

ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА РЕАКЦІЮ N-ГІДРОКСИСУКЦИНІМІДУ З ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

Гринда Ю. М.¹, Хавунко О. Ю.¹, Якимович А. Б.², Опейда Л. І.¹, Гевусь О. І.²

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

²Кафедра органічної хімії Інституту хімії та хімічних технологій Національного
університету «Львівська політехніка»
yuriy.grynda@gmail.com

В останні роки зріс науковий інтерес до заміни органічних розчинників, що переважно використовуються в процесах окиснення на «зелений» розчинник – воду і вивчення дії каталітичних систем у водному середовищі. Зокрема вважаються перспективними процеси окиснення природної сировини, каталізовані системами гідроксиїмід – сіль перехідного металу, що проводяться у водній фазі. Такі системи каталізують окиснення в промислових процесах, а також є важливими *in vivo*, що і спонукає подальше вивчення цих реакцій у воді.

У роботі досліджено вплив розчинника на реакцію N-гідроксисукциніміду (NHSI) з перманганатом калію (KMnO₄) при 298 К. За кінетикою витрачання MnO₄⁻ стежили фотоколориметрично. Виявлено суттєве збільшення швидкості окиснення NHSI при зростанні кислотності водного середовища, особливо на початковій стадії реакції, де відбувається різке падіння концентрації перманганат-йонів. Оцінка методом квантової хімії (PM6) реакційної здатності частинок, які беруть участь у реакції відриву H-атома від зв'язку NO-H, показала домінуючу роль у цьому процесі протонованої форми Mn-вмісної частинки (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив кислотності середовища на ентальпію (ΔH) першої стадії окиснення NHSI – відрив H-атома частинками, що утворюються при дисоціації та протонуванні перманганата (під формулою кожного реагента наведена стандартна ентальпія утворення, ккал/моль, SINO – сукцинімід-N-оксильний радикал)

Реактанти		Продукти		ΔH, ккал/моль
MnO ₄ (-)	NHSI	HMnO ₄ (-)	SINO	26,7
-168,8	-88,8	-166,3	-64,6	
HMnO ₄	NHSI	H ₂ MnO ₄	SINO	11,2
-131,1	-88,8	-144,1	-64,6	
H ₂ MnO ₄ (+)	NHSI	H ₃ MnO ₄ (+)	SINO	8,2
27,8	-88,8	11,8	-64,6	

Присутність органічного розчинника (ацетонітрилу) у підкисленій водній реакційній суміші призводить до уповільнення швидкості реакції окиснення N-гідроксисукциніміду перманганатом калію (табл. 2), який можна пояснити впливом гідратації на реакцію утворення протонованих форм HMnO₄.

Таблиця 2. Залежність константи швидкості (k) реакції NHSI з KMnO₄ від властивостей розчинника

Розчинник	[KMnO ₄], моль/л	[NHSI], моль/л	[CH ₃ COOH], моль/л	k, хв ⁻¹
H ₂ O	2,5 · 10 ⁻⁴	5,0 · 10 ⁻³	6,55	0,46
H ₂ O : CH ₃ CN = 1 : 4	2,5 · 10 ⁻⁴	5,0 · 10 ⁻³	6,55	1,7 · 10 ⁻²
H ₂ O	2,5 · 10 ⁻⁴	5,0 · 10 ⁻³	4,37	2,8 · 10 ⁻²
H ₂ O : CH ₃ CN = 1 : 2	2,5 · 10 ⁻⁴	5,0 · 10 ⁻³	4,37	2,3 · 10 ⁻²
CH ₃ CN	2,5 · 10 ⁻⁴	8,0 · 10 ⁻⁴	1,16	4,1 · 10 ⁻³