysable polymer / T. Mukundan, K. S. Annakutty, K. Kishore // *Fuel*. – 1993. – Vol. 72, №5. – P. 688– 689.

164. Subramanian K. Application of polystyrene peroxide as acurative in coating and molding compositions / K. Subramanian, K. Kishore // *European Polymer Journal*. – 1997. – Vol. 33, №8. – P.1365–1367.

165. Sato E. Cohesive force change induced by polyperoxide degradation for application to dismantlable adhesion / E. Sato, H. Tamura, A. Matsumoto // *ACS applied materials & interfaces*. – 2010. – Vol. 2, №9. – P. 2594–2601.

166. Nanda A. K. Thermal-initiating potentialities of vinyl polyperoxides: Transmutation of block-into-block copolymer and an exploratory investigation of surface texture and morphology / A. K. Nanda, K. J. Kishore // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – Vol. 38, №19. – P. 3665–3673.

167. Pal S. Kinetic and thermochemical study of the oxidative polymerization of α -substituted styrenes / S. Pal, P. K. Ghorai, P. De // *Polymer. Bull.* – 2012. – Vol.69. – P.149–161.

168. Nanda A. K. Stable Vinyl Polyperoxide: Synthesis, Characteristics and Thermal Initiation Potentials of Poly (α -phenylstyrene peroxide) / A. K. Nanda, K. Kishore // *Macromolecular Chemistry and Physics.* – 2001. – Vol. 202, №11. – P. 2155–2160.

169. Zhang Z. Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of vinyl monomers initiated by poly(methyl methacrylate)peroxide / Z. Zhang, X. Zhu, J. Zhu. // *e-Polymers.* – 2013. – Vol.7, №1. – P. 470–480.

170. Mayo F. R. The Oxidation of Unsaturated Compounds, IX. The Effects of Structure on the Rates and Products of Oxidation of Unsaturated Compounds / F. R. Mayo // *Journal of the American Chemical Society.* – 1958. – Vol.80. – P. 2500-2507.

171. Mayo F. R. The Oxidation of Unsaturated Compounds, V. The Effect of Oxygen Pressure on the Oxidation of Styrene / F. R. Mayo // *Journal of the American Chemical Society.* - 1958. – Vol. 80. – P. 2465–2480.

172. Oxidations of α -methylsterene at 110-160 °C / F. R. Mayo, J. K. Castelman, T. Mill, R. M. Silverstein, O. Rodin. // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1974. – Vol. 39, №7. – P. 889–893.

173. Cais R. E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance study of the microstructure and molecular dynamics of poly(styrene peroxide) / R. E. Cais, F. A. Bovey. // *Macromolecules.* – 1976. –Vol. 10, №1. – P. 169–178.

174. Gryn'ova G. Revising the mechanism of polymer autooxidation / G. Gryn'ova, J. L. Hodgson, M. L. Coote // *Organic & biomolecular chemistry* – 2011. – Vol. 9, №2. – P. 480–490.

175. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 1. Propagation rate coefficient for styrene / M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson,

B. Klumperman, F. D. Kuchta, B. G. Manders, J. Schweer // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1995. – Vol. 196, №10. – P. 3267–3280.

176. Olaj O. F. The laser-flash-initiated polymerization as a tool of evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization, 2. The direct determination of the rate of constant of chain propagation / O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1987. – Vol. 188, №7. – P. 1689-1702.

177. Beuermann S. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments / S. Beuermann, M. Buback // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – Vol. 27, №2. – P. 191–254.

178. Lorand J. P. In *Landoldt-Bornstein, New Series, Radical Reactions Rates in Solution*; Fischer, II, Ed.; Berlin: Springer-Verlag, 1984; Vol.II/13a, p.35.

179. Asmus K.-D, Bonifacic M. In *Landoldt-Bornstein, New Series, Radical Reactions Rates in Solution*; Fischer, II, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1984; Vol.II/13b.

180. Roduner E., Crockett R. In *Landoldt-Bornstein, New Series, Radical Reactions Rates in Solution*; Fischer, II, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1995; Vol.II/18a, p.79.

181. Buback M. Pressure dependence of propagation rate coefficients in free-radical homopolymerizations of methyl acrylate and dodecyl acrylate / M. Buback, C. H. Kurz, C. Schmaltz // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1998. – Vol. 199, №8. – P. 1721–1727.

182. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2.. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate / S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R.G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, A. M. van Herk // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – Vol. 198, №5. – P. 1545–1560.

183. Могилевич М. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М. М. Могилевич, Е. М. Плисс М.: Химия, 1990. – 240 с.

184. Liu X. Catalytic oxygen activation versus autoxidation for industrial applications: a physicochemical approach / X. Liu, Y. Ryabenkova, M. Conte // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol.17. – P. 715–731.

185. Sheldon R. A., Kochi J. K. *Metal-Catalyzed Reactions. In Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*; Academic Press: New York, 1981.

186. Bäckvall J.-E., Ed. *Modern Oxidation Methods*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.

187. Understanding selective oxidations / U. Neuenschwander, N. Turrà, C. Aellig, P. Mania, I. Hermans // *CHIMIA International Journal for Chemistry*. – 2010. – Vol.64, №4. – P.225–230.

188. Hermans I. *Autoxidation Chemistry: Bridging the Gap Between Homogeneous Radical Chemistry and (Heterogeneous) Catalysis* / I. Hermans, J. Peeters; P. A. Jacobs // *Topics in Catalysis*. – 2008. – Vol.48. – P.41–48.

189. Hermans I. *Autoxidation of Hydrocarbons: From Chemistry to Catalysis* / I. Hermans, J. Peeters, P. A. Jacobs // *Topics in Catalysis*. – 2008. – Vol. 50. – P. 124-132.

190. *Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges* / I. Hermans, E. S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turrà, A. Baiker // *Topics in Catalysis*. – 2009. – Vol. 52. - P. 1162–1174.

191. Punniyamurthy T. *Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen* / T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol.105. – P. 2329–2364.

192. Is it possible to implement N-hydroxyphthalimide homogeneous catalysis for industrial applications? A case study of cumene aerobic oxidation / L. Melone, S. Prosperini, G. Ercole, N. Pastori, C. Punta // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2014. – Vol.89, №9. – P.1370–1378.

193. Punta C. *N-Hydroxy Derivatives: Key Organocatalysts for the Selective Free Radical Aerobic Oxidation of Organic Compounds. In Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry* / C. Punta, C. Gambarotti //

B. Pignataro, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2010 – P. 3–24.

194. Coseri S. Phthalimide-N-oxyl (PINO) radical, a powerful catalytic agent: its generation and versatility towards various organic substrates / S. Coseri // *Catalysis Reviews* - 2009. – Vol.51, №2. – P. 218–292.

195. Minisci F. Mechanisms of the aerobic oxidations catalyzed by *N*-hydroxyderivatives: Enthalpic, polar and solvent effects, “molecule-induced homolysis” and synthetic involvements / F. Minisci, C. Punta, F. Recupero // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 251, №1. – P. 129–149.

196. Ishii Y. Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyimides / Y. Ishii, S. Sakaguchi // *Catalysis today*. – 2006. – Vol. 117, №1. – P. 105–113.

197. Grochowski E. Reaction of Diethyl Azodicarboxylate with Ethers in the Presence of *N*-Hydroxyimides as Catalysts / E. Grochowski, T. Boleslawska, J. Jurczak // *Synthesis*. – 1977. – № 10. – P. 718–719.

198. Masui M. *N*-hydroxyphthalimide as an effective mediator for the oxidation of alcohols by electrolysis / M. Masui, T. Ueshima // *Chemical Communications*. – 1983. – № 8. – P. 479–480.

199. Hermans I. Understanding the autoxidation of hydrocarbons at the molecular level and consequences for catalysis/ I. Hermans, P. A. Jacobs, J. Peeters // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – Vol. 251, №1. – P. 221–228.

200. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Hydrocarbons by *N*-hydroxyphthalimide: a Theoretical Study / I. Hermans, L. Vereecken, P. A. Jacobs, J. Peeters // *Chemical Communications*. – 2004. – № 8. – P. 1140–1141.

201. Dramatic Solvent Effects on the Absolute Rate Constants for Abstraction of the Hydroxylic Hydrogen Atom from *tert*-Butyl Hydroperoxide and Phenol by the Cumyloxyl Radical. The Role of Hydrogen Bonding / D. V. Avila, K. U. Ingold, J. Luszyk, W. H. Green, D. R. Procopio // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117. – P. 2929–2930.

202. Alkane Oxidation with Air Catalyzed by Lipophilic *N*-Hydroxyphthalimides without Any Solvent / N. Sawatari, T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *The Journal of Organic Chemistry* – 2001. - Vol. 66. – P. 7889–891.

203. Kasperczyk K. Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-*N*-hydroxyphthalimide / K. Kasperczyk, B. Orlinska, J. Zawadiak // *Central European Journal of Chemistry* – 2014 – Vol. 12, №11. – P. 1176–1182.

