

At the first ozonation stage dibenzofuran flows ozone attack at the double bonds of a carbocycle with absorption of about 2 moles of ozone per mole of substrate and form diozonida which subsequently transformed in two directions to form a peroxide decomposition products and furantetracarboxylic acid.

The kinetic features of the reactions ozonolytic hetarenes found the rate constants, the experimental stochiometric coefficients for ozone. Found that ozone is consumed by non-chain mechanism. Termination of feeding ozone into the reaction mixture stops the oxidation. The kinetics of the reactions of ozone in spending with the above subject hetarenes bimolecular law and is first order in each of the reactants. The effective rate constant decreases in the order furan > cumarone > dibenzofuran.

Keywords: *ozone; acetic acid, coumarone, dibenzofurane, oxidation, peroxide, salicylic aldehyde.*

Андрєв Павло Юрійович – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля; м. Рубіжне, Україна, тел. (06453) 7-11-70, E-mail: panyaa@rambler.ru

Потапенко Едуард Володимирович – канд. хім. наук, доцент, директор Інституту хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля; м. Рубіжне, Україна, тел. (06453) 5-01-56

Погорєлова Ірина Петрівна – канд. техн. наук; доцент кафедри загальнохімічних дисциплін; Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля; м. Рубіжне, Україна, тел. (06453)5-04-85

УДК 542.9437+544.431.15

Ю.Е. Литвинов; О.В. Куц, канд. хім. наук, ст.науч.сотр.; **М.А. Компанец**, канд. хім.наук; **А.А. Новохатько** (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

РЕАКЦИИ ФТАЛИМИД-N-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С ПРОИЗВОДНЫМИ ФУРАНА

Измерены константы скорости реакций отрыва атома водорода фталимид-N-оксильным радикалом от C-H связей гидроксиметильной и альдегидной групп фурановых соединений – 2,5-дифурфурилового спирта, 5-гидроксиметилфурфурола и 2,5-диформилфурана. Показано, что в условиях каталитического радикального окисления гидроксиметильная группа в фурановом кольце является значительно более реакционноспособной по сравнению с альдегидной.

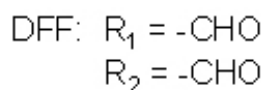
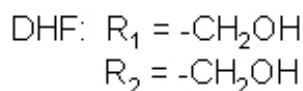
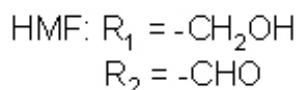
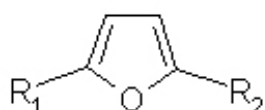
Ключевые слова: *окисление, N-гидроксифталимид, фталимид-N-оксильный радикал, фурановые производные.*

Введение

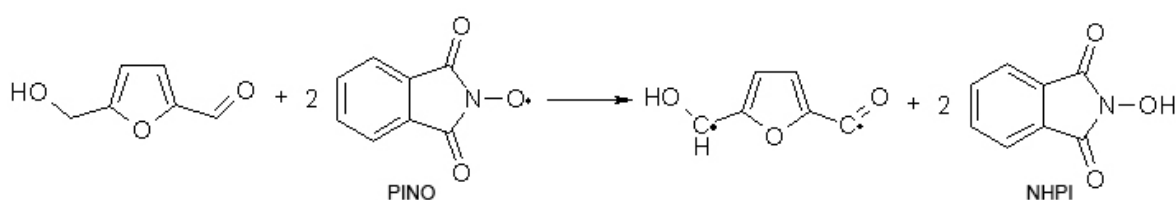
В последние годы соединения фуранового ряда, получаемые из возобновляемого растительного сырья, представляют значительный интерес в качестве полупродуктов органического синтеза [1-2]. К таким соединениям относится 5-гидроксиметилфурфурол (HMF) [3], синтезируемый из моно-, ди- и полисахаридов (глюкоза, фруктоза, сахароза, крахмал, инулин). Продуктами окисления HMF являются 2,5-диформилфуран (DFF), 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDA), 2,5-диметилфуран, 2,5-бис(гидроксиметил)фуран, левулиновая кислота и т.д. Наиболее ценные из них – DFF и FDA. DFF – исходное соединение для получения незамещенного фурана, фурфурола, оснований Шиффа, 2,5-бис(аминометил)фурана, который является альтернативой гексаметилендиамину при получении полиамидов. FDA в перспективе должна заменить мономеры нефтехимического происхождения – терефталевую,

изофталевую и адипиновую кислоты, используемые при производстве полиамидов, полиэфиров и полиуретанов.

