

ІНІЦЮВАННЯ РАДИКАЛЬНО-ЛАНЦЮГОВОГО АЕРОБНОГО ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ПЕРМАНГНАТОМ

Опейда Л. І.¹, Шепарович Р. Б.², Волкова Л. К.¹, Новохатько А. О.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна. li.opeida@gmail.com

²Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України, Львів, Україна

Показано, що окиснення в рідкій фазі перманганатом калію (KMnO_4) зв'язків С–Н вуглеводнів (RH) відбувається через відрив Н-атомів, тобто з утворенням С-центрованих радикалів $\text{R}^\cdot$. Далі від $\text{R}^\cdot$ може відриватися електрон з утворенням карбокатіону (R^+) та його комплексу з аніоном MnO_4^- , який розпадається до молекулярного продукту. В аеробних умовах $\text{R}^\cdot$ реагує з дифузійною швидкістю з O_2 , утворюючи $\text{ROO}^\cdot$, які ініціюють радикально-ланцюгове окиснення RH значно швидше, ніж окислюються до R^+ . Тобто для окиснення перестають бути необхідними ініціатори або каталізatori гомолітичного розкладу утворюваних гідропероксидів. Вивчення дії KMnO_4 в таких реакціях є актуальним, оскільки він викликає окиснення при вмісті у реакційній суміші набагато меншому, ніж коли він діє як стехіометричний окисник.

Метою даної роботи є вивчення ініціувальної дії KMnO_4 у радикально-ланцюговому аеробному окисненні кумолу (RH) в ацетонітрильному (ACN) розчині газоволюметричним дослідженням кінетики поглинання O_2 . На рис. 1 наведено кінетику поглинання O_2 розчином RH в ACN з KMnO_4 та 2,2-азобіс(ізобутиронітрилом) (AIBN).

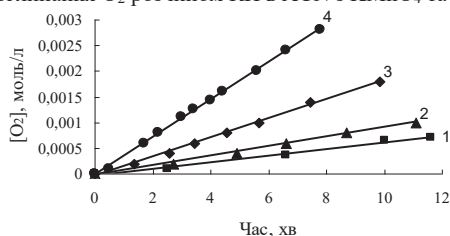


Рис.1. Кінетика поглинання O_2 при 40 °C, парціальному тиску кисню 760 мм рт. ст. у системах: 1,76M RH – 0,01M AIBN – ACN (лінія1) та 1,76M RH – KMnO_4 – ACN при $[\text{KMnO}_4]$ (M) = $0,8 \cdot 10^{-3}$ (лінія 2), $3,2 \cdot 10^{-3}$ (3), $1,29 \cdot 10^{-2}$ (4).

За відсутності KMnO_4 поглинання O_2 у розчинах ACN–RH не спостерігається, тобто ініціювання ланцюгів не відбувається. Додавання KMnO_4 приводить до поглинання O_2 і свідчить про те, що KMnO_4 конкурує з AIBN, найефективнішим з ініціаторів (рис.1, лінії 1–4; табл.1, № 1–№4). При $[\text{KMnO}_4]$, взятій в 12,5 разів меншій від $[\text{AIBN}]$, швидкість реакції зростає в 1,3 рази (рис. 1, лінії 1,2; табл. 1, № 1 і № 4).

Таблиця 1. Величини r_{O_2} при окисненні 1,76 М кумолу в розчинах ACN – RH з добавками KMnO_4 , AIBN, NHSI та іонулу

№ з/п	$[\text{AIBN}]$, М	$[\text{KMnO}_4]$, М	$[\text{NHSI}]$, М	$[\text{Іонулу}]$, мг/мл	$r_{\text{O}_2} \cdot 10^5$, $\text{M} \cdot \text{с}^{-1}$
1	0	0,0008	0	0	0,16
2	0	0,0032	0	0	0,32
3	0	0,0129	0	0	0,63
4	0,01	0	0	0	0,12
5	0	0,0133	0,01	0	1,4
6	0	0,0133	0,01	0,75	0,15

Пропорційність величин швидкості поглинання кисню (r_{O_2}), обчислених за даними рис.1, до $[\text{KMnO}_4]^{1/2}$ (табл.1, №1–№3); суттєве зростання їх у 2-а рази при додаванні *N*-гідроксисукциніміду (NHSI) (№3 і №5), який каталізує радикальну стадію продовження ланцюга, та різке зниження при додаванні інгібітора ланцюгових процесів іонулу (№5 і №6) підтверджують утворення $\text{R}^\cdot$, тобто дію KMnO_4 як ініціатора.