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

205. Arends I. W. C. E. Selective catalytic oxidation of cyclohexylbenzene to cyclohexylbenzene-1-hydroperoxide: a coproduct-free route to phenol / I. W. C. E. Arends, M. Sasidharan, A. Kühnle, M. Duda, C. Jost, R. A. Sheldon // *Tetrahedron*. – 2002. – Vol. 58, №. 44. – P. 9055–9061.

206. Fukuda O. Preparation of Hydroperoxides by *N*-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alkylbenzenes and Hydroaromatic Compounds and Its Application / O. Fukuda, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2001. – Vol. 343, №8. – P. 809–813.

207. Wallace J. Phenol / J. Wallace // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* / J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant. - New York: Wiley – 1990. – Vol. 18. – 1990. – P. 286–291.

208. Oxidation of organic substrates by molecular oxygen mediated by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) and acetaldehyde / C. Einhorn, J. Einhorn, C. Marcadal, J.L. Pierre // *Chemical Communications*. - 1997. – Vol. 43. - P. 447-449.

209. Orlinska B. Aerobic oxidation of isopropylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide / B. Orlinska, J. Zawadiak // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* // 2013. – Vol. 110. – P.15–30.

210. Aoki Y. Synthesis of naphthalenediols by aerobic oxidation of diisopropylnaphthalenes catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI)/ α,α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) / Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2004. – Vol.346. – P.199–204.

211. Aerobic oxidation of 1,3,5-triisopropylbenzene using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as key catalyst / Y. Aoki, N. Hirai, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Tetrahedron*. – 2005. – Vol.61. – P.1095–1099.

212. Selective catalytic oxidation of cyclohexylbenzene to cyclohexylbenzene-1-hydroperoxide: a coproduct-free route to phenol / I.W.C.E. Arends, M. Sasidharan, A. Kühnle, M. Duda, C. Jost, R.A. Sheldon // *Tetrahedron*. – 2002. – Vol. 58. – P. 9055–9061.

213. Selective organocatalytic oxygenation of hydrocarbons by dioxygen using anthraquinones and *N*-hydroxyphthalimide / G. Yang, Q. Zhang, H. Miao, X. Tong, J. Xu // *Organic letters*. – 2005. – Vol. 7, №2. – P. 263–266.

214. Efficient aerobic oxidation of hydrocarbons with O₂ catalyzed by DDQ/NHPI / X. Yang, Y. Wang, L. Zhou, C. Chen, W. Zhang, J. Xu // *Journal of chemical technology and biotechnology*. – 2010. – Vol.85, №4. – P. 564–568.

215. Zhang Q. Efficient metal-free aerobic oxidation of aromatic hydrocarbons utilizing aryl-tetrahalogenated *N*-hydroxyphthalimides and 1, 4-diamino-2, 3-dichloroanthraquinone / Q. Zhang, C. Chen, H. Ma, H. Miao, W. Zhang, Z. Sun, J. Xu // *Journal of chemical technology and biotechnology*. – 2008. – Vol. 83, №10. – P. 1364–1369.

216. Yang G. Selective organocatalytic oxygenation of hydrocarbons by dioxygen using anthraquinones and *N*-hydroxyphthalimide / G. Yang, Q. Zhang, H. Miao, X.Tong, J. Xu // *Organic letters*. – 2005. – Vol. 7, №2. – P. 263–266.

217. Yang G. Biomimetic catalytic system driven by electron transfer for selective oxygenation of hydrocarbon / G. Yang, Y. Ma, J. Xu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126, №34. – P. 10542–10543.

218. Fabbrini M. Comparing the catalytic efficiency of some mediators of laccase / M. Fabbrini, C. Galli, P. Gentili // *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. – 2002. – Vol. 16, №5. – P. 231–240.

219. Cantarella G. Oxidation of non-phenolic substrates with the laccase/*N*-hydroxyacetanilide system: Structure of the key intermediate from the

mediator and mechanistic insight / G. Cantarella, C. Galli, P. Gentili // *New journal of chemistry*. – 2004. – Vol. 28, №. 3. – P. 366–372.

220 Shiraishi T. Studies on electrooxidation of lignin and lignin model compounds. Part 1: Direct electrooxidation of non-phenolic lignin model compounds / T. Shiraishi, T. Takano, H. Kamitakahara, F. Nakatsubo // *Holzforschung*. – 2012. – Vol. 66, №3. – P. 303–309.

221. Shiraishi T. Studies on electro-oxidation of lignin and lignin model compounds. Part 2: N-Hydroxyphthalimide (NHPI)-mediated indirect electro-oxidation of non-phenolic lignin model compounds / T. Shiraishi, T. Takano, H. Kamitakahara, F. Nakatsubo // *Holzforschung*. – 2012. – Vol. 66, №3. – P. 311-315.

222. Efficient catalytic systems based on cobalt for oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes in the presence of *N*-hydroxyphthalimide / D. Habibi, A. R. Faraji, M. Arshadi, S. Heydari, A. Gil / *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol.466. – P. 282–292.

223. Alkane Oxidation with Molecular Oxygen Using a New Efficient Catalytic System: *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI) Combined with $\text{Co}(\text{acac})_n$ ($n = 2$ or 3) / Y. Ishii, T. Iwahama, S. Sakaguchi, K. Nakayama, Y. Nishiyama, // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1996. – Vol. 61, №14. – P. 4520–4526.

224. Shibamoto A. Aerobic oxidation of ethane to acetic acid catalyzed by *N,N'* dihydroxypyromellitimide combined with Co species / A. Shibamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Tetrahedron Letters*. – 2002. – Vol.43, №49. – P. 8859–8861.

225 An Efficient Aerobic Oxidation of Isobutane to *t* Butyl Alcohol by *N*-Hydroxyphthalimide Combined with Co (II) Species / S. Sakaguchi, S. Kato, T. Iwahama, Y. Ishii // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1998. – Vol. 71, №5. – P. 1237–1240.

226. Direct conversion of cyclohexane into adipic acid with molecular oxygen catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide combined with $\text{Mn}(\text{acac})_2$ and $\text{Co}(\text{OAc})_2$ / T. Iwahama, K. Syojyo, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Organic Process Research and Development*. – 1998. – Vol. 2, №4. – P. 255–260.

227. Parshall G. W. Industrial applications of homogeneous catalysis. A review / G. W. Parshall // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1978 – Vol.4, №4. – P. 243–270.

228. Hydroxylation of polycyclic alkanes with molecular oxygen catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with transition metal salts / Y. Ishii, S. Kato, T. Iwahama, S. Sakaguchi // *Tetrahedron letters*. – 1996. – Vol.37, №28. – P. 4993-4996.

229. Aerobic Oxidation of Cyclohexane using *N*-Hydroxyphthalimide Bearing Fluoroalkyl Chains / S. K. Guha, Y. Obora, D. Ishihara, H. Matsubara, I. Ryu, Y. Ishii, // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2008. – Vol. 350, №9. – P. 1323–1330.

230. Catalytic Oxidation of Alkylbenzenes with Molecular Oxygen under Normal Pressure and Temperature by *N*-Hydroxyphthalimide Combined with $\text{Co}(\text{OAc})_2$ / Y. Yoshino, Y. Hayashi, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – Vol. 62, №20. – P. 6810 – 6813.

231. Solvent and Temperature Effects in the Free Radical Aerobic Oxidation of Alkyl and Acyl Aromatics Catalysed by Transition Metal Salts and *N*-Hydroxyphthalimide: New Processes for the Synthesis of *p*-Hydroxybenzoic Acid, Diphenols, and Dienes for Liquid Crystals and Cross-Linked Polymers / F. Minisci, F. Recupero, A. Cecchetto, C. Gambarotti, C. Punta, R. Paganelli // *Organic Process Research & Development*. – 2004. - Vol. 8, №2. – P. 163–168.

232. A New Strategy for the Preparation of Terephthalic Acid by the Aerobic Oxidation of *p*-Xylene using *N*-Hydroxyphthalimide as a Catalyst / Y. Tashiro, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2001. – Vol. 343, №2. – P. 220–225.

233. Taha N. Superior performance of NHPI cocatalyst in the autoxidation of methylbenzenes under solvent-free phase transfer conditions / N. Taha, Y. Sasson // *Organic Process Research & Development*. – 2010. – Vol. 14, №3. – P. 701–704.

234. Manganese Dioxide and *N*-Hydroxyphthalimide. An Effective Catalytic System for Oxidation of Nitrotoluenes with Molecular Oxygen / G. Yang, L. Zheng,

G. Wu, X. Lin, M. Song // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2007. – Vol. 349, №16. – P. 2445–2448.

235. Highly efficient oxidation of toluene to benzoic acid catalyzed by manganese dioxide and N-hydroxyphthalimide / J. Jiang, Y. Jing, Y. Zhang, N. Zhang, J. Jiao, W. Zhu, G. Yang / *Catalysis letters*. – 2011. – Vol.141, №4. – P. 544–548.

