

УДК 544.431.2+547.795

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ДИБЕНЗОИЛФУРОКСАНА

© 2025 г. Г. М. Назин¹, А. И. Казаков^{1*}, А. В. Набатова¹,
Г. В. Шилов¹, Л. Л. Ферштат², А. А. Ларин²¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024

После доработки 23.07.2024

Принята в печать 20.09.2024

Калориметрическим методом изучена кинетика разложения дибензоилфуроксана (ДФО) в расплаве и в разбавленных растворах в дифениле и нитробензоле при температурах 116–141 °С. В результате разложения ДФО образуется вещество, которое по своей природе тоже является фуроксаном, но отличается более сложным строением и более высокой температурой разложения. Высокая скорость и необычный состав продуктов распада ДФО объяснены в рамках бирадикального механизма разложения фуроксанов.

Ключевые слова: дибензоилфуроксан, термическое разложение, кинетика, механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X25030036

1. ВВЕДЕНИЕ

Имеется сравнительно небольшое число данных (см. табл. 1) по кинетике и составу первичных продуктов термического разложения неконденсированных дизамещенных фуроксанов (ФО).

Тем не менее для этого типа соединений были сформулированы определенные представления, касающиеся механизма первичной мономолекулярной стадии распада и влияния заместителей на ее скорость. Согласно изложенному в работах [1, 2], разложение ФО указанного типа обычно начинается с разрыва внутрициклической связи O–N(O) с образованием бирадикала, который в развернутом виде выглядит как: $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}^4)-\text{C}(\text{R}^3)=\text{N}\cdot \rightarrow \text{O}$ (БР-1). Энергия активации E этого процесса зависит от способности заместителя R^4 давать четырехзвенную цепочку сопряжения $\text{R}^4-\text{C}=\text{N}-\text{O}\cdot$ и таким образом стабилизировать свободный электрон на атоме O. Еще большее на величину E влияет способность заместителя R^3 понижать электронную плотность на атоме азота в цепочке $\text{R}^3-\text{C}=\text{N}\cdot \rightarrow \text{O}$. Для этого R^3 должен обладать сильными отрицательными индуктивным или мезомерным эффектами.

В то же время, как показывает пример дидамантилфуроксана (табл. 1), кроме электронных

эффектов на энергию активации и скорость разложения ФО могут сильно влиять стерические напряжения между объемистыми заместителями R^3 и R^4 . Особенности проявляются и при разложении ФО, входящего в качестве фрагмента в азепиновые семичленные циклы [3–6].

Предэкспоненциальный множитель A при бирадикальном механизме распада определяется в первую очередь освобождением внутреннего вращения заместителей R^3 и R^4 относительно связи C–C цикла и может иметь значение $10^{14}-10^{16} \text{ c}^{-1}$.

В работе [2] отмечается, что бирадикал БР-1 легко изомеризуется в более устойчивую форму: $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}^4)-\text{C}(\text{R}^3)=\text{N}-\text{O}\cdot$ (БР-2), и при наличии сильного электроотрицательного заместителя R^3 образование БР-2 может происходить непосредственно в переходном состоянии (ПС) реакции. Происходящая при этом замена донорно-акцепторной связи N→O на простую связь N–O приводит к уменьшению дипольного момента молекулы ФО, вследствие чего скорость реакции в полярных растворителях становится меньше, чем в неполярных.

Состав первичных продуктов разложения зависит от способа диспропорционирования БР-1

или БР-2. В большинстве случаев диспропорционирование идет через разрыв связи С–С фуросанового цикла с образованием двух молекул нитрилоксидов $R^{3(4)}CNO$. При температурах выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ нитрилоксиды быстро изомеризуются в изоцианаты $R^{3(4)}NCO$. Изомеризация, по-видимому, требует значительной энергии активации, поэтому скорость изомеризации сравнительно невелика, и даже при высоких температурах нитрилоксиды могут быть перехвачены таким сравнительно слабым диенофилом, как бензонитрил [1]. При этом вместо изоцианатов образуются производные оксадиазола.