Для окисления HMF обычно используют неорганические окислители, такие как $Pb(OAc)_2$ [4], CrO_3 [5], HNO_3 [6], N_2O_4 [7], $BaMnO_4$ [8]. Однако такие окислительные процессы являются проблематичными с точки зрения нагрузки на окружающую среду из-за высокой токсичности реагентов. Решить подобные проблемы позволяют каталитические реакции с использованием молекулярного кислорода и N-гидроксифталимида (NHPI) в качестве окислителя и катализатора, соответственно. Окисление органических соединений молекулярным кислородом в присутствии NHPI протекает по радикальному механизму [9], основной реакционной частицей в данном процессе является фталимид-N-окисильный радикал (PINO), образующийся из NHPI *in situ*. Для решения задачи направленных превращений фуранов, проведено сравнение реакционной способности PINO в реакции отрыва атома водорода от молекулы HMF, 2,5-дифурфурилового спирта (DHF) и DFF.



Необходимость изучения всех этих субстратов связана с различной реакционной способностью функциональных групп, обусловленной электронным влиянием вторых заместителей в молекуле HMF.



Таким образом, целью данной работы является изучение реакции отрыва атома водорода от замещенных фуранов радикалом PINO – эта стадия является одной из ключевых в процессе окисления в присутствии NHPI.

Экспериментальная часть

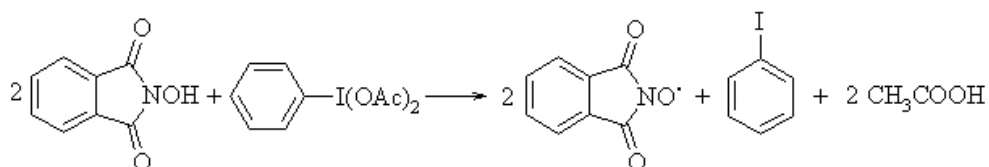
NHPI использовали фирмы «Fluka» без дополнительной очистки.

Фенилйоддиацетат ($PhI(OAc)_2$) синтезировали согласно [10].

УФ-спектры записывали на спектрофотометре Analytic Jena SPECORD S300 с магнитной мешалкой и термостатируемым кюветодержателем.

Ацетонитрил и углеводороды очищали по общепринятым методикам.

Радикал PINO генерировали окислением NHPI фенилйоддиацетатом [11]:



Образование PINO подтверждали с помощью ЭПР- (g -фактор = 2.005, $a_N = 4.36 \text{ G}$) и УФ-видимой спектроскопии ($\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$). Измеренный коэффициент экстинкции соответствует литературным данным ($\epsilon = 1.46 \cdot 10^3 \text{ л/(моль}\cdot\text{см)}$) [12]. Для кинетических исследований PINO генерировали в термостатируемой кварцевой кювете. Раствор, содержащий $3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л PhI(OAc)_2 и $3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л NHPI в ацетонитриле помещали в кювету и продували аргоном, затем записывали УФ-спектр полученного раствора.

HMF был синтезирован по модифицированной методике согласно [14,15]. DFF синтезировали по [16], DHF согласно [17].

Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены кинетические кривые накопления и расходования радикала PINO. В течение нескольких минут, пока окисляется NHPI , наблюдается увеличение оптической плотности раствора (рис. 1, кривая 1), что свидетельствует о накоплении радикала PINO. Оптическая плотность в точке максимума при $\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$ составляет 0.65 и соответствует концентрации PINO $4.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Кривая 2 на рис.1 описывает спонтанный неэффективный распад PINO [18] с образованием нерадикальных продуктов. Константу скорости распада радикала ($k_d, \text{с}^{-1}$) в ацетонитриле при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, определяли, измеряя уменьшение оптической плотности раствора при 382 nm от времени, которая соответствует кинетическому уравнению первого порядка. Рассчитанная таким образом $k_d = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