236. N-Hydroxyphthalimide/Cobalt(II) Catalyzed Low Temperature Benzylic Oxidation Using Molecular Oxygen / B. B. Wentzel, M. P. J. Donners, P. L. Alsters, M. C. Feiters, R. J. Nolte // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol. 56, №39. – P. 7797–7803.

237. Sheldon R. A. Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds in the Liquid Phase / R. A. Sheldon, J. K. Kochi // *Oxidation and Combustion Reviews*. – 1972, Vol. 5. – P. 135–242.

238. Haber F. Uber die katalyse des hydroperoxides / F. Haber, J. Weiss // *Naturwissenschaften*. – 1932. Vol. 20. – P. 948–950.

239. Гелетий Ю. В. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений. I. Механизм восстановления трехвалентного кобальта / Ю. В. Гелетий, И. В. Захаров, П. Е. Стрижак // *Кинетика и катализ*. – 1985. – Т.26, №4. – С. 852–858.

240. Захаров И. В. О механизме иницирующего и ингибирующего действия двухвалентного марганца при окислении углеводов в присутствии кобальтмарганецбромидного катализатора / И. В. Захаров // *Кинетика и катализ*. – 1998. – Т. 39, №4. – С. 523–532.

241. Захаров И. В. Кобальтбромидный катализ окисления органических IV. Механизм каталитического распада гидропероксидов / И. В. Захаров, Ю. В. Купман // *Кинетика и катализ*. – 1985. – Т.34, №6. – С. 1026–1031.

242. Sheldon and R.A. Enzyme immobilisation in biocatalysis: why, what and how / R.A. Sheldon, S. van Pelt // *Chemical Society Reviews*. - 2013. – Vol.42. – P. 6223–6235.

243. Biocatalysts for selective introduction of oxygen / D. J. Leak, R. A. Sheldon, J. M. Woodley, P. Adlercreutz *Biocatalysis and Biotransformations*. - 2009. – Vol.27, №1. – P. 1–26.

244. Partenheimer W. The structure of metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures and its significance in autoxidation / W. Partenheimer // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Vol. 174. – P. 29– 33.

245. Partenheimer W. Nature of the Co-Mn-Br Catalyst in the Methylaromatic Compounds Process Kinetic and Thermodynamic Studies [Text] / W. Partenheimer, R. K. Gipe // in *Catalytic Selective Oxidation* / S. T. Oyama, J. W. Hightower. – Washington DC: American Chemical Society, – 1993. – P.81–88.

246. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* / Eds Barton D. H. R., Martell A. E. and D. T. Sawyer. - New York, London: Plenum. Press, 1993. – 210 p.

247. *The activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation* / Barton D. H. R., Martell A. E., Sawyer D. T. (ed.).– Texas: Springer Science & Business Media, 2012. – 497 p.

248. Simándi L. I. *Catalytic activation of dioxygen by metal complexes* / L. I. Simándi– Budapest: Springer Science & Business Media, 2012. – 396 p.

249. *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals* / Eds. Martell A. E. and Sawyer D. T. - New York, London: Plenum Press, 1988. – 341 p.

250. *Activation of Molecular Oxygen by Biomimetic Schiff Base Complexes of Manganese, Iron, and Cobalt* / E. G. Jäger, J. Knaudt, M. Rudolph, M. Rost // *Chemische Berichte*. – 1996. - Vol.129, №9. – P. 1041–1047.

251. Hanzlik R. P. Oxygen activation by transition metal complexes. 2. Bis (acetylacetonato) cobalt (II)-catalyzed oxidation of tributylphosphine / R.P. Hanzlik, D. Williamson / R. P. Hanzlik, D. Williamson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1976. – Vol. 98, №21. – P. 6570–6573.

252. Kervinen K. *Studies on veratryl alcohol oxidation catalyzed by Co (salen) type complexes and molecular oxygen in aqueous solution*. – Kaisa Kervinen // *Academic dissertation*. - Finland, Helsinki. – 2005. – 54 p.

253. Pui A. *Binding of molecular dioxygen to the Cobalt (II) complexes in nonaqueous solution* / A. Pui /// *Croatica Chemica Acta*. – 2002. – Vol. 75, №1. – P. 165–173.

254. Catalytic dioxygen activation by Co (ii) complexes employing a coordinatively versatile ligand scaffold / S. K. Sharma, P. S. May, M. B. Jones, S. Lense, K.I. Hardcastle, C.E. MacBeth // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47(6). – P. 1827–1829.

255. Khandar A.A. Syntheses, Characterization and Study of the Use of Cobalt (II) Schiff–Base Complexes as Catalysts for the Oxidation of Styrene by Molecular Oxygen / A. A. Khandar, K. Nejati, Z. Rezvani // *Molecules*. – 2005. – Vol. 10, №1. – P. 302–311.

256. Kervinen K. The effect of reaction conditions on the oxidation of veratryl alcohol catalyzed by cobalt salen-complexes / K. Kervinen // *Catalysis today*. – 2002. – Vol. 75, №1. – P. 183–188.

257. Pyrazolate-Based Cobalt (II)-Containing Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalytic Oxidation Reactions: Elucidating the Role of Entatic States for Biomimetic Oxidation Processes / M. Tonigold, Y. Lu, A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Möllmer, D. Volkmer // *Chemistry-A European Journal*. – 2011. – Vol. 17, №31. – P. 8671–8695.

258. Dhakshinamoorthy A. Aerobic oxidation of cycloalkenes catalyzed by iron metal organic framework containing N-hydroxyphthalimide / A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 289. – P. 259–265.

259. Dhakshinamoorthy A. Atmospheric-Pressure, Liquid-Phase, Selective Aerobic Oxidation of Alkanes Catalysed by Metal–Organic Frameworks / A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia // *Chemistry-A European Journal*. – 2011. – Vol. 17, №22. – P. 6256–6262.

260. Dhakshinamoorthy A. Aerobic oxidation of benzyl amines to benzyl imines catalyzed by metal–organic framework solids / A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia // *ChemCatChem*. – 2010. – Vol. 2, №11. – P. 1438–1443.

261. Mikami Y. Superior Performance of Fe (BTC) With Respect to Other Metal-Containing Solids in the N-Hydroxyphthalimide-Promoted Heterogeneous

Aerobic Oxidation of Cycloalkanes / Y. Mikami, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5, №7. – P. 1964–1970.

262. The selective aerobic oxidation of methylaromatics to benzaldehydes using a unique combination of two heterogeneous catalysts / F. Rajabi, J. H. Clark, B. Karimi, D. J. Macquarrie // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2005. – Vol.3, №5. – P. 725-726.

263. Karimi B. Novel method for efficient aerobic oxidation of silyl ethers to carbonyl compounds catalyzed with N-hydroxyphthalimide (NHPI) and lipophilic Co (II) complexes / B. Karimi, J. Rajabi // *Organic letters*. – 2004. – Vol. 6, №17. – P. 2841–2844.

264. Davis D. D. Adipic Acid / D. D. Davis // *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* / W. Gerhartz. – New York: Wiley, 1985 – Vol. A1. – 1985. – P. 270–272.

265. One-step catalytic cyclohexane oxidation to adipic acid using molecular oxygen / K. M. K. Yu, R. Hummeida, A. Abutaki, S. C. Tsang // *Catalysis letters*. – 2006. Vol.111, №1. – P. 51–55.

266. Hydroxylation of polycyclic alkanes with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with transition metal salts / Y. Ishii, S. Kato, T. Iwahama, S. Sakaguchi // *Tetrahedron letters*. – 1996. – Vol. 37, №28. – P. 4993-4996.

267. Polymer-Supported N-Hydroxyphthalimide as Catalyst for Toluene and p-Methoxytoluene / K. Kasperczyk, B. Orlinska, E. Witek, P. Łątka, J. Zawadiak, L. Proniewicz // *Aerobic Oxidation. - Catalysis Letters*. – 2015. – P. 1–12.

268. Solvent-Free Aerobic Oxidation of Toluene over Metalloporphyrin/NHPI/CTAB: Synergy and Mechanism / W. Deng, Y. P. Wan, H. Jiang, W.P. Luo, Z. Tan, Q. Jiang, C.C. Guo // *Catalysis letters*. – 2014. – Vol. 144, №2. – P. 333–339.

269. Cornils B. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds / B. Cornils, W. A. Herrmann. – New York: Wiley, 2008. – 1494 p.

270. Ishii Y. Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by *N*-hydroxyimides / Y. Ishii, S. Sakaguchi // *Catalysis today*. – 2006. – Vol. 117, №1. – P. 105–113.

271. Saha B. *N*-hydroxyphthalimides and metal cocatalysts for the autoxidation of *p*-xylene to terephthalic acid / B. Saha, N. Koshino, J. H. Espenson // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – Vol. 108, №. 3. – P. 425–431.

272. Catalytic oxidation of alkylbenzenes with molecular oxygen under normal pressure and temperature by *N*-hydroxyphthalimide combined with $\text{Co}(\text{OAc})_2$ / Y. Yoshino, Y. Hayashi, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1997. – Vol. 62, №20. – P. 6810–6813.