Известны случаи, когда и в отсутствие каких-либо добавок при разложении ФО, кроме нитрилоксидов, образуются другие продукты. Например, при разложении 3-метил-4-нитрофуросана диспропорционирование идет, по крайней мере частично, с сохранением связи С–С и образованием кетона $MeC(O)CN$ (см. табл. 1). Еще более яркий пример необычного состава продуктов дает 3,4-дibenзоилфуросан (ДБФО). В работе [7] показано, что при кипячении ДБФО в толуоле вместо ожидаемого образования двух молекул $PhC(O)-C\equiv N\rightarrow O$ происходит внутримолекулярная перегруппировка, которая заключается в переносе одной из бензоильных групп $PhC(O)$ на внутрциклический атом кислорода, и в результате образуется нитрилоксид (1). По-видимому, из-за низкой температуры, при которой идет разложение ДБФО, соединение 1 не успевает изомеризоваться в изоцианат и вместо этого димеризуется с образованием фуросана (2) – устойчивого соединения с температурой плавления $189\text{ }^\circ\text{C}$. Выход соединения 2 через 18 ч кипячения составляет 83%. В работе [7] приведены также доказательства строения соединения 2.

Второй особенностью ДБФО является необычно низкая его стабильность по сравнению с другими простыми ФО. Разложение ДБФО протекает с заметной скоростью уже при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как для других простых ФО температура разложения равна $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Чтобы объяснить обе эти особенности разложения ДБФО, в данной работе проведено детальное кинетическое изучение реакции разложения этого соединения в расплаве и в растворах. Кроме того, методом рентгеноструктурного анализа (РСА) были определены кристаллическая структура и строение молекул ДБФО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

3,4-Дибензоилфуросан был получен при обработке ацетофенона разбавленной азотной кислотой ($\sim 1.4\text{ г/см}^3$) согласно литературной методике [9]. Спектральные и аналитические данные полученного соединения находятся в полном соответствии со структурой и с опубликованными ранее данными. Спектр ^1H -ЯМР (300 МГц , CDCl_3 , δ , (м.д.)): 7.45–7.62 (4H, м, Ph), 7.67–7.78 (2H, м, Ph), 7.85–7.91 (2H, м, Ph), 8.19–8.26 (2H, м, Ph); ^{13}C -ЯМР (75.5 МГц , CDCl_3 , δ , (м.д.)): 111.6, 129.0, 129.1 (2C), 129.7, 130.6, 133.9, 135.3, 135.5, 154.3, 180.5, 181.8.

Кинетические измерения выполнены в запаянных ампулах калориметрическим методом на микрокалориметре ДАК-1-2, разработанном и изготовленном в ИПХФ РАН (Россия) [10], с чувствительностью 10^{-6} Вт. Объем ампул – 2.0 см^3 . Навеска ДБФО во всех случаях составляла (20 ± 1.0) мг. Для проведения реакции в растворах указанное количество ДБФО смешивали с растворителем в соотношении 1 : 100 по весу.

На рис. 1–3 в координатах $\eta - t$ ($\eta = Q_t/Q_\infty$, где Q_t – текущее, а Q_∞ – полное тепловыделение) показаны кинетические кривые разложения ДБФО в жидком состоянии, а также в растворе дифенила (ДФ) и нитробензола (НБ). Эти растворители сильно различаются по величине относительной диэлектрической проницаемости (2 и 36 соответственно) и использованы для проверки зависимости скорости разложения ДБФО от полярности среды. На рис. 1–3 точками показаны экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по уравнению реакции 1-го порядка. Первый порядок реакции выполняется во всех случаях. Из сравнения опытов 4 и 5, показанных на рис. 1, видно, что изменение m/V в 10 раз при разложении жидкого ДБФО на скорость реакции не влияет.

Для проверки воспроизводимости кинетических измерений было проведено несколько дополнительных опытов при температуре $141.2\text{ }^\circ\text{C}$ с чистым ДБФО и с его растворами в ДФ и НБ. Во всех случаях реакция доходит до полной остановки тепловыделения, и кинетические кривые хорошо описываются уравнением реакции 1-го порядка. Для примера на рис. 4 и 5 приведены данные по разложению ДБФО соответственно в расплаве и растворе ДФ. Эти опыты демонстри-

