

УДК 542.06 + 547.024 + 543.422.3-76

**Йосип ОПЕЙДА, Катерина НОВИКОВА, Михайло КОМПАНЕЦЬ,
Ольга КУЩ, Анастасія НОВОХАТЬКО**

УФ-ВИДИМЕ СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФТАЛІМІД-N-ОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
вул. Р. Люксембург, 70, 83114 Донецьк, Україна
opeida_i@yahoo.co.uk; novikovakatt@gmail.com*

Синтезовано ряд N-гідроксиімідів різної структури: заміщені у бензольному кільці N-гідроксифталіміди, N-гідроксинафталімід, що містить конденсований ароматичний фрагмент, N,N-дигідроксипіромелітимід з двома N-OH групами, N-гідроксибензотріазол з трьома гетероатомами. Генерування N-оксильних радикалів проведено шляхом окиснення органічним окисником фенілйододіацетатом PhI(OAc)₂ відповідних N-гідроксиімідів. Визначено максимуми поглинання і коефіцієнти екстинкції N-оксильних радикалів.

Ключові слова: нітроксильні радикали, N-гідроксифталімід, УФ-видима спектроскопія.

Нітроксильні радикали привертають до себе увагу у зв'язку з перспективою використання в медико-біологічних дослідженнях [1] як регулятори росту ланцюга в процесах контрольованої «живої» полімеризації [2], каталітичних прекурсорів при окисненні первинних і вторинних спиртів, діолів, фенолів у відповідні альдегіди, кетони, хінони [3]. На відміну від стабільних нітроксилів, які обривають ланцюги шляхом рекомбінації з алкільними радикалами, фталімід-N-оксильні радикали ініціюють радикально-ланцюгові процеси окиснення [4] і полімеризації [5]. Вони здатні селективно відривати атом водню від C–H зв'язків вуглеводнів [6], а також приєднуватись за подвійним C=C зв'язком [7].

Фталімід-N-оксильні радикали (PINO) утворюються з відповідних N-гідроксиімідів (NHPI) шляхом окиснення органічних субстратів молекулярним киснем нітроксильні радикали здатні утворюватись *in situ*. На відміну від ініціюючих радикалів, які беруть участь тільки в початкових стадіях радикально-ланцюгового процесу, фталімід-N-оксильні радикали, залучені в стадії продовження ланцюга і зміни в їхній структурі, мають суттєвий вплив на весь процес. Наприклад, введення електронодонорних або електроноакцепторних замісників у бензольне кільце суттєво впливає на стабільність і реакційну здатність нітроксильних радикалів [8, 9]. Мета нашої праці – синтез N-гідроксиімідів різної структури, генерування відповідних N-оксильних радикалів і їхні дослідження за допомогою УФ-видимої спектроскопії.

Експериментальна частина

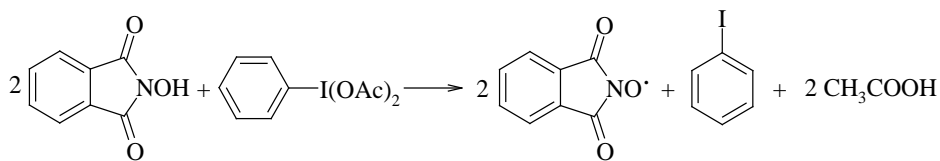
Заміщені N-гідроксиімідиди синтезували за реакцією відповідних фталевих ангідридів з гідрохлоридом гідроксиламіну за модифікованими методиками [10–15]. Використовували N-гідроксифталімід фірми Fluka без додаткового очищення, ацетонітрил марки «gradient grade» фірми Merck. Фенільододіацетатом PhI(OAc)₂ синтезували згідно з [16].

УФ-спектри реєстрували однопроменевим спектрофотометром AnalyticJena SPECORD S300 (ширина оптичної щілини 1 нм) у кюветі з термостатуванням ($\pm 0,1$ °C) та перемішуванням.