273. Feng J. B. Transition metal-catalyzed oxidative transformations of methylarenes / J. B. Feng, X. F. Wu // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2015. – Vol. 29, №2. – P. 63–86.

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

275. Liquid-phase oxidation of *p*-xylene using *N*-hydroxyimides / H. Falcon, J. M. Campos-Martin, S.M. Al-Zahrani, J. L. G. Fierro // *Catalysis Communications*. – 2010. – Vol. 12, №1. – P. 5–8.

276. Mukhopadhyay S. Kinetics and process parameter studies in highly selective side-chain alkyl oxidation of side-chain alkyl groups in picolines, 2-methylnaphthalene, and pseudocumene / S. Mukhopadhyay, S.B. Chandalia // *Organic Process Research & Development*. – 1999. – Vol. 3, №3. – P. 227–331.

277. Shibamoto A. Aerobic oxidation of methylpyridines to pyridinedicarboxylic acids catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide / A. Shibamoto, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *Organic Process Research & Development*. – 2000. – Vol. 4, №6. – P. 505–508.

278. Masui M. *N*-hydroxyphthalimide as an effective mediator for the oxidation of alcohols by electrolysis / M. Masui, T. Ueshima, S. Ozaki // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1983. – №8. – P. 479–480.

279. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with $\text{Co}(\text{acac})_3$ / T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Nishiyama, Y. Ishii // *Tetrahedron letters*. – 1995. – Vol. 36, №38. – P. 6923–6926.

280. Aerobic oxidation of alcohols using a novel combination of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) and CuBr / G. Yang, L. Wang, J. Li, Y. Zhang, X. Dong, Y. Lv, S. Gao // *Research on Chemical Intermediates*. – 2012. – Vol. 38, №(3-5). – P. 775–783.

281. Aerobic oxidation of benzyl alcohols using a novel combination of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) with HNO_3 and CuBr_2 / B. Chen, J. Li, G. Yang, S. Gao // *Research on Chemical Intermediates*. – 2015. – Vol.41, №6. – P. 3929–3936.

282. Figiel P. J. Aerobic oxidation of alcohols and alkylaromatics with dioxygen catalysed by *N*-hydroxyphthalimide with vanadium co-catalysts / P. J. Figiel, J. M. Sobczak // *New Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 31, №9. – P. 1668–1673.

283. Hosseini-Monfared H. Dioxygen oxidation of 1-phenylethanol with gold nanoparticles and *N*-hydroxyphthalimide in ionic liquid / H. Hosseini-Monfared, H. Meyer, C. Janiak // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – Vol. 372. – P. 72–78.

284. Metal free in situ formation of phthalimide *N*-oxyl radicals by light-induced homolysis of *N*-alkoxyphthalimides / M. Lucarinia, F. Ferronia, G. F. Pedullia, S. Gardib, D. Lazzarib, G. Schlingloffb, M. Salab // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Vol. 48, №30. – P. 5331–5334.

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

286. Melone L. Metal-free aerobic oxidations mediated by *N*-hydroxyphthalimide. A concise review / L. Melone, C. Punta // *Beilstein journal of organic chemistry*. – 2013. – Vol. 9, №1. – P. 1296–1310.

287. An environmentally benign catalytic oxidation of cholesteryl acetate with molecular oxygen by using N-hydroxyphthalimide / Z. Yao, X. Hu, J. Mao, H. Li // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol.11. – P. 2013–2017.

288. Acetylacetone–metal catalyst modified by pyridinium salt group applied to the NHPI-catalyzed oxidation of cholesteryl acetate / P. Zhang, C. Wang, Z. Chen, H. Li, // *Catalysis Science & Technology*. – 2011. – Vol.1, №7. – P. 1133–1137.

289. Punta C. Peroxidation of Polyunsaturated Fatty Acid Methyl Esters Catalyzed by N-Methyl Benzohydroxamic Acid: A New and Convenient Method for Selective Synthesis of Hydroperoxides and Alcohols / C. Punta, C. L. Rector, N. A. Porter // *Chemical Research in Toxicology*. – 2005. – Vol. 18. – P. 349–356.

290. Functionalization of Cyclodextrins with N-Hydroxyphthalimide Moiety: A New Class of Supramolecular Pro-Oxidant Organocatalysts / L. Melone, M. Petroselli, N. Pastori, C. Punta // *Molecules*. – 2015. – Vol. 20. – P. 15881–15892.

291. Hermans I. Autoxidation catalysis with N-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? / I. Hermans, P. Jacobs, J. Peeters // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 9, №6. – P. 686–690.

292. Brandi P. Kinetic study of the hydrogen abstraction reaction of the benzotriazole-N-oxyl radical (BTNO) with H-donor substrates / P. Brandi, C. Galli, P. Gentili // *The Journal of organic chemistry*. – 2005. – Vol.70, №23. – P. 9521–9528.

293. Yu-Ran L. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* / L. Yu-Ran – New York: CRC Press, 2007. – 1688 p.

294. Aruoma O. I. *Free Radicals and Food Additives* / O. I. Aruoma and B. Halliwell. – London: Taylor & Francis, 1991.

295. Doba T. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 42. Some reactions of the bis (trifluoromethyl) aminoxyl radical / *Journal of the American Chemical Society*. – 1984. – Vol.106, №14. – P. 3958–3963.

296. Опейда И. А. Реакционная способность -С-Н-связей полиметилбензолов в реакции с 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксидом /

И. А. Опейда, А. Г. Матвиенко, О. З. Островская // Кинетика и катализ. – 1995. – Т.36, №3. – С. 480–486.

297. Bond strengths of toluenes, anilines, and phenols: to hammett or not / D. A. Pratt, G. A. Di Labio, P. Mulder K. U. Ingold // Accounts of Chemical Research. – 2004. – Vol. 37. – P. 334–340.

298. New mediators for the enzyme laccase: mechanistic features and selectivity in the oxidation of non-phenolic substrates / P. Astolfi, P. Brandi, C. Galli, P. Gentili, M. F. Gerini, L. Greci, O. Lanzalunga // New Journal of Chemistry. - 2005. – Vol. 29. – P. 1308–1317.

299. Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects / A.L.J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114. – P. 4983–4995.

300. Rate constants for termination and TEMPO trapping of some resonance stabilized hydroaromatic radicals in the liquid phase / I. W. C. E. Arends, P. Mulder, K. B. Clark, D.D.M. Wayner // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol.99, №20. – P. 8182–8189.

301. Hermans I. Pronounced non-Arrhenius behaviour of hydrogen-abstractions from toluene and derivatives by phthalimide-N-oxyl radicals: a theoretical study / I. Hermans, P. Jacobs, J. Peeters // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – Vol. 10, №. 8. – P. 1125–1132.

302. Sun Y. Correlation analysis of the substituent electronic effects on the allylic H-abstraction in cyclohexene by phthalimide-N-oxyl radicals: A DFT study / Y. Sun, W. Zhang, X. Hu, H. Li // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114, №. 14. – P. 4862-4869.

303. Reactions of the Phthalimide N-Oxyl Radical (PINO) with Activated Phenols: The Contribution of π -Stacking Interactions to Hydrogen Atom Transfer Rates / C. D'Alfonso, M. Bietti, G.A. DiLabio, O. Lanzalunga, M. Salamone // The Journal of Organic Chemistry. – 2013. – Vol.78, №3. – P. 1026–1037.

304. Wei S. B. Oxidation of 4-nitro-*o*-xylene with nitric acid using *N*-hydroxyphthalimide under phase transfer conditions / S. B. Wei, B. Tang, X.H. Peng // *Chemical Papers*. – 2015. – Vol. 69, №4. – P. 580–585.

305. Ivleva E. A., Platonov I. A., Klimochkin Y. N. Improved approach towards synthesis of adamantane-1, 3, 5-triol // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2015. – Vol. 85. – №. 8. – P. 1830–1833.

306. NHPI and ferric nitrate: a mild and selective system for aerobic oxidation of benzylic methylenes / C. Miao, H. Zhao, Q. Zhao, C. Xia, W. Sun, // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. - Vol. 6, №. 5. – P. 1378–1383.

307. NHPI and palladium cocatalyzed aerobic oxidative acylation of arenes through a radical process / Y. F. Liang, X. Wang, C. Tang, T. Shen, J. Liu, N. Jiao // *Chemical Communications*. – 2016.- Vol.52 – P. 1416–1419.

308. Formation of an Endoperoxide upon Chromium-Catalyzed Allylic Oxidation of a Triterpene by Oxygen // A. Chung, M. R. Miner, K. J. Richert, C. J. Rieder, K. A. Woerpel // *The Journal of organic chemistry*. – 2014. – Vol.80, №1. – P. 266–273.

309. Chiral *N*-Hydroxybenzamides as Potential Catalysts for Aerobic Asymmetric Oxidations / M. Capraro, P. Franchi, O. Lanzalunga, A. Lapi, M. Lucarini // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2014. – Vol.79, №14. – P. 6435-6443.

