

РОЛЬ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ В РЕАКЦІЇ *N*-ГІДРОКСИМІДІВ З ПЕРМАНГАНАТ-ІОНАМИ В ОРГАНІЧНОМУ РОЗЧИННИКУ

Опейда Л. І.¹, Волкова Л. К.¹, *Новохатько А. О.*²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
Київ, Україна

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і
вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів, Україна
li.opeida@gmail.com

Органокатализатори, зокрема *N*-гідроксиміди (ННІ), широко застосовуються при аеробному окисненні органічних сполук. *N*-гідроксифталімід (ННПІ) та *N*-гідроксисукцинимід (ННСІ) вивчено найширше. Показано ефективність бінарних каталітичних систем, що містять перманганат калію та ННІ, у радикально-ланцюгових реакціях окиснення, прискорення яких системою ННІ+KMnO₄ пояснюється взаємодією між ННІ та KMnO₄ у стадії ініціювання. Тому важливо було дослідити реакції ННІ з KMnO₄.

У даній роботі розглянуто вплив оцтової кислоти на реакції ННПІ та ННСІ з KMnO₄. Досліди проводили при 298 К в ацетонітрилі (MeCN) з додаванням CH₃COOH. Кінетику реакцій вивчали фотоколориметрично за витратою перманганат-іонів MnO₄⁻. Показано, що витрата MnO₄⁻ у системах ННСІ+ KMnO₄ і ННПІ+KMnO₄ в чистому ацетонітрилі практично не відбувається. При додаванні оцтової кислоти швидкість реакції в обох системах значно прискорюється і залежить від її концентрації (рис. 1).

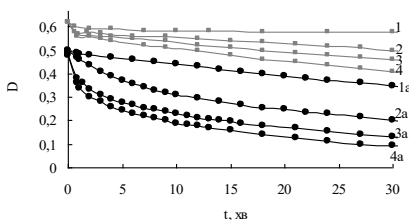


Рис. 1. Кінетичні криві витрати MnO₄⁻ за зміною оптичної густини (D) розчинів у MeCN в реакціях ННСІ (1, 2, 3, 4) та ННПІ (1а, 2а, 3а, 4а) з перманганатом калію при 298 К, λ = 540 нм. [KMnO₄] = 2,5·10⁻⁴ моль/л, [NHSI] = [NHPI] = 8·10⁻⁴ моль/л. [CH₃COOH], моль/л: 1, 1а – 0,29; 2, 2а – 0,58; 3, 3а – 0,87; 4, 4а – 1,16

Побудовані, за даними рисунка, напівлогарифмічні анаморфози залежностей абсорбції реакційного розчину від часу добре (R² = 0,99) спрямляються в координатах log D – t, що свідчить про перший порядок за [KMnO₄]. Константи швидкості (k) реакцій першого порядку надано в табл. 1.

Таблиця 1. Залежність величин k реакцій ННСІ та ННПІ з KMnO₄ в MeCN від [CH₃COOH]. [KMnO₄] = 2,5·10⁻⁴ моль/л, [NHPI] = [NHSI] = 8·10⁻⁴ моль/л

[CH ₃ COOH], моль/л	k _{NHPI} ·10 ³ , хв ⁻¹	k _{NHSI} ·10 ³ , хв ⁻¹	k _{NHPI} / k _{NHSI}
0,29	4,7	0,6	7,8
0,58	9,7	2,0	4,9
0,87	12,0	3,0	4,0
1,16	13,4	4,1	3,3

Дані таблиці показують, що при збільшенні [CH₃COOH] константи швидкості окиснення перманганатом калію ННПІ та ННСІ зростають у 2,85 разів для ННПІ і у 6,8 – для ННСІ, відношення між константами k_{NHPI}/k_{NHSI} знижується у 2,4 рази, реактивність системи ННПІ+KMnO₄ залишається вищою за реактивність ННСІ+KMnO₄.

Зменшення величини k_{NHPI}/k_{NHSI} з ростом [CH₃COOH] вимагає спеціального дослідження. Однак, через дію іонів H⁺, CH₃COO⁻ і самої кислоти CH₃COOH на перманганат калію та органокатализатори, можна припустити утворення нових активних частинок, реактивність яких буде іншою, ніж у MnO₄⁻, ННСІ та ННПІ.