Стандартна процедура генерування фталімід-N-оксильних радикалів: розчин PhI(OAc)₂ і відповідних N-гідроксиімідидів в ацетонітрилі продували аргоном протягом 10 хв, змішували, знову продували 1,5 хв і записували УФ-видимий спектр отриманого зразка при 25 °C у термостатованій кварцевій кюветі з перемішуванням.

Результати та обговорення

Фталімід-N-оксильні радикали генерували шляхом окиснення відповідних N-гідроксифталімідів органічним окисником фенільододіацетатом PhI(OAc)₂ в ацетонітрилі. Взаємодія між N-гідроксиімідидами і PhI(OAc)₂ відбувається за реакцією:



Спеціальні дослідження виявили побічні продукти – йодбензол та оцтова кислота, які утворюються при генерації радикалів, не заважають спектроскопічним вимірюванням у досліджуваній області.

При додаванні N-гідроксиімідидів до розчину PhI(OAc)₂ через деякий час спостерігається поява смуг поглинання в області 350–600 нм з різними λ_{max} залежно від структури фталімід-N-оксильного радикала. З часом оптична густина розчину зменшується, що свідчить про саморозпад радикалів (рис. 1) [17].

Для вимірювання коефіцієнтів екстинкції використовували співвідношення початкових концентрацій $[\text{NHPI}] : [\text{PhI(OAc)}_2] = 1 : 10$ ($[\text{NHPI}]_0 = 1$ ммоль/л і $[\text{PhI(OAc)}_2]_0 = 10$ ммоль/л), оскільки надлишок PhI(OAc)₂ забезпечує кількісний перехід N-гідроксиімідидів у відповідні N-оксильні радикали. Тому за концентрацію нітросильного радикала приймали концентрацію відповідного N-гідроксифталіміду. Експеримент проводили в області концентрацій радикалів $< 10^{-4}$ моль/л, де виконується закон Бугера-Ламберта-Бера.

Як видно з рис. 2, додаючи 4-МеО-NHPI до надлишку окисника PhI(OAc)₂, спостерігається сильне поглинання в області 425–570 нм з λ_{max} 494 нм, яке збільшується зі збільшенням концентрації 4-МеО-NHPI. Коефіцієнт екстинкції розраховували як тангенс кута нахилу залежності оптичної густини від концентрації N-гідроксиімідиду (рис. 3). Значення максимумів смуг поглинання та коефіцієнти екстинкції N-оксильних радикалів, генерованих із заміщених N-гідроксиімідидів, подано в табл.

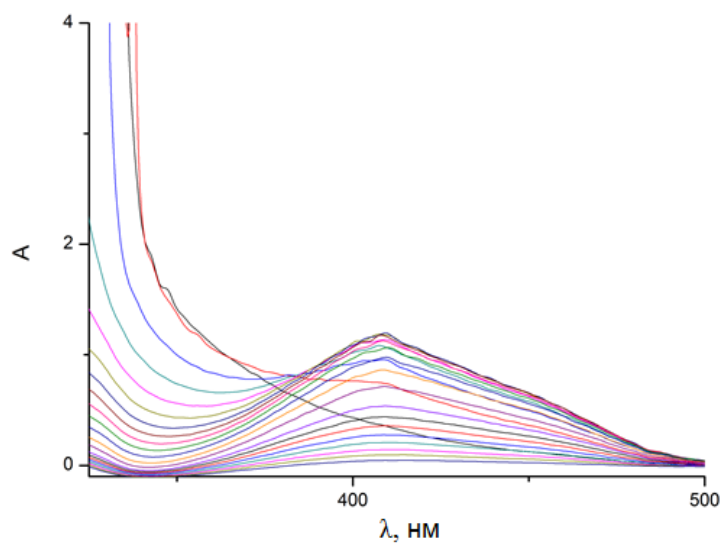


Рис. 1. Кінетика накопичення та розпаду 4,5-дихлор-фталімід-N-оксильного радикалу в ацетонітрилі: $[4,5\text{-Cl-NHPI}]_0 = 2,5 \cdot \text{ммоль/л}$, $[\text{PhI}(\text{OAc})_2]_0 = 2,5 \cdot \text{ммоль/л}$.