310. Selective aerobic oxidation of alcohols by a mesoporous graphitic carbon nitride/*N*-hydroxyphthalimide system under visible-light illumination at room temperature / P. Zhang, J. Deng, J. Mao, H. Li, Y. Wang // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol.36, №9. – P. 1580–1586.

311. Bag R. Copper (II)-catalyzed direct dioxygenation of alkenes with air and *N*-hydroxyphthalimide: synthesis of β -keto-*N*-alkoxyphthalimides / R. Bag, D. Sar, T. Punniyamurthy // *Organic letters*. – 2015. – Vol. 17, №8. – P. 2010–2013.

312. Metal-free allylic/benzylic oxidation strategies with molecular oxygen: Recent advances and future prospects / K. Chen, P. Zhang, Y. Wang, H. Li // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol.16. – P. 2344–2374.

313. Efficient metal-free oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen utilizing the synergistic combination of NHPI analogues / Q. Zhao, K. Chen, W. Zhang, J. Yao, H. Li // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol.402. – P. 79–82.

314. Gunasekaran N. Aerobic Oxidation Catalysis with Air or Molecular Oxygen and Ionic Liquids / N. Gunasekaran // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2015. – Vol. 357, №9. – P. 1990–2010.

315. Lipiec W. The influence of rotational motion of Fe and Fe/Cu nanowires on their activity when applied as co-catalysts in aerobic oxidation of acrolein catalyzed by N-hydroxyphthalimide / W. Lipiec, J. M. Sobczak, A.M. Trzeciak. - *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 506. – P. 8–13.

316. Manganese nanocatalyst and N-hydroxyphthalimide as an efficient catalytic system for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes under aerobic condition / D. Habibi, A. R. Faraji, M. Arshadi, H. Veisi, A. Gil // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol.382. – P. 41–54.

317. Zahed B. A comparative study of silver-graphene oxide nanocomposites as a recyclable catalyst for the aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support effect / B. Zahed, H. Hosseini-Monfared // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 328. – P. 536–547.

318. Peng Y. Metal-Organic Frameworks Containing N-hydroxyphthalimide as Efficient Heterogeneous Catalysts for Allylic Oxidation // Y. Peng, L. Guiyin, T. Ruiren // *Oxidation Current Organocatalysis*. – 2014. - Vol.1, №2. – P. 79–86.

319. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions / M.E. Ali, M. M. Rahman, S. M. Sarkar, S. B. A. Hamid // *Journal of Nanomaterials*. – 2014. – Vol. 2014. – P. 209–233.

320. Metal-Organic Frameworks as Selective or Chiral Oxidation Catalysts // K. Leus, Y.Y. Liu, P. Van Der Voort // *Catalysis Reviews*. – 2014. – Vol.56. – №1. – P. 1-56.

321. Structure–reactivity landscape of *N*-hydroxyphthalimides with ionic-pair substituents as organocatalysts in aerobic oxidation / K. Chen, J. Yao, Z. Chen, H. Li // *Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 331. – P. 76–85.

322. Well-Known Mediators of Selective Oxidation with Unknown Electronic Structure: Metal-Free Generation and EPR Study of Imide-*N*-Oxyl Radicals / I. Krylov, M. Kompanets, K. Novikova, I. Opeida, O. Kushch, B. Shelimov, G. Nikishin, D. Levitsky, A. Terent'ev / *The Journal of Physical Chemistry Part A*. – 2015. – Vol. 16. – P. 68–73.

323. Theoretical design of multi-nitroxyl organocatalysts with enhanced reactivity for aerobic oxidation / K. Chen, L. Jia,; C. Wang, J. Yao, Z. Chen, H. Li // *ChemPhysChem*. – 2014. – Vol. 15. – P. 1673–1680.

324. Highly efficient aerobic oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethyl furfural to produce 2, 5-diformylfuran in the presence of copper salts / X. Tong, Y. Sun, X. Bai, Y. Li / *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4, №83. – P. 44307–44311.

325. Horn, E. J. *N*-Hydroxyphthalimide-Catalyzed Electrochemical Allylic Oxidation / E. J. Horn, B. R. Rosen, Y. Chen, J. Tang, K. Chen, M. D. Eastgate, P. S. Baran / *Organo- and Biocatalysis*. – 2016. Vol. 12, №8. – P. 77–81.

326. Zhao Q. *N*-Hydroxyphthalimide catalyzed allylic oxidation of steroids with *t*-butyl hydroperoxide / Q. Zhao, C. Qian, X.Z. Chen // *Steroids*. – 2015. – Vol. 94. – P. 1–6.

327. *N*-Hydroxyphthalimide catalysts as bioactive pro-oxidants / L. Melone, P. Tarsini, G. Candiani, C. Punta // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, №26. – P. 21749-21755.

328. Aerobic oxidation of alkylaromatics using a lipophilic *N*-hydroxyphthalimide: overcoming the industrial limit of catalyst solubility / M. Petroselli, P. Franchi, M. Lucarini, C. Punta, L. Melone // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol. 7. – P. 2695–2703.

329. Catalytic properties of *N*-hydroxyphthalimide immobilized on a novel porous organic polymer in the oxidation of toluene by molecular oxygen / M. Jian,

C. Jianlan, L. Dongmei, X. Meina // RSC Advances. – 2016. – Vol.6. – P. 68170-68177.

330. Gao B. Synchronously synthesizing and immobilizing *N*-hydroxyphthalimide on polymer microspheres and catalytic performance of solid catalyst in oxidation of ethylbenzene by molecular oxygen / B. Gao, S. Meng, X. Yang // Organic Process Research & Development. – 2015. – Vol. 19, №10. – P. 1374–1382.

331. Huang J. Catalytic performance of *N*-hydroxyphthalimide-immobilized cross-linked polystyrene microspheres in oxidation of toluene and cyclohexanol / J. Huang, X. Yang, B. Gao // The Chinese Journal of Process Engineering. – 2014. – Vol.14, 4. – 683–688.

332. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, З. Форд – Москва: Изд-во МГУ, 1969. – 439 с.

333. Armarego W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals / W.L.F. Armarego, C. L. L. Chai – New York: Elsevier, 2003. – 609 p.

334. Антоновский В.Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В.Л. Антоновский, М.М. Бузланова. - М.: Химия, 1978. – 309 с.

335. Кнунянц И. Л. Химический энциклопедический словарь / И.Л. Кнунянц. – Москва: Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с.

336. Gerhartz W. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / W. Gerhartz. – New York: Wiley, 1985.

337. Беккер Г. Органикум / Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке, и др. – Москва: Мир, 1979. – 441 с.

338. Charles R. G. Comparative Heat Stabilities of Some Metal Acetylacetonate Chelates / R. G. Charles, M. A. Pawlikowski // The Journal of Physical Chemistry. – 1958. – Vol. 62. – P. 440 – 444.

339. Nechab, M. New aerobic oxidation of benzylic compounds: efficient catalysis by *N*-hydroxy-3,4,5,6-tetraphenylphthalimide (NHTPPI) / CuCl under mild conditions and low catalyst loading / M. Nechab, C. Einhorn, J. Einhorn // Chemical Communications. – 2004. – P. 1500–1501.

340. Substituted N-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts / K.V. Novikova, M. O. Kompanets, O. V. Kushch S. P. Kobzev, M. M. Khliestov, I. O. Opeida. // *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*. – 2011. – Vol. 103. – P. 31–0.

341. Einhorn C. Mild and convenient one pot synthesis of N-hydroxyimides from N-unsubstituted imides / C. Einhorn, J. Einhorn, C. Marcadal-Abadi // *Synthetic Communications*. – 2001. – Vol. 31, №5. – P. 741–748.

342. Microwave –assisted synthesis of N-hydroxyphthalimide derivatives / K. Sugamoto, Y. Matsushita, Y. Kameda, M. Suzuki, T. Matsu // *Synthetic Communications*. – 2005. – Vol. 35. – P. 67–70.

343. Меркушев Е. Б. Йодистые органические соединения и синтезы на их основе. Учебное пособие / Е. Б. Меркушев, М. С. Шварцберг. – Томск: Пединститут, 1978. – 44 с.

344. Кенигсберг Т. П. Роль комплексообразования в окислительных превращениях метилбензолов и уксусной кислоты в условиях металлбромидного катализа / Т. П. Кенигсберг, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Арико, Н. И. Мицкевич // *Кинетика и катализ*. – 1990. – Т.31 – С. 1135–1139.

345. Булгакова Г. М. Доказательство образования промежуточных комплексов в системе гидроперекись – катализатор методом я.м.р / Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибида, К. И. Замараев, З. К. Майзус // *Физическая химия*. – 1971. – Т. 199. – С. 376– 79.

346. Степанов А. Г. Сольватация транс-ацетилацетоната хрома (III) ароматическими молекулами / А. Г. Степанов, В. М. Некипелов, К. И. Замараев // *Химическая физика*. – 1985. – Т. 4. – С. 30–36.