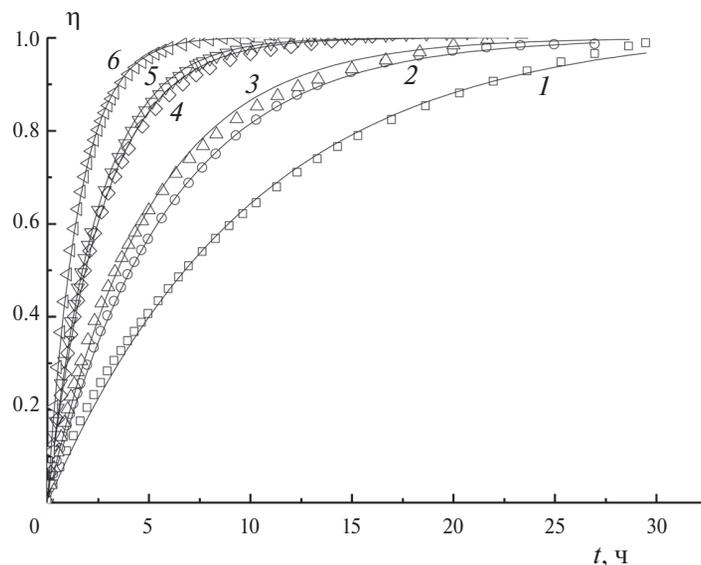


Рис. 1. Кинетические кривые разложения ДБФО при разных температурах (°C): 1 – 116.0; 2 – 121.4; 3 – 125.4; 4 – 130.8 ($m = 20$ мг); 5 – 130.8 ($m = 200$ мг); 6 – 136.2.

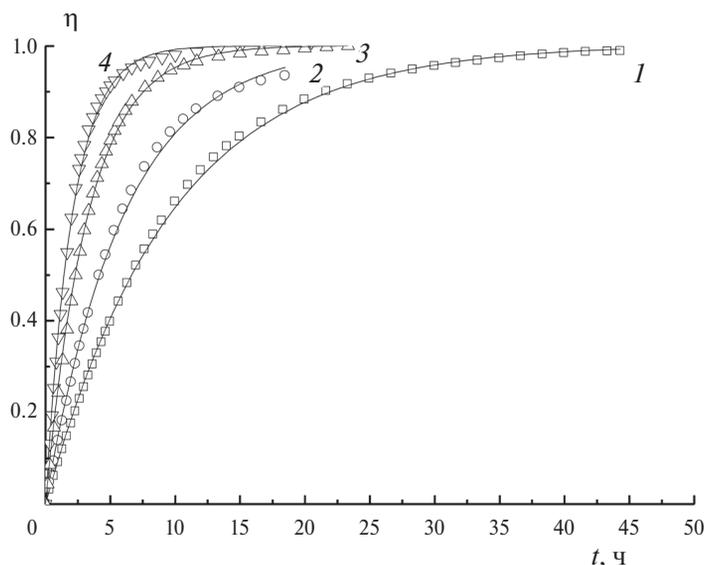


Рис. 2. Кинетические кривые разложения ДБФО в 1%-ном растворе в ДФ при следующих температурах (°C): 1 – 116.0, 2 – 121.4, 3 – 125.4, 4 – 130.8.

руют хорошую воспроизводимость calorиметрических измерений. Точность измерения констант скорости составляет около 5%, что обеспечивает надежное определение величины энергии активации реакции, несмотря на сравнительно небольшой интервал температур, в котором проводилось измерение скорости.

Константы скоростей разложения ДБФО при различных температурах приведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что константы скорости разложения в растворе НБ при всех температурах, хотя и не на много, но меньше, чем в ДФ.

По данным табл. 2 были построены аррениусовские зависимости $\lg k_1 - 1/T$ и найдены кинетические параметры реакции (табл. 3).

Разложение промежуточного продукта распада ДБФО. Согласно изложенному в книге [11], разложение ДБФО при низких температурах приводит к образованию соединения 2, которое само является фуроксаном. Для того чтобы убедиться в этом, нужно провести разложение продукта, который остается после распада ДБФО, повысив температуру до 200–220 °C, и сравнить его по скорости разложения с другими фуроксанами.

Таблица 1. Значения скоростей и состав продуктов разложения фуруксанов

R ³	R ⁴	Среда	T, °C	E, кДж/моль	lg(A, с ⁻¹)	10 ⁵ · k, с ⁻¹ при 200 °C	Продукты реакции		Ссылка
							первичные	конечные	
Me	Me	газ	200–240	167.4	14.2	0.6	MeCNO	MeNCO	[1]
Ph	Ph	дифенил	203–235	189.5	16.0	1.2	PhCNO	PhNCO	[2]
Me	NO ₂	газ	200–240	167.4	14.2	5.2	MeCNO MeC(O)CN	MeNCO MeC(O)CN (30%)	[1]
		дифенил	180–200	171.6	15.2	1.8	–	–	[2]
Ph	NO ₂	газ	180–200	161.2	14.8	105	–	–	[1]
PhC(O)	PhC(O)	толуол	110	–	–	–	1*	2*	[7]
Ad	Ad	CCl ₄	80	–	–	–	AdCNO	AdNCO	[8]

*Структуры соединения **1** и **2** представлены на рис. 7.