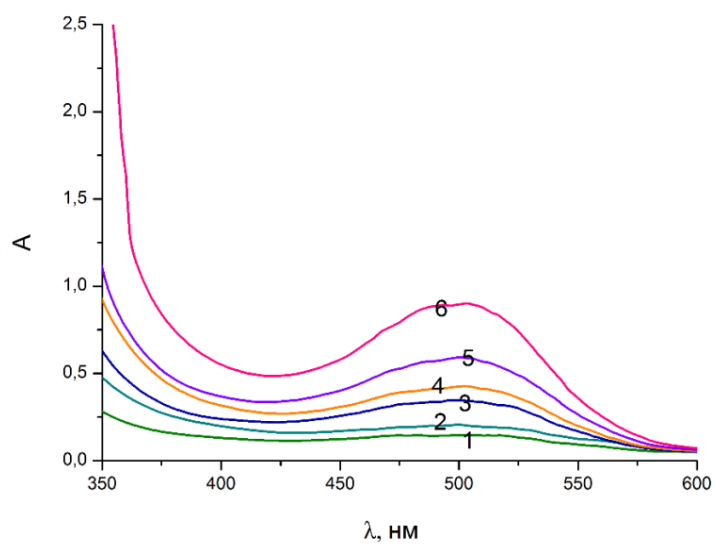


Рис. 2. УФ-спектр розчину 4-МеО-NHPI та $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (5 ммоль/л) при різних концентраціях 4-МеО-NHPI в ацетонітрилі: 0 (1), 0,1 (2), 0,15 (3), 0,25 (4), 0,3 (5), 0,4 (6), 0,6 (7) ммоль/л.

Таблиця

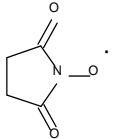
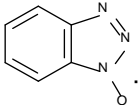
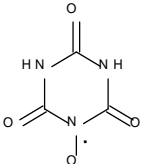
Максимуми поглинання та коефіцієнти екстинкції N-оксильних радикалів, генерованих із відповідних N-гідроксифталімідів

№ з/п	Формула	R	Радикал	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} 10 ³ , л/моль·с
1			Фталімід-N-оксильний (PINO)	382 (380)	1,48 (1,46)
2		Cl	3-хлор-фталімід-N-оксильний (3-Cl-PINO)	378	3,47
3		I	3-йод-фталімід-N-оксильний (3-I-PINO)	383	2,18
4		F	3-фтор-фталімід-N-оксильний (3-F-PINO)	370 (367)	3,32 (1,32)
5		Br	3-бром-фталімід-N-оксильний (3-Br-PINO)	371	3,57
6		CH ₃	3-метил-фталімід-N-оксильний (3-Me-PINO)	386	1,72
7		$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{matrix}$	3-метокси-фталімід-N-оксильний (3-MeO-PINO)	467	0,26
8			Cl	4-хлор-фталімід-N-оксильний (4-Cl-PINO)	399 (394)
9	I		4-йод-фталімід-N-оксильний (4-I-PINO)	422	0,69
10	F		4-фтор-фталімід-N-оксильний (4-F-PINO)	385 (382)	1,69 (1,31)
11	Br		4-бром-фталімід-N-оксильний (4-Br-PINO)	394	1,57
12	CH ₃		4-метил-фталімід-N-оксильний (4-Me-PINO)	396 (397)	1,05 (1,39)
13	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{matrix}$		4-метокси-фталімід-N-оксильний (4-MeO-PINO)	494	1,52
14	$\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{OH} \end{matrix}$		4-карбокси-фталімід-N-оксильний (4-carb-PINO)	379	6,26

Продовження табл.

№ з/п	Формула	Радикал	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} 10 ³ , л/моль·с
15		4,5-дихлор-фталімід-N-оксильний (4,5-Cl-PINO)	409	0,81
16		Тетрафенілфталімід-N-оксильний (TPINO)	435 (425)	0,66
17		Нафталімід-N-оксильний (NINO)	378	1,38
18		Піромелітімід-N,N-діоксильний (PINDO)	398	3,98

Продовження табл.