347. Некипелов В. М. Внешнесферная координация органических молекул электронейтральными металлокомплексами / В. М. Некипелов, К. И. Замараев // *Журнал структурной химии*. – 1983. – Т. 24. – С. 133–157.

348. Gil V. M. S. On the Use of the Method of Continuous Variations / V. M. S. Gil, N. C. Oliveira // *Journal of Chemical Education*. – 1990. Vol. 67. – P. 473-478.

-
349. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надальп. – Москва: Мир, 1989. – 412 с.
350. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, T. L. Windus, // *Journal of computational chemistry*. – 1993. – Vol. 14, №11. – P. 1347–1363.
351. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *The Journal of chemical physics*. – 1993. – Vol. 98, №7. – P. 5648–5652.
352. G. da Silva. Bond dissociation energy of the phenol O H bond from ab initio calculations / G. da Silva, C. C. Chen, J. W. Bozzelli // *Chemical physics letters*. – 2006. – Vol. 424, №1. – P. 42–45.
353. Substituent effects on O-H and S-H bond dissociation enthalpies of disubstituted phenols and thiophenols / D.J.V.A .dos Santos, A.S. Newton, R. Bernardino, R.C. Guedes / *International Journal of Quantum Chemistry* – 2008. – Vol.108. – P.754–761.
354. Grubbs R. B. Nitroxide-mediated radical polymerization: limitations and versatility / R. B. Grubbs // *Polymer Reviews*. – 2011. - Vol. 51, №2. – P. 104–137.
355. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука. –1966. – 300 с.
356. Kopping, J. T. Telechelic aminoxy polystyrene synthesized by ATRP and ATR coupling / J. T. Kopping, Z. P. Tolstyka, H. D. Maynard // *Macromolecules*. 2007. – Vol.40, №24. – P. 8593–8599.
357. Cu-Facilitated C–O bond formation using *N*-hydroxyphthalimide: efficient and selective functionalization of benzyl and allylic C– H bonds / J. M. Lee, E. J. Park, S. H. Cho, S. Chang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, №25. – P. 7824–7825.
358. Opeida I. Electronic structure of ring and chain substituted styrenes and their reactivities in the reaction with peroxy radicals / I. Opeida, W. Y. Suprun // *Journal of Chemical Society. Perkin Transactions 2*. – 2000. – №6. - С. 1273–1279.

359. NIOSH Pocket Guidebook to Chemical Hazards / Ed. M. E. Barsan. – New York: Government Printing Office, 2005. – 428 с.

360. Ingold C. K. Principles of an electronic theory of organic reactions / C.K. Ingold // Chemical Reviews. – 1934. – Vol.15. – P.225–274.

361. Воловик С.В. О связи между полярностью и реакционной способностью радикалов / С. В. Воловик, Г. Г. Дядюша, В. И. Станиец // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1980. – Т.16, №2. – С.240–242.

362. Воловик С.В. Нуклео- и электро-фильность радикалов в реакциях с алкенами / С. В. Воловик, Г. Г. Дядюша, В. И. Станиец // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1980. – Т.16, №1. – С.107–113.

363. Reactivity of the HIV-1 nucleocapsid protein p7 zinc finger domains from the perspective of density-functional theory / A.T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, D. G. Covell // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1998. – Vol.95, №20. – P. 11578–11583.

364. Electronegativity: The density functional viewpoint / R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke // Journal Chemistry Physical. – 1978. – Vol.68. – P.3801–3806.

365. Parr R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity / R. G. Parr, R. G. Pearson // Journal of the American Chemical Society. – 1983. – Vol.105. – P. 7512–7516.

366. Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press: New York, 1989.

367. Parr G.R. Electrophilicity index / G. R. Parr, L. Szentpaly, S. Liu // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121. – P. 1922–1924.

368. Electrophilicity and nucleophilicity index for radicals / F. Vieschouwer, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, P. Geerlings, F. De Proft // Organic Letters. - 2007. – Vol. 9, №14. – P. 2721–2724.

369. Smith L. M. Effect of temperature and solvent on polymer tacticity in the free-radical polymerization of styrene and methyl methacrylate / L. M. Smith,

M. L. Coote // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2013. – Vol. 51, №16. – P. 3351–3358.

370. Endo K. Polymerization of Alkyl Methacrylates with V (acac) J-AIEtJ Catalyst / K. Endo, A. Inukai, T. Otsu // Memoirs of the Faculty of Engineering, Osaka City University – 1997. – Vol. 38. – P. 23–25.

371. Fordham J. W. L. Stereoregulated polymerization in the free propagating species. I. Theory / J. W. L. Fordham // Journal of Polymer Science. – 1959. – Vol. 39, №135. – P. 321–334.

372. Ziaee F. Effect of temperature on polystyrene tacticity through para aromatic carbon splitting in ^{13}C NMR spectroscopy / F. Ziaee, H. Salehi Mobarakeh // Iran Polym J. – 2011. – Vol. 20. – P. 213–221.

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

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

375. Lutz J. F. Controlled/living radical polymerization of methacrylic monomers in the presence of Lewis acids: influence on tacticity / J. F. Lutz, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski // Macromolecular rapid communications. – 2004. – Vol. 25, №3. – P. 486–492.

376. Controlling the tacticity in the polymerization of *N*-isopropylacrylamide. A computational study / T. F. Özaltın, İ. Değirmenci, V. Aviyente, C. Atılgan, B. De Sterck, V. Van Speybroeck, M. Waroquier // Polymer. - 2011. – Vol.52, №24. – P. 5503–5512.

377. Khan E. H. *N*-Hydroxyphthalimide-Mediated Oxidation of Styrene by Molecular Oxygen / E. H. Khan, S. Pal, P. De // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2013. – Vol. 214, №19. – P. 2181–2188.

378. Bamford C. H. The Oxidative Polymerization of Methyl Methacrylate / C. H. Bamford, P. R. Morris // Die Makromolekulare Chemie. – 1965. – Vol. 87. – P. 73-89.

379. Mukundan T. Structure and Pyrolysis of Poly(methyl methacrylate peroxide). A Thermochemical Approach / T. Mukundan, K. Kishore // Macromolecules. – 1986. – Vol. 20. – P. 2382–2385.

380. End-group analysis of vinyl polyperoxides by MALDI-TOF-MS, FT-IR technique and thermochemical calculations / A. K. Nanda, K. Ganrsh, K. Kishore, M. Surinarayanan // Polymer. – 2000. – Vol.41. – P. 9063–9072.

381. Ganesh K. Determination of end groups in poly(methyl methacrylate peroxide) by fast atom bombardment mass spectrometry and IR spectroscopy / K. Ganesh, S. Paramasivam, K. Kishore // Polymer. Bulletin. 1996. – Vol. 37, №6. – P. 785–790.

382. Mukundan T. Structure and Pyrolysis of Poly(methyl methacrylate peroxide): A Thermochemical Approach / T. Mukundan, K. Kishore // Macromolecules. – 1986. – Vol. 20. – P. 2382–2385.

383. Subramanian K. Formation, degradation, and applications of polyperoxides / Subramanian K. // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2003. – Vol. 43, №3. – P. 323–383.

384. Thermolysis of tert-Butyl Phenylperacetates: Delicate Control of the Rates through Contributions from Translational and Rotational Entropy / S. S. Kim, I. S. Baek, A. Tuchkin, K. M. Go // The Journal of organic chemistry. – 2001. – Vol. 66, №11. – P. 4006–4011.

385. О механизме термолиза ацилоксидиалкильных пероксидов / О.В. Куш, И. А. Опейда, Н. А. Туровский, В.А. Навроцкий // Журнал физической химии. – 2005. – Т.79, №8. – С. 1–5.

386. Kishore K. Formation and Degradation of Polymeric Peroxides / K. Kishore, V. Gayathri, K. Ravindran // Journal of Macromolecular Science and Chemistry, A. – 1981. - Vol. 16, №8. – P. 1359–1383.

387. Howard J. A. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XXII. The autoxidation of some vinyl compounds / J. A. Howard // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1972. – Vol.50. – P.2298–2304.

388. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 1. Propagation rate coefficient for styrene / M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F. D. Kuchta, B. G. Manders, J. Schweer // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1995. – Vol.196, №10. – P. 3267–3280.

389. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2.. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate / S. Beuermann, M. Buback, T. P Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, A. M. van Herk. – *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – Vol.198, №5. – P. 1545–1560.

390. 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.

391. 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. Kusch, Ju. E. Litvinov // *Oxidation Communications* – 2010. – Vol.33, № 1. – P. 45– 53.

392. Aleksandrov A. L. The Specificity of Liquid-Phase Oxidation of Aliphatic, Alkylaromatic, and *N*-Alkylamides by Molecular Oxygen / A. L. Aleksandrov // *Kinetika i Kataliz* (in Russian). – 1987. – P. 536–549.