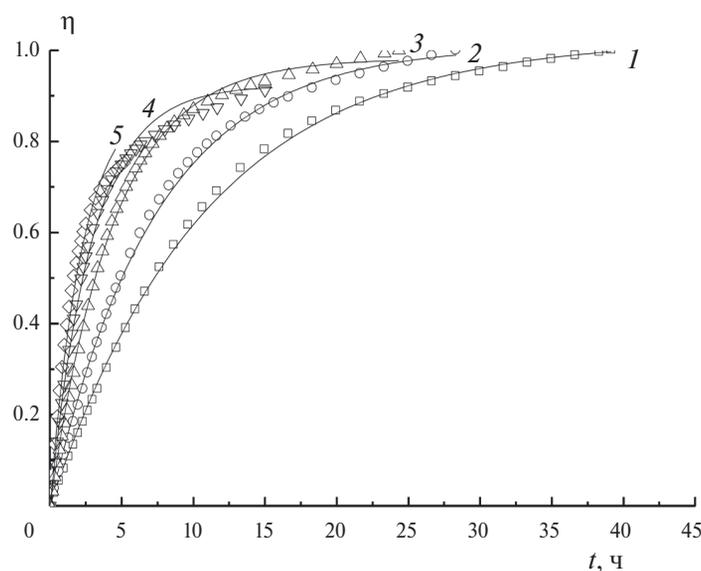


Рис. 3. Кинетические кривые разложения ДБФО в 1%-ном растворе в НБ при следующих температурах (°C): 1 – 116.0, 2 – 121.4, 3 – 125.4, 4 – 130.8, 5 – 136.2.

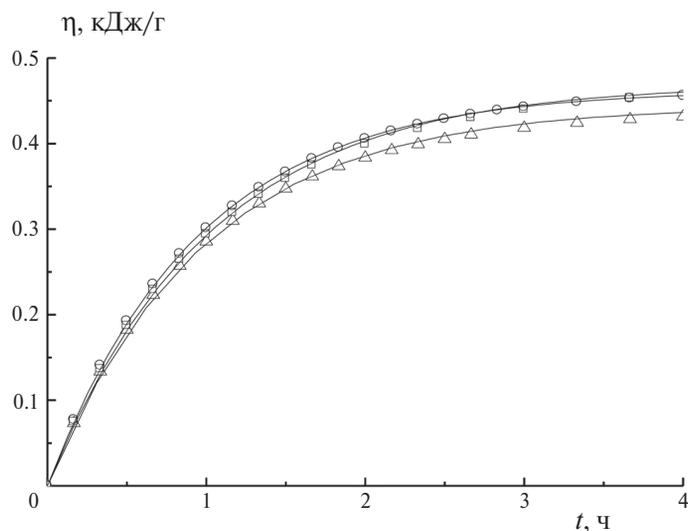


Рис. 4. Кинетические кривые разложения ДБФО при 141.2 °C и $m/V = 10^{-3}$ г/см³.

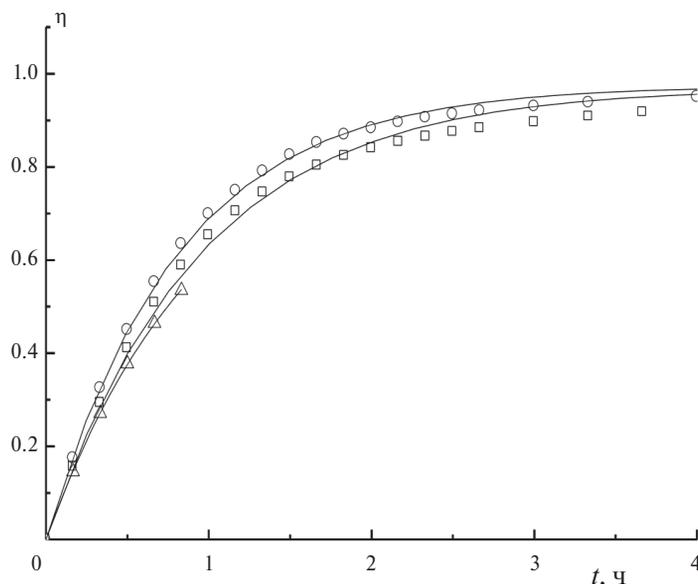


Рис. 5. Кинетические кривые разложения ДБФО в растворе ДФ при 141.2 °С и концентрации $8.7 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

