

УДК 544.032.4

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Дорошенко М.А., Прохоренко В.С., Худякова Е.В.,
студенты гр. ХОб-151, III курс

Научные руководители: Перкель А.Л., д.х.н., профессор,
Воронина С.Г., д.х.н., профессор, Боркина Г.Г., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

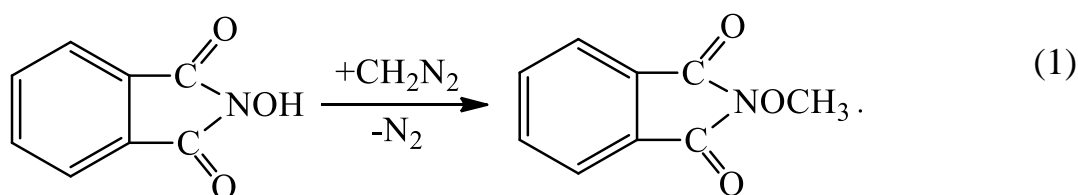
N-гидроксифталиимид (N-ГФИ) – один из наиболее перспективных катализаторов жидкофазного окисления разнообразных органических соединений в ценные кислородсодержащие соединения [1–3]. Изучение и применение N-ГФИ в качестве катализатора жидкофазного окисления тормозится отсутствием доступных методов его аналитического определения. Последние необходимы как для выяснения растворимости N-ГФИ в реакционных средах, так и для контроля за превращениями этого катализатора в окислительных процессах.

Рассмотрение литературных данных показало, что N-ГФИ методом ГЖХ непосредственно не определяют. Но имеются сведения об определении методом ГЖХ O-алкилкильных производных N-ГФИ – N-этоксифталиимида [4].

Целью настоящей работы явилась разработка аналитической методики определения N-ГФИ и на её основе определение влияния температуры на растворимость N-ГФИ в ряде органических растворителей.

На первом этапе была изучена возможность перевода N-ГФИ в N-метоксифталиимид (N-МОФИ) с целью последующего ГЖХ определения по реакции Вильямсона. В качестве растворителей для этой цели использовались пиридин в ацетонитриле [4], N,N-диметилформамид [6], триэтиламин в N,N-диметилформамиде [7] и диметилсульфоксид [8], однако эти препаративные синтезы не удалось осуществить в полумикромасштабе и получить N-МОФИ с удовлетворительным выходом.

На втором этапе рассматривалась возможность перевода N-ГФИ в N-МОФИ обработкой диазометаном по реакции (1) [9]:



Было изучено влияние времени обработки раствора N-ГФИ в ацетонитриле эфирным раствором диазометана на результаты ГЖХ определения N-МОФИ (рис. 1, кривая 1). Видно, что кинетическая кривая накопления N-метоксифталимида имеет максимум, характерный для промежуточных продуктов. Характер кинетической зависимости кривой 1 свидетельствует о протекании наряду с реакцией (1) и побочных реакций. Установлено, что обработка 0,029 М раствора N-МОФИ в ацетонитриле газообразным диазометаном в течение 10 мин приводит к уменьшению концентрации N-МОФИ до $0,013 \pm 0,001$ М.