393. Chateaufneuf J. Absolute rate constants for the reactions of some carbon-centered radicals with 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinoxyl // J. Chateaufneuf, J. Luszyk, K.U. Ingold // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1988. – Vol. 53, №8. – P. 1629–1632.

394. Bowry V. Calibration of very fast alkyl radical 'clock' rearrangements using nitroxides / V. Bowry, J. Luszyk, K. U. Ingold // *Pure and Applied Chemistry*. – 1990. – Vol. 62. – P. 213–216.

395. Beckwith A.L.J. Kinetics of the coupling reactions of the nitroxyl radical 1,1,3,3-tetramethylisindoline-2-oxyl with carbon-centered radicals / A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, G. Moad // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1988. – Vol. 53. – P. 1632–1641.

396. Rate constants for termination and TEMPO trapping of some resonance stabilized hydroaromatic radicals in the liquid phase / I. W. C. E. Arends, P. Mulder, K. B. Clark, D. D. M. Wayner // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99, №20. – P. 8182–8189.

397. Recupero F. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide / F. Recupero, C. Punta // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, №9. – P. 3799–3842.

398. 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.

399. Yu-Ran Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* / Yu-Ran Luo. – New York: CRC Press, 2007. – 1688 p.

400. Реакционная способность аценафтена и его дейтероаналога в реакции с кумилпероксирадикалом / С. А. Герасимова, А. Г. Матвиенко, Й. А. Опейда // *Журнал органической химии*. – 1998. – Т. 34, № 1. – С. 148.

401. Смирнова Н. А. *Методы статистической термодинамики в физической химии: Учеб. Пособие для вузов* / Н. А. Смирнова. – Москва: Высш. школа, 1982. – 455 с.

402. Kinetic Study of the Reaction of the Phthalimide-*N*-oxyl Radical with Amides: Structural and Medium Effects on the Hydrogen Atom Transfer Reactivity and Selectivity / M. Bietta, V. Forcina, O. Lanzalunga, A. Lapi, T. Martin, M. Mazzonna, M. Salamone // *Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 81, №23. – P. 11924–11931.

403. 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.

404. Опейда И. А. Относительная активность α -С-Н-связи алкилбензолов в реакции с радикалом 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-*N*-оксида / И.А. Опейда, А. Г. Матвиенко, О. З. Островская // Журн. орг. химии. - 1994. - Т. 30, № 4. – С. 638.

405. Опейда И. А. Реакционная способность α -С-Н-связей полиметилбензолов в реакции с 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-*N*-оксидом / И. А. Опейда, А. Г. Матвиенко, О. З. Островская // Кинетика и катализ. - 1995. - Т. 36, № 3. – С. 480.

406. Alfassi Z. Peroxyl Radicals: The Chemistry of Free Radicals / Z. Alfassi. – Chichester: Wiley & Sons, 1997. – 546 p.

407 Howard J.A. Radical-molecule reactions: Absolute rate constants / J.A. Howard, J. Scaiano / Landolt Bornstein Numerical Data and Functional Reactions in Science and Technology – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – Vol. 13d. – 1984. – 364 p.

408 Денисов, Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций / Е.Т. Денисов // М.: Наука, 1978. – 712 с.

409. Chenier J. H. B. Absolute rate constants for hydrocarbon oxidation. Rate constants for hydrogen atom abstraction from alkanes by tert-butylperoxy radical / J. H. B. Chenier, S. B. Tong, J. A. Howard // Canadian Journal of Chemistry. – 1978. – Vol. 56, № 11. – P. 3047–3053.

410. Денисов Е. Т. Анализ кинетических данных реакции пероксильных радикалов с фенолами в рамках параболической модели / Е.Т. Денисов, Т. И. Дроздова // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 176–183.

411. Bredow T., Jug K. Theory and range of modern semiempirical molecular orbital methods // Theoretical Chemistry Accounts. – 2005. – Vol. 113, №1. – P. 1–14.

412. Sattelmeyer K.W. Comparison of SCC-DFTB and NDDO based semiempirical molecular orbital methods for organic molecules / K.W. Sattelmeyer,

J. Tirado-Rives, W.L. Jorgensen // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – Vol. 110. – P. 13551–13559.

413. Reactions of the Phthalimide N-Oxyl Radical (PINO) with Activated Phenols: The Contribution of π -Stacking Interactions to Hydrogen Atom Transfer Rates Claudio / D'Alfonso, M. Bietti, G.A. DiLabio, O. Lanzalunga, and M. Salamone // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 78, №3. – P.1026–1037.

414. Formation of an Atomically Abrupt Interface between a Polycyclic Aromatic Molecule and the Silicon (001) Surface via Direct Si-C Linkage / M.P. Schwartz, R.J. Halter, R.J. McMahan, and R.J. Hamers. – *Journal of Physical Chemistry. B*. – 2003. – Vol.107. – P. 224–228.

415. 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.

416. Меландер Л. Скорости реакций изотопных молекул / Л. Меландер, У. Сондерс – М.: Мир, 1983. – 344 с.

417. Kwart H. Temperature dependence of the primary kinetic hydrogen isotope effect as a mechanistic criterion / H. Kwart // *Accounts of Chemical Research*. – 1982. – Vol. 15. – P. 401–408.

418. Kim Y.H. The experimental manifestations of corner-cutting tunneling / Y.H. Kim, M.M. Kreevoy // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol.114. – P. 7116–7123.

419. Дженкс В. Катализ в химии и энзимологии / В. Дженкс. – М.: Мир, 1969. – 467 с.

420. Malatesta V. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 37. The reaction of bis (trifluoromethyl) nitroxide with toluene. Evidence for quantum-mechanical tunneling in an intermolecular hydrogen-atom abstraction / V. Malatesta, K.U Ingold // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – Vol. 103, №11. – P. 3094–3098.

421. Nitroxyl radical plus hydroxylamine pseudo self-exchange reactions: Tunneling in hydrogen atom transfer / A. Wu, E.A. Mader, A. Datta, D.A. Hrovat, W.T. Borden, J.M. Mayer / *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol.131, №33. – P. 11985–11997.

422. Competition H (D) Kinetic Isotope Effects in the Autoxidation of Hydrocarbons / H. Muchalski, A.J. Levonyak, L. Xu, K.U. Ingold, N.A. Porter / *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 137, №1. – P. 94-97.

423. 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.

424. 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.

425. Ethylbenzene oxidation to its hydroperoxide in the presence of *N*-hydroxyimides and minute amounts of sodium hydroxide / P.P. Toribio, A. Gimeno-Gargallo, M.C. Capel-Sanchez, M.P. de Frutos // *Applied Catalysis A, General*. - 2009. – Vol.363, №1-2. – P. 32–39.

426. Bauer L. The chemistry of *N*-hydroxyphthalimide / L. Bauer, S.V. Miarka // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – Vol. 79, №8. – P. 1983–1985.

427. Nitroxide Radicals as Hydrogen Bonding Acceptors. An Infrared and EPR Study / P. Franchi, M. Lucarini, P. Pedrielli, G. F. Pedulli // *ChemPhysChem*. – 2002. – Vol. 3. – P. 789–793.

428. Marcus Y. The Effectivity of Solvents as Electron Pair Donors / Y. Marcus // *Journal of Solution Chemistry*. – 1984. Vol. 13. – P. 599–624.

429. Fawcett W. R. Acidity and Basicity Scales for Polar Solvents / W. R. Fawcett // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. Vol. 97. – P. 9540–9546.

430. Москва В. В. Растворители в органической химии // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – №. 4. – С. 50.

431. Bakac A. Oxygen activation with transition-metal complexes in aqueous solution / A. Bakac // *Inorganic chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – №8. – P. 3584–3593.

432. Capdevielle P. Oxydation selective en para des phenols par un complexe cuivrique oxidant / P. Capdevielle, M. Maumy // *Tetrahedron letters*. – 1983. – Vol. 24, №50. – P. 5611–5614.

433. Punniyamurthy T. Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds / T. Punniyamurthy, R. Laxmidhar // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2008. – Vol. 252. – P. 134–154.

434. Syntheses, characterization, and reactivity of copper complexes with tridentate N-donor ligands / J. Astner, M. Weitzer, S. P. Foxon, S. Schindler, F.W. Heinemann, J. Mukherjee, R. Gupta, V. Mahadevan // *Inorganica Chimica Acta Reviews*. – 2008. – Vol. 361. – P. 279–292.

435. Martell A.E. Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals / Springer-Verlag New York Inc. – 2011. – 342 p.

436. Müller J. Synthetic and mechanistic investigations of dioxygen activation on cobalt-Complexes (Doctoral dissertation, Universitätsbibliothek Giessen). – 2011. – 114 p.

437. Sheldon R. A. Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds in the Liquid Phase / Sheldon R. A., J. K. Kochi // *Oxidation and Combustion Reviews*. – 1972, Vol. 5. – P. 135–242.

438. Bauer L. The Chemistry of hydroxamic acids and *N*-hydroxyimides / L. Bauer; O. Exner // *Journal of the American Chemical Society* – 1974. – Vol. 13. – P. 376–384.