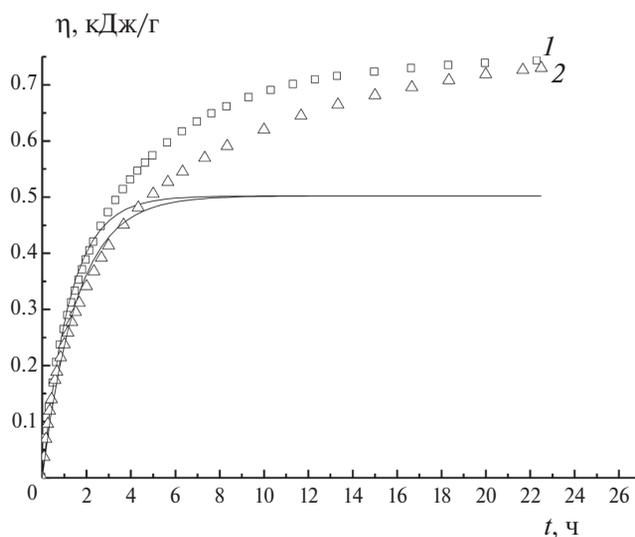


Рис. 6. Кинетические кривые разложения при 209.4 °С конечного продукта, полученного при распаде ДБФО при 141.2 °С. Точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению 1-го порядка; 1 – ДБФО чистый, $k_1 = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; 2 – раствор ДБФО в НБ, $k_1 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Отметим, что в указанном интервале температур разложение всех фуроксанов простого типа протекает с удобной для измерения скоростью (табл. 1). К сожалению, соединение **2** в чистом виде при разложении ДБФО не получается. Конденсированный остаток после полного разложения ДБФО при 141.2 °С представляет собой при комнатной температуре вязкую жидкость коричневого цвета. Тем не менее полагая, что в этой смеси содержится соединение **2**, мы провели разложение конденсированного остатка при 210 °С. Результаты опыта представлены на рис. 6.

Кинетическая кривая 1 (рис. 6), соответствующая распаду продукта разложения чистого ДБФО, до глубины превращения в 60% описывается уравнением 1-го порядка. Константа скорости начальной стадии $k_1 = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Близкие результаты получаются и при разложении продукта, образующегося из ДБФО, растворенного в ДФ. Значения этих констант по порядку величины совпадают со значениями k_1 других неконденсированных фуроксанов. Так, например, значения k_1 при 209.4 °С, оцененные по данным табл. 1, равны: $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для диметилфуроксана в парах,

Таблица 2. Константы скорости разложения ДБФО в расплаве и в растворах ДФ и НБ

T, °C	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$		
	ДБФО	ДБФО в ДФ	ДБФО в НБ
116	2.6	2.9	2.6
121.4	4.7	4.6	3.7
125.4	5.6	8.4	6.4
130.8	10	—	—
130.8	11	13	11
136.2	18	—	17
141.2	27	29	25

$0.3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для дифенилфуроксана в ДФ, $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ для 3-метил-4-нитрофуроксана в ДФ. Все эти результаты подтверждают, что соединение **2** действительно является фуроксаном, который имеет реакционную способность, типичную для обычных неконденсированных соединений этого типа.

Строение ДБФО. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на монокристалльном дифрактометре XCalibur производства компании Agilent (USA) с CCD-детектором EOS при температуре 100 К. Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. В кристаллической структуре из разностных синтезов выявлены разупорядочные позиции атомов, они были уточнены с наложением ограничений на заселенность. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в схеме наездника. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, кристаллическая структура расшифрована и уточнена в centrosymmetric пространственной группе $C2/c$. Независимая часть включает одну молекулу, на одну элементарную ячейку приходится восемь молекул. Она стабилизируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Позиция внециклического атома кислорода (O2), соединенного с циклом донорно-акцепторной связью N→O, сильно разупорядочена. Эта разупорядоченность связана с наличием в твердой фазе двух стереоизомеров, в которых атом O₂ оказывается присоединенным к разным атомам азота гетероцикла. Плоскости фенильной и C=O-групп практически совпадают. Однако углы между плоскостями бензольных колец и плоскостью фурок-