№ з/П	Формула	Радикал	λ_{max} , нм	ϵ_{max} 10 ³ , л/моль·с
19		Сукцинімід-N-оксильний (SINO)	441	0,04
20		Бензтріазол-N-оксильний (BTNO)	474 (474)	1,54
21		Віолурової кислоти N-оксильний (VANO)	420 (420)	0,11

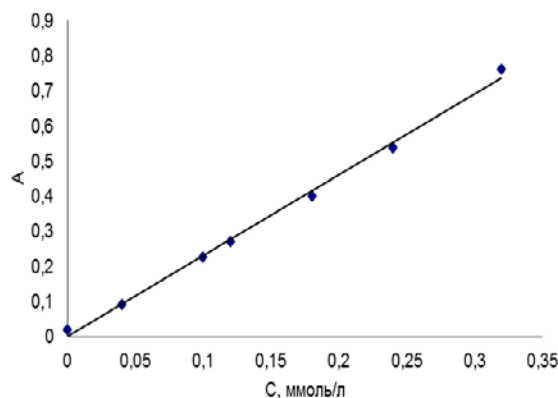


Рис. 3. Залежність оптичної густини (385 нм) розчину 4-F-NHPI та PhI(OAc)₂ (5 ммоль/л) від концентрації 4-F-NHPI в ацетонитрилі при 25 °С.

Отримані значення максимумів смуг поглинання та коефіцієнтів екстинкції порівнювали з відомими в літературі. Незаміщеному фталімід-N-оксильному радикалу в оцтовій кислоті відповідає максимум смуги поглинання при 382 нм та коефіцієнт екстинкції $1,36 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [18], а в ацетонітрилі 380 нм і $1,46 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [18]. Визначені значення становлять 382 нм і $1,48 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При генеруванні гексанітраоцератом амонію (IV) тетрафенілфталімід-N-оксильного радикала в ацетонітрилі в літературі наведено $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ нм}$ [13]. Визначено [19] максимуми поглинання віолурової кислоти N-оксильного (474 нм) і бензтріазол-N-оксильного (420 нм) радикалів, генерованих гексанітраоцератом амонію (IV) в ацетонітрилі. Для ряду заміщених фталімід-N-оксильних радикалів (4-Cl-PINO, 4-F-PINO, 4-Me-PINO, 3-F-PINO), які отримали шляхом окиснення ацетатом Co(III), визначені максимуми поглинання і коефіцієнти екстинкції в оцтовій кислоті [20], які також наведено в табл. Різниця у величинах може пояснюватись впливом розчинника.

Отож, синтезовано 18 N-гідроксиімідів різної структури, здебільшого сполуки з різними електронодонорними й електроноакцепторними замісниками в бензолному кільці. Шляхом окиснення отриманих N-гідроксиімідів генеровано відповідні фталімід-N-оксильні радикали і проведено УФ-спектроскопічне дослідження – визначено λ_{max} смуг поглинання радикалів і коефіцієнти екстинкції.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Rivera E.J.* 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 // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – Vol. 22, № 17. – P. 3691–3698.

