

## КИНЕТИКА ГОМОЛИЗА СВЯЗИ C–N В АЛКИЛИРОВАННЫХ ВЕРДАЗИЛАХ

Ю. А. Колесникова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, yak35@tpu.ru

Исследования последних лет в области стабильных радикалов открывают всё больше возможностей для применения этих уникальных по своим свойствам веществ в различных сферах химической технологии, медицины и материаловедения [1]. В своё время открытие методов, позволяющих контролировать высвобождение радикальных частиц, совершило революцию в области контролируемой радикальной полимеризации, а сейчас активно развивается в сфере таргетной медицины и онкотераностики [2]. Процесс образования радикальных частиц происходит под действием внешних стимулов (например, нагрев или облучение) на вещество-предшественник. Одним из наиболее известных классов веществ, применяемых для контролируемой генерации радикалов, являются алкоксиамины. Реакции гомолиза связи C–ON под действием тепла хорошо изучены: для них описано влияние стерических и электронных эффектов, полярности и эффектов стабилизации, а также даны количественные оценки каждого конкретного эффекта на изменение скорости реакции [3].

В свою очередь вердазильные радикалы представляют собой класс стабильных радикалов, обладающих не менее высокими показателями стабильности нитроксильными. Однако для них подобные критерии изучены лишь на ограниченном ряду соединений [4].

Ранее для трех примеров соединений были определены такие важные параметры как энергия активации ( $E_a$ ) и частотный фактор ( $A_a$ ) процесса, но такого малого ряда соединений явно

недостаточно для выведения глобальной предсказательной модели. Кроме того, в работе не был проведен анализ реакции гомолиза на наличие скрытых побочных реакций, которые могут искажать результаты экспериментов. Нами был проведен эксперимент на идентичных соединениях в аналогичных условиях, в увеличенном диапазоне температур, используемых для построения графика Аррениуса как в сторону больших, так и меньших значений. Несмотря на то, что мы получили сходимость данных в том же температурном диапазоне, использованном ранее [5], мы обнаружили отклонения от линейности на графике Аррениуса в области высоких температур, что может быть объяснено, в первую очередь, за счет протекания побочных реакций. При этом, если использовать только низкотемпературную часть экспериментов (до 110 °C), то происходит существенный рост предэкспоненциального коэффициента (на два порядка) с одновременным ростом энергии активации реакции на 10 кДж/моль. Так как в ходе реакции оценивается именно концентрация радикала, а не исходного вещества, то нами рассмотрены две основные побочные реакции: разложение исходного алкилвердазила до нерадикальных частиц и дегградация образующегося стабильного радикала под действием температур. Все это привело к необходимости построения математических моделей, учитывающих побочные реакции разложения с учетом того факта, что порядок этих побочных реакций остается неизвестным. Результаты анализа этих реакций подробно будут представлены в докладе.

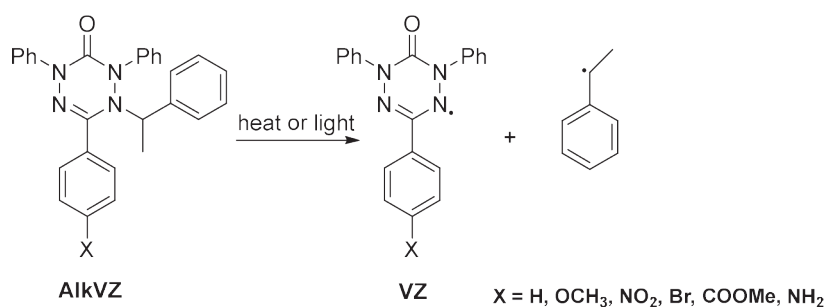


Схема 1. Фотоиницируемый гомолиз алкилвердазилов

## Список литературы

1. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of OddElectron Compounds* / Ed. R. Hicks. Wiley, John & Sons, Inc., 2010. – 606 p.
2. Matyjaszewski K. et.al., *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. Progress in Polymer Science*, 2007. – 32 (1). – 93–146.
3. Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S.; Tordo, P. *Macromolecules*, 2005. – 38. – 2638–2650.
4. C. W. Johnston, T. R. Schwantje, M. J. Ferguson, R. McDonald and R. G. Hicks, *Chem. Commun.*, 2014. – 50. – 12542.
5. Votkina, D. E., Petunin, P. V., Trusova, M. E., Postnikov, P. S., Audran, G., Marque, S. R., *Kinetic investigation of thermal and photoinduced homolysis of alkylated verdazyls // Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020. – V. 22. – № 38. – P. 21881–21887.