Таблица 3. Кинетические параметры разложения ДБФО

Среда	E, кДж/моль	lg(A, c ⁻¹)
Расплав	126.0 ± 3.8	12.3 ± 0.5
Раствор в ДФ	125.5 ± 5.4	12.3 ± 0.7
Раствор в НБ	128.2 ± 2.9	12.6 ± 0.4

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в фуроксановом цикле молекулы ДБФО и ее аналогов

Связь	Заместитель		
	PhC(O)–	Ph–	p-ClC ₆ H ₄ C(O)–
C–C	1.412 (1.417)	1.411	1.430
C–N	1.310 (1.302)	1.317	1.298
C–N(O)	1.328 (1.323)	1.312	1.310
N–O	1.381 (1.373)	1.360	1.376
N(O)–O	1.448 (1.448)	1.418	1.478
N→O	1.140 (1.155)	1.186	1.209

санового цикла оказались различными, они составляют 51° и 41°. При этом атомы кислорода карбонильной группы располагаются с разных сторон фуроксанового цикла.

Заселенности разных позиций атома O2 составляют 0.72 и 0.28. Таким образом, кристаллическая структура включает в себя 78% одного изомера и 28% другого. Межатомные расстояния в фуроксановом цикле молекулы ДБФО приведены в табл. 4. Эти расстояния являются средневзвешенными от двух изомеров.

Близкие результаты по строению были получены на дифрактометре Synergy S производства компании Rigaku (Japan) с детектором NuPIX600HE при 100 К. Заселенности изомеров составляют 0.635 и 0.365, длины связей (приведены в табл. 4 в скобках) также различаются незначительно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетический эксперимент показал, что высокая скорость разложения ДБФО связана с очень низкой энергией активации, которая оказалась на 40–60 кДж/моль меньше, чем у всех других исследованных простых фуроксанов. Этот результат можно объяснить в рамках бирадикального механизма распада ФО, первой стадией которого является разрыв связи O–N(O). Снижение энергии диссоциации этой связи происходит из-за сильного электронного влияния группы C=O. Имея большой отрицательный индуктивный эффект, эта группа к тому же способна вступать в сопряжение

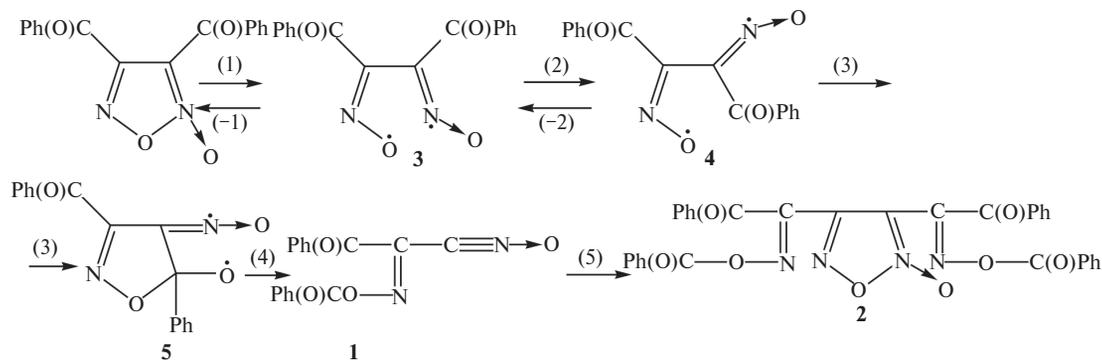


Рис. 7. Схема реакции разложения ДБФО.

с π -связями фуросана. Действуя из положения C2, группа C=O за счет сопряжения стабилизирует свободный электрон на атоме O \cdot , а находясь у атома углерода C1, понижает электронную плотность на атоме N1, уменьшая тем самым энергию разрыхляющей орбитали, которую занимает неспаренный электрон, находясь в α -положении к двойной связи C=N.

Скорость разложения ДБФО слабо зависит от полярности растворителя, что согласно [2], подтверждает бирадикальный механизм реакции и свидетельствует об отсутствии изомеризации свободного радикала $>C=N\cdot \rightarrow O$ в $>C=N-O\cdot$ непосредственно в ПС. Поэтому структура группировки $>C=N\cdot \rightarrow O$ при разрыве связи O-N(O) остается без изменения.