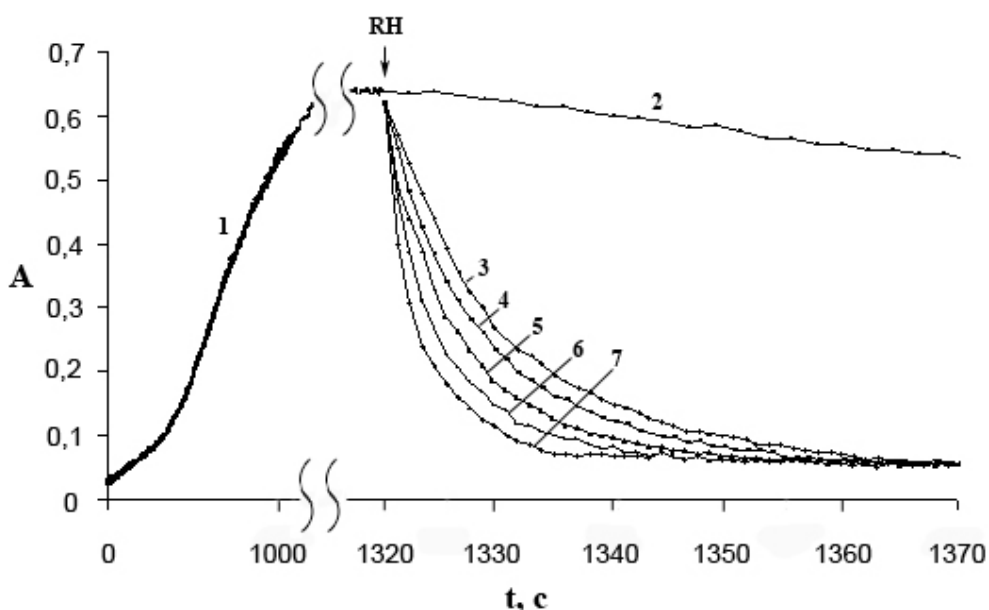


Рис. 1. Кинетические кривые накопления (1) и расходования радикала PINO в ацетонитриле ($25 \text{ }^\circ\text{C}$): 2 - спонтанный неэффективный распад PINO; 3 – 7 – расходование радикала PINO в результате взаимодействия с молекулой HMF при разных концентрациях субстрата

Как видно из рис. 1, при быстром добавлении субстрата в момент максимального поглощения, наблюдается резкое уменьшение оптической плотности раствора, что свидетельствует о взаимодействии радикала с молекулой RH. Кинетику реакций взаимодействия субстратов HMF, DFF и DHF с PINO изучали в условиях псевдопервого порядка, исходная концентрация субстратов варьировалась в интервале $(0.3 \div 1) \cdot 10^{-2}$ М. Зависимость оптической плотности (A) от времени (t) после прибавления субстрата хорошо описывается уравнением:

$$\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = -k_o t \quad (1)$$

Наблюдаемая константа скорости реакции в условиях проводимого эксперимента равна:

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

где k_H – константа скорости отрыва атома водорода радикалом PINO от молекулы субстрата, л/(моль·с). Коэффициент 2 перед k_H учитывает расходование второй молекулы PINO в результате очень быстрой реакции его рекомбинации ($>10^7$, л/(моль·с)) с алкильными радикалами R· с образованием аддукта PINO-R.

Из зависимостей k_{obs} от соответствующих концентраций субстрата рассчитывали константы скорости реакций отрыва водорода радикалом PINO от C-H связей (k_H , л/(моль·с)) (рис. 2).