## НАНОФОСФИДЫ ПАЛЛАДИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНДИОЛОВ

Т. А. Корнаухова, Е. А. Миленькая, Т. П. Стеренчук, Н. И. Скрипов

Научный руководитель - д.х.н., профессор Л. Б. Белых

Иркутский государственный университет

664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1, tt.t.sava.ttt.novich@mail.ru

Хемоселективное гидрирование ацетиленовых соединений до моноенов, а также селективное восстановление кратных связей в присутствии других функциональных групп представляют особый научный и практический интерес. К одному из таких процессов относится гидрирование бутин-2-диола-1,4 (BYD) до цис-бутен-2-диола-1,4 (BED), который является прекурсором в производстве противоэпилептических препаратов, пестицидов, например, эндосульфана, дигидрофурана, а также витаминов В6, А. Мировое производство BED достигает около 5000 т/год [1]. Однако в ходе полугидрирования бутин-2-диола-1,4 до бутен-2-диола-1,4, наряду с насыщением BED до бутандиола-1,4, в зависимости от катализатора и условия проведения реакции в реакционной системе образуется целый ряд побочных продуктов: *цис*- и *транс*-критиловый спирт, *н*-масляный альдегид, *н*-бутанол,  $\gamma$ -оксимасляный альдегид, гидрокси-тетрагидрофуран, бутан и ацеталь, образующийся при конденсации  $\gamma$ -гидроксипутиральдегида и бутандиола-1,4. Никелевым катализаторам присуще полное гидрирование BYD до бутандиола-1,4. Палладиевые катализаторы обладают более высокой активностью, чем никелевые, но для достижения селективности по BED > 60 % необходимо введение модификаторов [1]. Поэтому разработка эффективных катализаторов получения бутен-2-диола-1,4 остается важной задачей.

Новым направлением в «одноатомном» катализе является получение и изучение свойств

фосфидов переходных металлов [2, 3]. В зависимости от стехиометрии компонентов фосфиды металлов образуют различные кристаллические структуры. При этом включение *p*-элемента в структуру металла позволяет нужным образом регулировать геометрическое расположение атомов металла, создавая изолированные атомы или ансамбли.

Целью данной работы явилось исследование свойств кристаллических фосфидов палладия, нанесенных на цеолитный носитель, в полугидрировании бутин-2-диола-1,4 в мягких условиях.

Образцы катализаторов получали восстановлением  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  водородом в присутствии носителя (цеолит Na-ZSM-5, MCM-41) и элементного фосфора в среде ДМФА и последующем прокаливании при 400 °С в инертной атмосфере (Pd-P/ZSM-5(1)) или нанесением из коллоидного раствора (Pd-P/ZSM-5(2)).

В присутствии немодифицированных Pd - катализаторов, независимо от размеров частиц, кинетические закономерности гидрирования BYD близки: скорость гидрирования тройной связи была меньше скорости образующейся олефиновой связи в 5–6 раз, например для циглеровской системы  $\alpha(\text{C}\equiv\text{C}) = 14 \text{ мин}^{-1}$ ,  $\alpha(\text{C}=\text{C}) = 83 \text{ мин}^{-1}$ . Поэтому наряду с термодинамическим фактором большой вклад в снижение селективности по моноену вносит и кинетический фактор. Средняя частота оборотов для нанесенных катализаторов составляла 30  $\text{мин}^{-1}$  при 50 °С и давлении водорода 2 атм. Селективность по BED