Согласно [11], мономолекулярные реакции раскрытия циклов, идущие по бирадикальному механизму, из-за высокой вероятности рекомбинации циклического бирадикала протекают по типу двухстадийной последовательной реакции с обратимой первой стадией. Соответственно, распад по этому механизму имеет два ПС. К этому выводу можно добавить, что состав продуктов циклораспада всегда определяется реакцией диспропорционирования, но лимитирующим процессом эта стадия может стать только в том случае, если выполняется условие $E_{dispr} > E_1$, где E_1 — энергия активации образования бирадикала. Чем меньше E_1 , тем больше вероятность выполнения этого условия. Именно такой случай по-видимому, реализуется при разложении ДБФО.

Приведенной трактовке бирадикального механизма и указанному выше составу продуктов соответствует схема разложения ДБФО, показанная на рис. 7. В первичном бирадикале 3 устанавливается вращательное равновесие, и когда бен-

зоильная группа сближается с иминоксильным радикалом, происходит быстрое присоединение иминоксильного радикала к двойной связи C=O. Эта реакция протекает через циклическое пятичленное ПС, строение которого близко к структуре бирадикала 5. Циклическое строение ПС полностью исключает вращение вокруг связи C—C фуросанового цикла, что и приводит к пониженному значению A . Низкое значение A согласуется с предположением, что в случае ДБФО лимитирующей стадией реакции разложения является диспропорционирование.

Бирадикал 5 быстро превращается в соединение 1 (нитрилоксид). Высокая эффективность стадии (4) на рис. 7 объясняется большим тепловым эффектом и положительным значением энтропии активации этой реакции. Нитрилоксид по причинам, указанным в вводной части, не успевает изомеризоваться в изоцианат и вместо этого димеризуется с образованием соединения 2. Отметим, что схема разложения ДБФО, созданная с учетом кинетических закономерностей и состава продуктов реакции, содержит в себе детальный механизм перегруппировки ДБФО в соединение 1, обнаруженной в работе [7].

Причина появления стереоизомеров в твердой фазе у таких симметричных соединений, как ДБФО, была установлена в работе [12]. В этой работе при исследовании строения дифенилфуросана было обнаружено, что поворот одной фенильной группы относительно плоскости фуросанового цикла составляет 19° , а второй — 61° . Авторы [12] считали, что стереоизомерия фуросанов связана в первую очередь с реакцией их таутомеризации. При кристаллизации вещества все вращательные движения затормаживаются, и в кристалле остается только один самый стабиль-

ный конформер, в котором, как показывает опыт, заместители фиксируются при разных углах поворота относительно плоскости фуроксанового цикла. Таким образом, в момент кристаллизации симметрия молекулы и, соответственно, таутомерное равновесие нарушаются, что и приводит к появлению стереоизомеров.

Межатомные расстояния в фуроксановом цикле ДБФО и родственных соединений, найденные методом РСА, являются средневзвешенными от двух изомеров. По этой причине они, по-видимому, отличаются от длин связей в молекулах, находящихся в жидкой фазе. Возможно, однако, что влияние стереоизомерии на длину внутрциклической связи O—N(O), с расщепления которой начинается реакция разложения, будет небольшим, и сохранится определенная корреляция между длиной и энергией диссоциации этой связи. В этом случае по данным табл. 4 можно заключить, что скорость разложения должна возрастать в ряду заместителей Ph—, PhC(O)—, *p*-ClC₆H₄C(O)—.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что разложение ДБФО в жидкой фазе протекает по закону реакции 1-го порядка с энергией активации, составляющей 126.0 кДж/моль, и предэкспоненциальным множителем $A = 10^{12.3} \text{ с}^{-1}$. Скорость реакции слабо зависит от полярности растворителя. Конечным продуктом реакции является фуроксан более сложного строения.

В соответствии с предложенным ранее бирадикальным механизмом разложения фуроксанов первой стадией является разрыв связи O—N(O). Из-за сильного электронного влияния группы C=O энергия диссоциации связи O—N(O) мала, и лимитирующей стадией процесса становится реакция диспропорционирования первичного бирадикала, которая имеет более высокую энергию активации. Диспропорционирование идет без разрыва связи C—C фуроксанового цикла и начинается с присоединения иминоксильного радикала к двойной связи C=O. Эта стадия имеет пятичленное циклическое переходное состояние, в котором полностью затормаживаются внутренние вращения вокруг связей C—C, что и приводит к пониженному значению наблюдаемой величины A .

Предложена схема реакции, учитывающая все кинетические закономерности и состав продуктов разложения ДБФО. Эта схема включает также детальный механизм ацильной перегруппировки ДБФО, обнаруженной и описанной в работе [7].