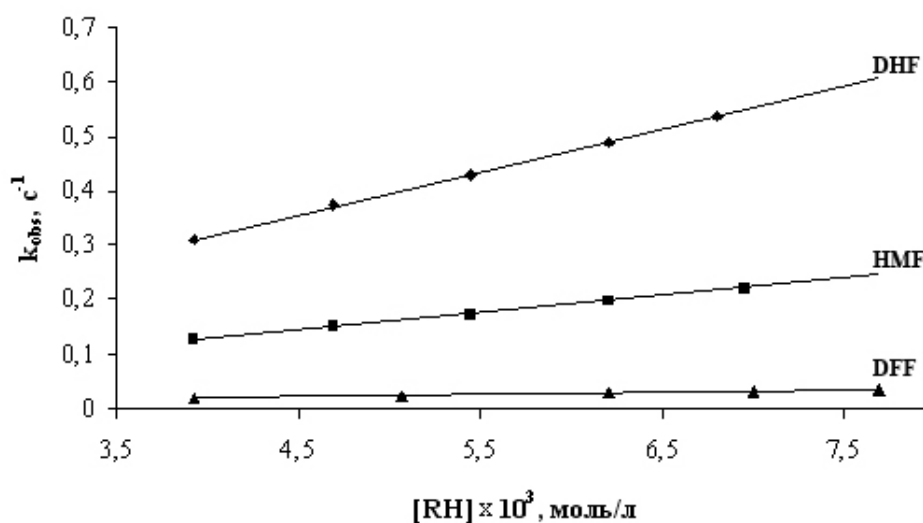


Рис.2. Зависимость k_{obs} от концентрации субстрата

Рассчитанные по уравнению (2) константы скорости второго порядка представлены в таблице 1.

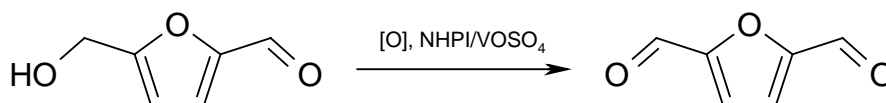
Таблица 1. Константы скорости реакций отрыва атома водорода радикалом PINO от молекул субстратов (в скобках указаны величины парциальных констант скорости реакций отрыва в расчете на один атом водорода)

Субстрат	DHF	HMF	DFF
k_H , л/(моль·с)	47,0±1,2 (11,75)	22,3±1,0	3,7±0,2 (1,85)

Из представленных данных видно, что бимолекулярная константа отрыва атома водорода от альдегидной группы ниже константы для 2,5-дифурфурилового спирта на порядок, т.е. в первую очередь окисляется гидроксиметильная группа в присутствии PINO, что на первый взгляд сложно объяснить. В таблице представлены также парциальные константы скорости для DHF и DFF в расчете на один атом водорода без учета возможного присоединения PINO по двойным связям. Что касается молекулы HMF, то здесь наблюдается небольшое отклонение от аддитивности констант скоростей реакций отрыва атома водорода от альдегидной и гидроксиметильной групп $(1,85 + 2 \cdot 11,75) = 25,35$. Наблюдаемая разница в величинах констант, очевидно, обусловлена взаимным влиянием функциональных групп.

Селективное окисление первичных спиртов в соответствующие альдегиды всегда считалось достаточно сложной задачей, особенно в случае свободнорадикальных процессов [19]. При некаталитическом автоокислении это обусловлено тем, что скорость окисления альдегидов обычно выше, чем таковая для соответствующих первичных спиртов. Это ведет к предположению, что при аэробном окислении альдегиды всегда более реакционноспособны, чем соответствующие первичные спирты, если в процессе окисления принимают участие кислородцентрированные радикалы, даже в случае катализированного окисления. С другой стороны, карбонильная группа дезактивирует в результате полярного эффекта отрыв атома водорода пероксильным радикалом, тогда как гидроксильная группа его активирует, что приводит к большей реакционной способности спиртов [10]. Наличие гидроксильной группы в спиртах ослабляет α -C-H связь, поэтому атака свободных радикалов идет преимущественно по α -связи. Сравнение значений энергии связи для углеводов и соответствующих спиртов видно, что наличие гидроксильной группы уменьшает энергию связи на 8 кДж/моль для аллильных и бензиловых спиртов.

Особенностью окислительных превращений 5-гидроксиметилфурфурола является то, что в зависимости от реакционных условий меняется направление реакции и, соответственно, продукты окисления. Процесс может протекать путем синхронного или последовательного окисления гидроксиметильной и альдегидной групп, возможно также селективное окисление по одной функциональной группе. При этом гидроксиметильная группа может окисляться как до альдегидной, так и до карбоксильной, не затрагивая вторую функциональную группу и фурановое кольцо. Использование такого мягкого окислителя, как молекулярный кислород, и катализаторов на основе N-гидроксифталимидов позволяет направленно окислять спиртовые группы, в т.ч. 2-гидроксиметильную до формильной, при этом высокореакционная альдегидная группа не окисляется. Так, окисление HMF молекулярным кислородом в присутствии системы NHPI/VOSO₄ [20] приводит к селективному получению DFF: 5-(гидроксиметил)фуран-2-карбоновая и 2,5-фурандикарбоновая кислоты в продуктах окисления не обнаружены.