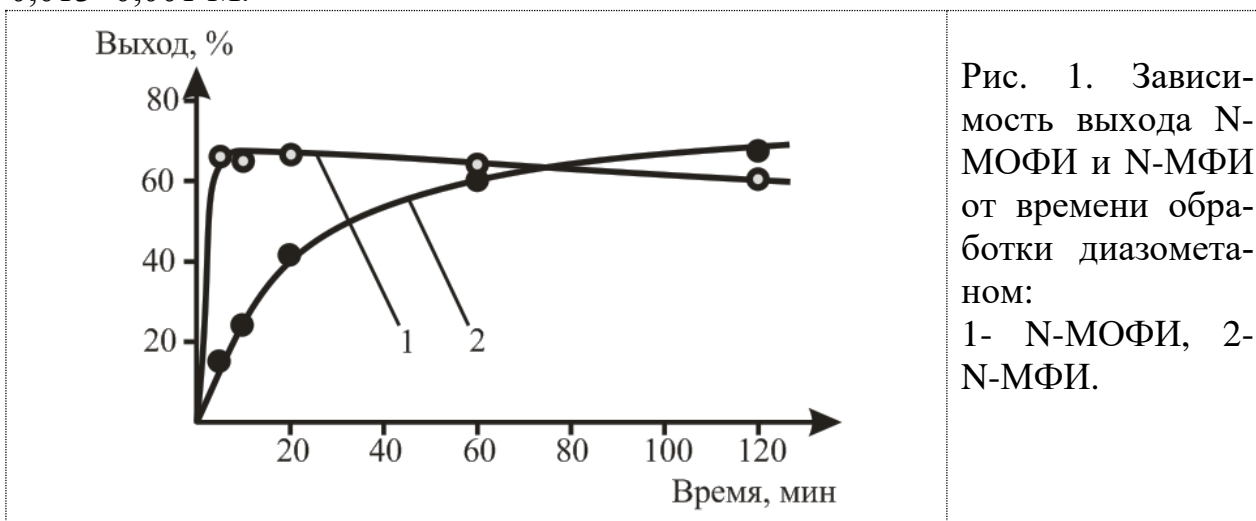
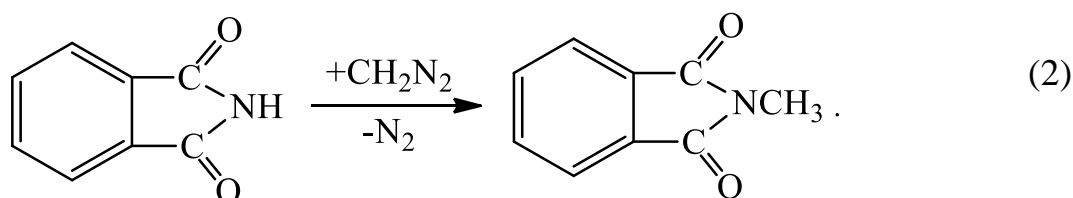


Рис. 1. Зависимость выхода N-МОФИ и N-МФИ от времени обработки диазометаном:
 1- N-МОФИ, 2- N-МФИ.

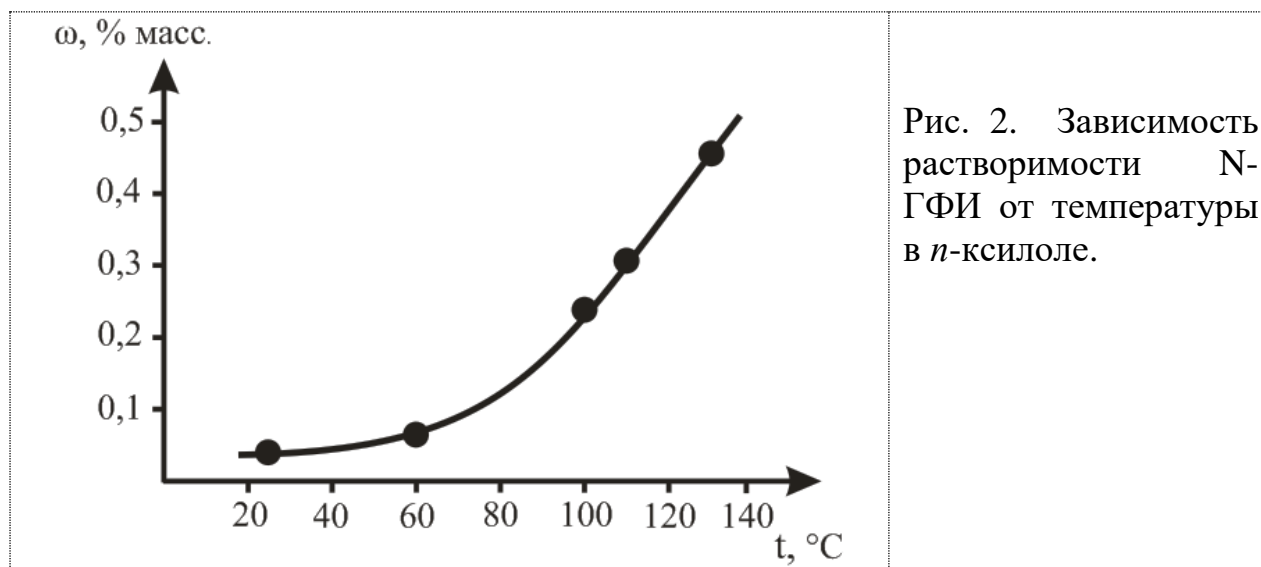
Для устранения искажающего влияния побочных реакций использовали в качестве внутреннего стандарта вещество, которое по свойствам близко к N-ГФИ – фталимид. При обработке фталимида эфирным раствором диазометана в тех же условиях, что и N-ГФИ образуется N-метилфталимид (N-МФИ):