439. Агравал И. К. Изучение гидроксамовых кислот и их металлокомплексов / И. К. Агравал. // *Успехи химии* – 1979. – Т.48. – С. 1773-1803.

440. Partenheimer W. The effect of zirconium in metal/bromide catalysts during the autoxidation of p-xylene: Part I. Activation and changes in benzaldehyde intermediate formation / W. Partenheimer // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – Vol. 206. – P. 105–119.

441. Hendriks C. F. The Structure of Cobalt(II) Acetate and Cobalt(III) Acetate in Acetic Acid Solution / C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1979. – Vol. 18. – P. 43–46.

442. Китайгородский А. Н. Делокализация спиновой плотности в парамагнитных комплексах металлов с органическими внешнесферными лигандами / А. Н. Китайгородский, А. В. Кессених // *Журнал физической химии*. – 1985. Т. LIX. – С. 2657–2668.

443. Морозов Н. А. К вопросу о структуре и механизме кобальтацетатбромидного катализатора / Н. А. Морозов, Г. Я. Полмане, В. Э. Кампар // *Известия академии наук Латвийской ССР серия химическая*. – 1977. – №4. – С. 476–479.

444. Роль комплексообразования в окислительных превращениях метилбензолов и уксусной кислоты в условиях металлбромидного катализа / Т. П. Кенигсберг, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Арико, Н. И. Мицкевич // *Кинетика и катализ*. – 1990. Т.31 – С. 1135–1139.

445. Newton J. E. Generalized Molecular Orbital Calculations on Transition-Metal Dioxygen Complexes. Models for Iron and Cobalt Porphyrins / J. E. Newton // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – Vol.23, №26. – P.4627–4632.

446. Dedieu A. Binding of Dioxygen to Metal Complexes. The Oxygen Adduct of Co(acacen) / A. Dedieu, M.-M. Rohmer, A. Veillard // *Journal of the American Chemical Society*. – 1976. – Vol.98, №19. – P. 5789–5800.

447. Riley D. Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation / D. Riley, M. Stern, J. Ebner. – New York: Plenum Press, 1993. – 314 p.

448. Eaton D. R. Oxidation of cobalt(II) amine complexes to mononuclear cobalt(III) complexes by dioxygen / D. R. Eaton, A. O'Reilly // *Inorganic Chemistry*. – 1987. – Vol. 26. – P. 4185 – 4188.

449. Valentine J. S. Dioxygen ligand in mononuclear group VIII transition metal complexes / J. S. Valentine // *Chemical Reviews*. – 1973. – Vol. 73, №. 3. – P. 235-245.

450. ESR study of cobalt-oxygen complexes / C. Busetto, C. Neri, N. Palladino, E. Perrotti // *Inorganica Chimica Acta*. – 1971. – Vol.5. – P. 129–132.

451. Thermodynamics of Ligand and Oxygen Binding to Cobalt Protoporphyrin IX Dimethyl Ester in Toluene Solution / D. V. Stynes, H. C. Stynes, B. R. James, J. A. Ibers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol.95, №6. – P. 1796–1801.

452. Drago R. S. Spin-Pairing Model of Dioxygen Binding and Its Application to Various Transition-Metal Systems as well as Hemoglobin Cooperativity / R. S. Drago, B. B. Corden // *Accounts of Chemical Research*. – 1980. – Vol.13, №10. – P. 353–360.

453. Drago R. S. Free radicals reactions of transition metal system / R. S. Drago // *Coordination Chemistry Reviews*. - 1980. - Vol.32, №1. – P. 97–110.

454. Bakac A. Oxygen activation with transition-metal complexes in aqueous solution / A. Bakac // *Inorganic chemistry*. – 2010. – Vol. 49, №. 8. – P. 3584–3593.

455. Henrici-Olivé G. Activation of molecular oxygen / G. Henrici-Olivé, S. Olive // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1974. – Vol.13, №1. – P. 29–38.

456. Boisvert L. Reactions of late transition metal complexes with molecular oxygen / L. Boisvert, K. I. Goldberg // *Accounts of chemical research*. – 2012. – Vol. 45, №. 6. – P. 899–910.

457. Richardson W. H. Metal Ion Decomposition of Hydroperoxides. II. Kinetics and Mechanism of Cobalt Salt Catalyzed Decomposition of t-Butyl Hydroperoxide / W. H. Richardson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 87. – P. 1096–1102.

458. Мосолова Л.А. Влияние добавок солей натрия на эффективность катализирующего действия комплексов Ni(II) в процессах окисления / Л. А. Мосолова, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус // *Известия АН СССР сер. хим.* – 1978. – №8. – С. 1760–1765.

459. Овчинников В. И. Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира / В. И. Овчинников, В. Ф. Назимок, Т. А. Смирнова. – Москва: Химия, 1982. – 232 с.

460. Кучер Р.В. Структура и свойства перекисных радикалов / Р. В. Кучер, И. А. Опейда, А. Ф. Дмитрук. // Физика молекул. – 1977. – №4. – С. 47–57.

461. Жидкофазное окисление *n*-толуилового альдегида молекулярным кислородом в среде уксусной кислоты / С.Г. Голубев, В.Н. Александров, В. В. Хомин, В. Ф. Назимюк. // Нефтехимия – 1975. – Т.15. – С. 593–595.

462. Активность и устойчивость кобальтбромидного и кобальтмарганецбромидного катализаторов к действию воды при окислении *n*-ксилола / В.Ф. Назимок, В.Н. Кулаков, В.Д. Манзуров, Г.С. Голубев // Химическая промышленность – 1979. – №.9. – С. 35–37.

463. Aerobic oxidation of alcohols using a novel combination of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) and CuBr / G. Yang, L. Wang, J. Li, Y. Zhang, X. Dong, Y. Lv, S. Gao / Research on Chemical Intermediates. – 2012. – Vol. 38, №3-5. – P. 775–783.

464. Correlation analysis of the substituent electronic effects on the allylic H-abstraction in cyclohexene by phthalimide-N-oxyl radicals: A DFT study / Y. Sun, W. Zhang, X. Hu, H. Li / The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol.114, №14. – P. 4862–4869.

465. Sheldon R. A. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals / Sheldon R. A., Arends I. W. C. E. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 251, №1. – P. 200–214.

466. Aerobic oxidation with *N*-hydroxyphthalimide catalysts in ionic liquid / J.R. Wang, L. Liu, Y.F. Wang, Y. Zhang, W. Deng, Q.X. Guo / Tetrahedron letters. – 2005. – Vol.46, №27. – P. 4647–4651.

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

468. *N*-hydroxyphthalimide / Cobalt (II) catalyzed low temperature benzylic oxidation using molecular oxygen / B. B. Wentzel, M. P. J. Donners, P. L. Alsters, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte // *Tetrahedron*. – 2000. – Vol.56. – P.7797–7803.

469. Cardevielle P. Oxidation selective en para des phenols par un complexe cuivrique oxydant / P. Cardevielle, M. Maumy // *Tetrahedron letters*. – 1983. - Vol.24, №50. – P. 5611–5614.

470. Orlinska B. Copper(II) chloride/tetrabutylammonium bromide as a catalytic system for the oxidation of 2-isopropyl-naphthalene with oxygen / B. Orlinska, J. Zawadiak, D. Gilner // *Applied Catalysis A: General*. — 2005. — Vol. 287. — P. 68–74.

471. Punniyamurthy T. Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds / T. Punniyamurthy, L. Rou // *Chemical Society Reviews*. — 2008. — Vol. 252, №1–2. — P. 134–154.

472. Матиенко Л.И. Селективное каталитическое окисление углеводородов. Новые перспективы / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, Г. Е. Заиков // *Успехи химии*. — 2009. — Т. 78, № 3. — С. 227–247.

473. Sheldon R.A. Metal catalyzed oxidations of organic compounds / R. A. Sheldon, J. K. Kochi // *Academic Press: New York*, 1981. – P. 18–25, 38–41.

474. Туровський М.А. Каталітичний розпад гідропероксиду ізопропілбензолу в присутності 1,10-фенантролінатів Cu(II) / М. А. Туровський, О. В. Ракша, Ю. В. Берестнева, О. Б. Єресько // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. – 2013. – вип. 2 (21). - С. 50–56.

475. Nechab M. New aerobic oxidation of benzylic compounds: efficient catalysis by *N*-hydroxy-3,4,5,6-tetraphenylphthalimide (NHTPPI)/CuCl under mild conditions and low catalyst loading / M. Nechab, C. Einhorn, J. Einhorn. // *Chemical Communications* – 2004. – P. 1500–1501.

476. Avila D.V. Dramatic Solvent Effects on the Absolute Rate Constants for Abstraction of the Hydroxylic Hydrogen Atom from *tert*-Butyl Hydroperoxide and Phenol by the Cumyloxy Radical. The Role of Hydrogen Bonding. / D. V. Avila,

K. U. Ingold, J. Lusztuk // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117. – P. 2929–2930.

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