Окисление спиртов в присутствии NHPI происходит по свободнорадикальному цепному механизму. Отрыв водорода от C-H связей спиртов такими аминоксильными радикалами как TEMPO, всегда является слишком эндотермическим, чтобы происходить в мягких условиях. В аэробном

окисления спиртов, катализированном NHPI, возможен подобный отрыв атома водорода PINO, т.к. такая реакция будет слабозэотермической в случае бензиловых спиртов и умеренно эндотермической в случае для алифатических спиртов. Однако, основываясь только на чистом энтальпийном факторе, невозможно объяснить наблюдаемый катализ NHPI окисления спиртов по сравнению с некатализированным окислением. В первом случае водород отрывается радикалом PINO, тогда как во втором, отрыв атома водорода происходит при взаимодействии с пероксильным радикалом, а значения энергии связи для NHPI и гидроперекиси почти равны (~ 88 ккал/моль) [20]. Тем не менее, известно, что радикал PINO реагирует значительно быстрее, чем α -гидроксипероксильный радикал, образующийся при автоокислении бензилового спирта [21]. Столь заметное различие в реакционной способности может быть объяснено за счет более электрофильного характера PINO по сравнению с α -гидроксипероксильным радикалом. Окисление первичных бензиловых спиртов, катализированное NHPI, приводит к ароматическим альдегидам с высокой селективностью, и только после полного перехода бензиловых спиртов в альдегиды происходит дальнейшее окисление ароматических альдегидов.

Такие данные показывают, что в случае окисления первичных бензиловых спиртов, катализированного N-гидроксифталимидом, спирты гораздо более реакционноспособны, чем соответствующие альдегиды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке НАН Украины в рамках НИР молодых ученых (договор № II-04-13)

Список использованной литературы

1. Gandini A. Furans in polymer chemistry / A. Gandini, M.N. Belgacem // Progress in Polymer Science. — 1997. — Vol. 22. — P. 1203–1379.
2. Corma A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A.Corma, S. Iborra, A. Velty // Chem Rev. — 2007. — Vol. 107. — P. 2411–2502.
3. Rosatella A.A. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications / A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso // Green chem. — 2011. — Vol. 13. — P. 754–793.
4. Hhusoy T. Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure / T. Hhusoy, M. Haugen, M. Murcovic, D. Jobbstl, L.H. Stolen, T. Bjellaas, C. Ronningborg, H. Glatt, J. Alexander // Food.Chem.Toxicol. — 2008. — Vol. 46. — P. 3697–3702.
5. Moreau C. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst / C. Moreau, A. Finiels, L. Vanoye // J. Mol. Catal. A.: Chem. — 2006. — Vol. 253. — P. 165–169.
6. Liu L. Adaptive response of yeasts to furfural and 5-hydroxymethylfurfural and new chemical evidence for HMF conversion to 2,5-bis-hydroxymethylfuran / L. Liu, P.J. Slininger, B.S. Dien, M.A. Berhow, C.P. Kurtzman, S.W. Gorsich // J. Ind. Microbiol. and Biotechnol. — 2004. — Vol. 31. — P. 345–352.
7. Ilgen F. Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures / F. Ilgen, D. Ott, D. Kralisch, C. Reil, A. Palmberger, B. Konig // Green Chem. — 2009. — Vol. 11. — P. 1948–1954.
8. Firouzabadi H. Barium manganate. An efficient oxidizing reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds / H. Firouzabadi, E. Ghaderi // Tetrahedron letters. — 1978. — Vol. 9. — P. 839–840.
9. Iwahama T. Efficient Oxidation of Alcohols to Carbonyl Compounds with Molecular Oxygen Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide Combined with a Co Species / T. Iwahama, Y. Yoshino, T. Keitoku, S. Sakaguchi, Y. Ishii // J. Org. Chem. — 2000. — Vol. 65. — P. 6502–6507.
10. Minisci F. A new, highly selective synthesis of aromatic aldehydes by aerobic free-radical oxidation of benzylic alcohols, catalysed by *n*-hydroxyphthalimide under mild conditions. Polar and

enthalpic effects / F. Minisci, C. Punta, F. Recupero, F. Fontana, G.F. Pedulli // Chem. Commun. — 2002. — Issue 7. — P. 688–689.