Зависимость выхода последнего от времени обработки представлена на рис. 1, кривая 2. Из рис. 1 видно, что через 70 мин после начала реакции выхода N-МОФИ и N-МФИ близки. Это обстоятельство было использовано для количественного определения N-ГФИ.

Изучение зависимости растворимости N-ГФИ в *n*-ксилоле от температуры (рис. 2, табл.) показало, что она имеет вид характерный для аналогичных зависимостей и, что даже при повышенных температурах растворимость N-ГФИ в *n*-ксилоле не превышает 0,5% масс. Растворимость N-ГФИ в циклогексаноне и его смеси с хлорбензолом существенно выше (табл.), что связано с более высокой полярностью этих систем. Как и следовало ожидать растворимость N-ГФИ и в этих растворителях растёт с повышением температуры (табл.). Данные табл. свидетельствуют о том, что разработанную методику

можно использовать для контроля N-ГФИ в окислительных системах, содержащих этот катализатор.



Таблица

Влияние температуры на растворимость N-гидроксифталимида в некоторых органических растворителях ($n=6$, $P=0,95$)

Растворитель	t, °C	Содержание N-гидроксифталимида	
		$\omega \pm \Delta$, % масс.	s_r
<i>n</i> -Ксилол	130	0,46±0,02	0,04
	110	0,31±0,01	0,03
	100	0,24±0,01	0,04
	60	0,06±0,003	0,04
	25	0,03±0,002	0,05
Циклогексанон	120	8,73±0,28	0,03
	100	8,40±0,27	0,03
	25	3,14±0,10	0,03
Циклогексанон в хлорбензоле*	120	3,77±0,12	0,03
	100	3,21±0,10	0,03
	25	1,01±0,04	0,04

*40 % (об.) циклогексанона в хлорбензоле

Список литературы:

1. Recupero, F. and Punta, C. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide // Chemical Reviews. 2007. № 107. P. 3800–3842.

2. Курганова, Е.А., Сапунов, В.Н., Кошель, Г.Н., Фролов, А.С. Селективное аэробное окисление циклогексил- и *втор*-алкиларенов до гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида // Известия академии наук. Серия химическая. 2016. № 2. С. 2115–2128.

3. Melone, L. and Punta, C. Metal-free aerobic oxidations mediated by *N*-hydroxyphthalimide. A concise review // Beilstein J. Org. Chem. 2013. № 9. P. 1296–1310.

4. Reichelt, H., Faunce, C.A. and Paradies, H.H. Elusive Forms and Structures of *N*-Hydroxyphthalimide: The Colorless and Yellow Crystal Forms of *N*-Hydroxyphthalimide // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 2587–2601.

5. Khan, M. N. and Ariffin, A. Kinetics and mechanism of the cleavage of *N*-methoxyphthalimide (nmpt) in the presence of buffers of tris (hydroxymethyl)aminomethane (tris) and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) // React.Kinet.Catal.Lett. V. 78. № 1. P. 193–200.

6. Carpino, L. A. Oxidative Reactions of Hydrazines. II. Isophthalimides. New Protective Groups on Nitrogen // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 1. P. 98.

7. Bauer, L., Ghosh, B.K. The Synthesis of (Hydroxylamino)alkyl Mercaptans // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 12. P. 4298–4303.

8. Fujii, T., Wu, C.C., Yamada, S. Preparation and Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Alkoxyamines // Chem. Pharm. Bull. 1967. V. 15. № 3. P. 345–349.