

ІНІЦІОВАННЯ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛІЮ ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ В ПРИСУТНОСТІ *N*-ГІДРОКСИСУКЦИНІМІДУ

*Гринда Юрій*¹, Новохатко Анастасія¹, Хавунко Оксана¹, Опейда Любов¹,
Якимович Андрій², Гевусь Орест²

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л. М. Литвиненка НАН України

²Інститут хімії та хімічних технологій Національного університету
«Львівська політехніка»
opeida_l@yahoo.com

Удосконалення процесів каталітичного окиснення органічних сполук нафтохімічного та вуглехімічного походження, що реалізуються в промислових масштабах, для одержання важливих кисневмісних продуктів, залишається актуальною задачею. Використання органокаталізу, а саме систем на основі *N*-гідроксидів, дозволяє підвищити швидкість і селективність процесу. Зокрема перспективними є системи *N*-гідроксидів – неорганічний оксидант. Під цим кутом зору становить інтерес вивчення системи *N*-гідроксисукцинімід (NHSI) – перманганат калію (KMnO₄).

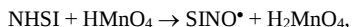
У роботі досліджували окиснення кумолу в інертному до окиснення розчиннику – ацетонітрилі, за присутності NHSI–KMnO₄ при 25 °C у слабо кислому середовищі. Кінетику витрати MnO₄[–] вивчали фотоколориметрично. Виявлено, що швидкість витрачання перманганат-іонів суттєво збільшується при додаванні *N*-гідроксисукцинімиду у реакційну суміш, де знаходяться кумол та KMnO₄ (табл. 1). Кінетичні прямі добре спрямляються у напівлогарифмічних координатах.

Табл. 1. Залежність константи швидкості (*k*) реакції витрати MnO₄[–] при окисненні розчинів кумолу та кумолу + NHSI в ацетонітрилі від концентрації кумолу. 25 °C, [KMnO₄] = 2,67 · 10^{–4} моль/л, [CH₃COOH] = 0,066 моль/л

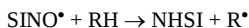
[C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂], моль/л	[NHSI], моль/л	<i>k</i> · 10 ⁴ , c ^{–1}
0,022	0	0,31
	0,0053	4,2
0,065	0	2,0
	0,0053	7,3
0,11	0	3,4
	0,0053	8,8
0,15	0	6,5
	0,0053	16,0
1,43	0	46,0
	0,0053	50,0

Першою стадією окиснення кумолу в ацетонітрилі перманганатом калію є відрив атома водню від C–H зв'язку перманганатом, а у кислому середовищі його протонованою формою H₂MnO₄(+), яка є активнішою, ніж непротонований перманганат-іон, з утворенням радикалів: (HO)₂MnO₂(+) + RH → (HO)₃MnO(+) + R[•], що підтверджується квантово-хімічними розрахунками (MOPAC2016).

Дослідження кінетики окиснення кумолу (RH) молекулярним киснем за присутності NHSI та KMnO₄ показало, що реакція перебігає як у випадку NHSI, де невелика швидкість ініціювання забезпечується реакціями NHSI з киснем, так і KMnO₄, що реагує з молекулами кумолу з утворенням R[•]. Пришвидшення ж окиснення кумолу *N*-гідроксисукцинімідом за присутності KMnO₄, можна пояснити відривом атома водню від O–H зв'язку NHSI з утворенням сукцинімід-*N*-оксильного радикалу (SINO):



який в свою чергу може відривати атом водню від C–H зв'язку кумола:



Утворені радикали беруть участь у подальшому ланцюговому процесі окиснення.