11. Меркушев Е.Б. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе / Е.Б. Меркушев, М.С. Шварцберг. — Томск: Изд-во Томского ун-та, 1978. — 88 с.

12. Opeidal. O. Kinetic Studies of Acenaphthene Oxidation Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide / I.O. Opeida, Yu.E. Litvinov, O.V. Kushch, M.O. Kompanets, O.M. Shendrik // Int. J. Chem. Kin. — 2013. — Vol. 45. — P. 515–524.

13. Ueda C. Reactivity of Phthalimide-N-oxyl: A Kinetic Study / C. Ueda, M. Noyama, H. Ohmori, M. Masui // Chem. and Pharm. Bull. — 1987. — Vol. 35. — P. 1372–1377.

14. Haworth W.N. The conversion of sucrose into furan compounds. Part 1. 5-hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives / W.N. Haworth, W.G.M. Jones // J. Chem. Soc. — 1944. — Vol. 2. — P. 667–670.

15. Van Dam H.E. The conversion of fructose and glucose in acidic media: formation of hydroxymethylfurfural / H.E. Van Dam, A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum // Starch. — 1986. — Vol. 38. — P. 95–101.

16. Олейник А.Ф. Синтез фуран-2,5-диальдегида / А.Ф. Олейник, К.Ю. Новицкий // Журнал органической химии. — 1970. — Том VI, вып. 12. — С. 2632–2633.

17. Timko J.M. Host-guest complexation. 2. Structural units that control association constants between polyethers and tert-butylammonium salts / J.M. Timko, S.S. Moore, D.M. Walba, P.C. Hiberty, D.J. Cram // J. Am. Chem. Soc. — 1977. — Vol. 99. — P. 4207–4219.

18. Khan M.N. Effects of hydroxide ion, salts and temperature on the hydrolytic cleavage of ionized N-hydroxyphthalimide (NHPI) in the presence of cationic micelles / M. Niyaz Khan // Coll. and Surf. A: Phys. and Eng. Asp. — Vol. 127, issue 1–3. — P. 211–219.

19. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. — Минск: «Наука и техника», 1975. — 334с.

20. Пат. 78739 Україна, МПК9 С07 D 307/48. Спосіб одержання 2,5-диформілфурану / Й.О. Опейда, О.В. Куц, М.О. Компанець, К.В. Новікова (UA); заявник ІнФОВ НАН України (UA). — № 2012 12260; заявл. 26.10.2012; опубл. 25.03.13, Бюл. № 6. — 4 с.

21. Minisci F. Mechanisms of the Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, Catalysed under Mild Conditions by Persistent and Non-Persistent Nitroxyl Radicals and Transition Metal Salts – Polar, Enthalpic, and Captodative Effects / F. Minisci, F. Recupero, A. Cecchetto, C. Gambarotti, C. Punta, R. Faletti, R. Paganelli, G.F. Pedulli // Eur. J. Org. Chem. — Issue 1. — P. 109–119.

Надійшла до редколегії 17.01.2014.

Ю.Є. Літвінов, О.В.Куц, М.О. Компанець, А.О. Новохатько РЕАКЦІЇ ФТАЛІМІД-N-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛУ З ПОХІДНИМИ ФУРАНУ

Виміряно константи швидкості реакції відриву атому водню фталімід-N-оксильним радикалом від C-H зв'язків гідроксиметильної й альдегідної груп фуранових сполук – 2,5-дифурфурілового спирту, 5-гідроксиметилфурфуролу і 2,5-диформілфурану. Показано, що в умовах каталітичного радикального окиснення гідроксиметильна група у фурановому кільці є більш реакційноздатною в порівнянні з альдегідною.

Ключові слова: окиснення, N-гідроксифталімід, фталімід-N-оксильний радикал, фуранові похідні.