2. *Hawker C.J.* New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations / C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, № 12. – P. 3661–3688.
3. *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 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136, № 34. – P. 12166–12173.
4. *Novikova K.V.* Substituted N-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts / K.V. Novikova, M.O. Kompanets, O.V. Kushch, S.P. Kobzev, M.M. Khlietov, I.O. Opeida // *Reac. Kinet. Mechan. Catalysis.* – 2011. – Vol. 103. – P. 31–40.
5. *Khan E.H.* N-Hydroxyphthalimide-Mediated Oxidation of Styrene by Molecular Oxygen / E.H. Khan, S. Pal, P. De // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 214, № 19. – P. 2181–2188.
6. *Опейда Й.А.* Особенности реакций отрыва бензильного атома водорода фталимид-N-оксильным радикалом / Й.А. Опейда, Ю.Е. Литвинов, О.В. Куц [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т. 88, № 6. – С. 936–942.
7. *Opeida I.A.* Kinetics and mechanism of the addition of the phthalimid-n-oxyl radical to the double bond of vinyl compounds / I.A. Opeida, M.A. Kompanets, O.V. Kushch, A.G. Matvienko // *Theor. and Exp. Chem.* – 2010. – Vol. 46, № 2. – P. 107–111.
8. *Saha B.* N-hydroxyphthalimides and metal cocatalysts for the autoxidation of p-xylene to terephthalic acid / B. Saha, N. Koshino, J.H. Espenson // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – Vol. 108. – P. 425–431.
9. *Gorgy K.* Electrocatalytic oxidation of alcohols using substituted N-hydroxyphthalimide as catalysts / K. Gorgy, J-C. Lepretre, E. Saint-Aman, K. Einhorn, J. Einhorn, C. Marcadal, J-L. Pierre // *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol. 44. – P. 385–393.
10. *Newman M.S.* The Synthesis of 4,5-Dimethyl-1,2-benzanthracene and 4,5,10-Trimethyl-1,2-benzanthracene / M.S. Newman, S. Blum // *J. Med. Chem.* – 1964. – Vol. 7. – P. 466–468.
11. *Sugamoto K.* Microwave-assisted synthesis of N-hydroxyphthalimide derivatives / K. Sugamoto, Y. Matsushita, Y. Kameda, M. Suzuki, T. Matsu // *Synth. Commun.* – 2005. – Vol. 35. – P. 67–70.
12. *Wentzel B.* N-hydroxyphthalimide \ Cobalt(II) catalyzed low temperature benzylic oxidation using molecular oxygen / B. Wentzel, M. Donners, P. Alsters, M. Faiters, R. Nolte // *Tetrahedron* – 2000. – Vol. 56. – P. 7792–7803.
13. *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 // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 1500–1501.
14. *Sawatari N.* Alkane oxidation with air catalyzed by lipophilic N-hydroxyphthalimides without any solvent / N. Sawatari, T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66. – P. 7889–7891.
15. *Титце Т.* Препаративная органическая химия: реакции и синтеза в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории [Текст] / Т. Титце, Т. Айхер. – М.: Мир, 1999. – 704 с.
16. *Sharefkin J.G.* Iodosobenzene diacetate / J.G. Sharefkin, H. Saltzman // *Org. Synth.* – 1973. – Vol. 5. – P. 660–661.
17. *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.
18. *Koshino N.* Kinetic study of the phthalimide-N-oxyl radical in acetic acid. Hydrogen abstraction from substituted toluenes, benzaldehydes and benzyl alcohols / N. Koshino, B. Saha, J.H. Espenson // *J. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 68. – P. 9364–9370.

19. *Homocianu M.* 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.
20. *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, J.H. Espenson // *J. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 70. – P. 238–243.

SUMMARY

**Iosyp OPEIDA, Kateryna NOVIKOVA, Mychajlo KOMPANETS,
Olga KUSCH, Anastasia NOVOCHATKO**

UV-VIS SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF PHTHALIMIDE-N-OXYL RADICALS

*L.M. Lytvynenko institute of physical-organic chemistry and coal chemistry
National Academy of Science of Ukraine
70, R. Luxemburg Str., 83114 Donetsk, Ukraine;
e-mail: opeida_i@yahoo.co.uk; novikovakatt@gmail.com*

The series of different N-hydroxyphthalimide has been synthesized: substituted in benzene ring N-hydroxyphthalimide, N-hydroxyphthalimide with condensed aromatic fragments, N,N-dihydroxyphthalimide with two N–OH groups, N-hydroxybenzotriazole with three heteroatoms. N-oxyl radicals were generated by oxidation with organic oxidant phenyliododiacetate $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ of corresponding N-hydroxyimides. The maximum absorption wavelengths and molar absorptivities of N-oxyl radicals were established.

Keywords: N-oxyl radicals, N-hydroxyphthalimide, UV-Vis spectroscopy.

Стаття надійшла 08.10.2014.
Доопрацьована 03.12.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.