Пример реакции разложения ДБФО показывает, что, кроме обычного механизма диспропорционирования первичного бирадикала через разрыв связи C—C с образованием двух молекул нитрилоксидов, возможны и другие способы диспропорционирования, связанные прежде всего с реакцией присоединения иминоксильного радикала к кратным связям.

Работа выполнена по темам государственных заданий №№ 124020100045-5, 124013100856-9 и 124013100858-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокудин В.Г., Назин Г.М., Манелис Г.Б. // ДАН СССР. 1980. Т. 255. № 4. С. 917.
2. Назин Г.М., Казаков А.И., Набатова Л.Л., Ферштат Л.Л., Ларин А.А. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 4. С. 37.
3. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23050047>
4. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23090030>
5. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 3. С. 46.
6. Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В. и др. // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 4. С. 29.
7. Brittelli D.R., Boswell G.A., Jr. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 316. <https://doi.org/10.1021/jo00315a018>
8. Barbaro G., Battaglis A., Dondoni A. // J. Chem. Soc. B. 1970. P. 588. <https://doi.org/10.1039/J29700000588>
9. Snyder H.R., Boyer N.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4233. <https://doi.org/10.1021/ja01621a021>
10. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машикинов Л.Б., Тернер Ю.Э. // Тр. шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
11. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
12. Mellini M., Merlino S. // Acta Cryst. 1976. V. B32. P. 1079. <https://doi.org/10.1107/S0567740876004706>

KINETICS AND MECHANISM OF DECOMPOSITION OF DIBENZOYLFUROXANE

G. M. Nazin¹, A. I. Kazakov^{1*}, A. V. Nabatova¹, G. V. Shilov¹, L. L. Fershtat², A. A. Larin²

¹ *FRC PCP MC of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

² *Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

The kinetics of decomposition of dibenzoyl furoxane (DBFO) in a melt and in dilute solutions in biphenyl and nitrobenzene at a temperature of 116–141 °C was studied by the calorimetric method. As a result of the decomposition of DBFO, a substance is formed, which by its nature is also furoxane, but differs in a more complex structure and a higher decomposition temperature. The high rate and unusual composition of the decomposition products of DBFO are explained within the framework of the biradical mechanism of decomposition of furoxanes.

Keywords: dibenzoylfuroxane, thermal decomposition, kinetics, mechanism.

REFERENCES

1. V.G. Prokudin, G.M. Nazin, G.B. Manelis, Dokl. Akad. Nauk SSSR. 255, 917 (1980) [in Russian].
2. G.M. Nazin, A.I. Kazakov, A.V. Nabatova et al., Russ. J. Phys. Chem. B. **18**(2), 456 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124020283>
3. A.I. Kazakov, D.B. Lempert, A.V. Nabatova et al., Russ. J. Phys. Chem. B. **17**(3), 673 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123030041>
4. A.I. Kazakov, D.B. Lempert, A.V. Nabatova et al., Russ. J. Phys. Chem. B. **17**(5), 1083 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050032>
5. A.I. Kazakov, D.B. Lempert, A.V. Nabatova et al., Russ. J. Phys. Chem. B. **18**(2), 436 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S199079312402009X>
6. A.I. Kazakov, D.B. Lempert, A.V. Nabatova et al., Russ. J. Phys. Chem. B. **18**(2), 450 (2024).
<https://doi.org/10.1134/S1990793124020210>
7. D.R. Brittelli, G.A. Boswell Jr. J. Org. Chem. **46**, 316 (1981).
<https://doi.org/10.1021/jo00315a018>
8. G. Barbaro, A. Battaglis, A. Dondoni. J. Chem. Soc. B. 588 (1970).
<https://doi.org/10.1039/J29700000588>
9. H.R. Snyder, N.E. Boyer. JACS. **77**, 4233 (1955).
<https://doi.org/10.1021/ja01621a021>
10. L.N. Galperin, Yu.R. Kolesov, L.B. Mashkinov, Yu.E. Turner. In Proceedings of the Sixth All-Union Conference on Calorimetry (Metsniereba, Tbilisi, 1973), P. 539 [in Russian].
11. S.W. Benson, Thermochemical Kinetics. (John Wiley and Sons, INC. New York-London-Sydney, 1968).
12. M. Mellini, S. Merlino. Acta Cryst. B32, 1079 (1976).
<https://doi.org/10.1107/S0567740876004706>