Yu.E. Litvinov, O.V. Kushch, M.A. Kompanets, A.A. Novohat'ko PHTHALIMIDE-N-OXYL RADICAL REACTION WITH FURAN DERIVATIVES

Recently furan compounds derived from renewable raw materials are of considerable interest as platform chemicals of bulk organic synthesis. Among them is 5-hydroxymethylfurfural (HMF) which is an organic compound derived from dehydration of hexoses. Oxidation of HMF gives 2,5-furandicarboxylic acid, which has been proposed as a replacement for terephthalic acid in the production of polyesters, and 2,5-diformylfuran - starting material for the synthesis of pharmaceuticals and luminescent polymers.

Oxidation of HMF usually proceeds with the addition of stoichiometric amounts of inorganic oxidants such as $Pb(OAc)_4$, CrO_3 , HNO_3 , N_2O_4 , $BaMnO_4$. These oxidation processes are expensive, produce large amount of hazardous waste, and proceed in harsh conditions. Another approach to the different furanics production is to use molecular oxygen as oxidant under catalysis of N-hydroxyphthalimide (NHPI). In oxidation processes, NHPI acts as a precursor of the phthalimide-N-

oxyl (PINO) radical, the effective species in the reaction of H-atom abstraction from the molecule of substrate.

Key reaction in furanics oxidation is H-abstraction from the molecules of HMF, 2,5-difurfuryl alcohol (DHF) and DFF.

PINO radical has been generated in situ from parent hydroxyimide, NHPI, by oxidation with iodobenzenediacetate. The rate constant of H-abstraction (k_H) from disubstituted furans by PINO has been determined spectroscopically in acetonitrile.

Obtained data shows that the bimolecular rate constant of hydrogen abstraction from the aldehyde group of DFF is lower than the rate constant for hydroxymethyl group of 2,5-difurfuryl alcohol. It means that in the oxidation process hydroxymethyl group oxidized primarily in the presence of a PINO.

A feature of oxidative transformations HMF is that the direction of the reaction and oxidation products, respectively, depend on the reaction conditions. The process can proceed by simultaneous or sequential oxidation of the hydroxymethyl group and aldehyde groups, but it is also possible the selective oxidation of one functional group. Wherein the hydroxymethyl group can be oxidized to an aldehyde group as well as to a carboxyl group without affecting the second functional group and the furan ring. Using a mild oxidant such as molecular oxygen and catalysts based on NHPI allows directionally oxidizing alcohol groups, including 2-hydroxymethyl group to a formyl group, and the highly reactive aldehyde group is not oxidized.

Keywords: oxidation, N-hydroxyphthalimide, phthalimide-N-oxyl radical, furan derivatives.

Литвинов Юрий Евгеньевич – мл.науч.сотр. отдела исследования радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; e-mail: nhpi@rambler.ru.

Куш Ольга Васильевна – канд.хим.наук, ст.науч.сотр. отдела исследования радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; e-mail: ov.kusch@gmail.com

Компанец Михаил Александрович – канд.хим.наук, науч.сотр. отдела исследования радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; e-mail: elensav@mail.ru.

Новохатько Анастасия Александровна – аспирант, Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк; e-mail: n.novohatko2010@yandex.ru.

УДК 547.57

Р.А. Макарова, канд. хим. наук, **Н.С. Илькевич**, канд. хим. наук, **А.М. Дикун**, **К.Ю. Чотий**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **В.И. Рыбаченко**, д-р хим. наук, проф. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ ГОССИПОЛА

Проведен квантово-химический расчёт структуры и колебательных спектров диенаминных и дииминных таутомерных форм трёх имино-производных госсипола (4-метокси- и 2,5-диметоксидианилиногоссиполов, а также дифенилгидразона госсипола) полуэмпирическим методом РМЗ. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров изученных соединений позволило установить таутомерные формы, преобладающие в твёрдом состоянии: производные анилиногоссипола существуют в диенаминной форме, а гидразон – в дииминной.

Введение масштабирующих коэффициентов для корректировки рассчитанных частот дало достаточно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических частот.

Ключевые слова: имино-производные госсипола, ИК-спектры, таутомерия, квантово-химический расчёт.

В предыдущих работах, посвящённых изучению производных госсипола [1-3], нами отмечено, что интерес к изучению свойств как самого госсипола, так