

## РОЛЬ СТРУКТУРИ *N*-ГІДРОКСИФТАЛІМІДІВ У РЕАКЦІЇ З ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

*Гринда Ю. М.*<sup>1</sup>, Компанець М. О.<sup>2</sup>, Новікова К. В.<sup>2</sup>, Ніколаєвський А. М.<sup>2</sup>,  
Опейда Л. І.<sup>1</sup>, Куш О. В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України  
opeida\_1@yahoo.com

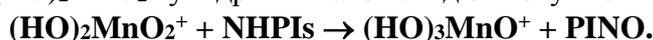
Каталітичне аеробне окиснення органічних речовин широко використовується з метою одержання цінних кисневмісних похідних. Тому пошук ефективних каталітичних систем окиснення органічних сполук на сьогодні лишається актуальним. Вважаються перспективними органокаталізатори, яскравими представниками яких є *N*-гідроксиіміді, широкого застосування набувають системи гідроксиімід – окисник.

У роботі досліджено вплив структури похідних *N*-гідроксифталіміду (NHPIs), які містять у бензольному кільці електронодонорний та електроноакцепторний замісники в реакції з перманганатом калію (KMnO<sub>4</sub>) в ацетонітрилі (25 °C). За кінетику витрачання MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> стежили фотоколориметрично. Виявлено суттєве збільшення швидкості окиснення NHPIs при зростанні кислотності середовища, незаміщений NHPI краще взаємодіє з окисником, ніж його похідні — швидкість окиснення NHPI перманганат-іонами зменшується при введенні як електронодонорних, так і електроноакцепторних замісників у бензольне кільце (табл. 1).

Табл. 1. Залежність спостережуваної константи швидкості (*k*) реакції NHPIs з KMnO<sub>4</sub> в кислому середовищі. [KMnO<sub>4</sub>] = 2,5 · 10<sup>-4</sup> моль/л, [NHPIs] = 8,0 · 10<sup>-4</sup> моль/л

Гідроксиімід	[CH <sub>3</sub> COOH], моль/л	<i>k</i> · 10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup>
NHPI	1,02	1,4
4,5-Cl-NHPI	1,16	0,82
4-Me-NHPI	1,16	0,24
NAPI	1,16	0,23

Встановлено лінійну залежність спостережуваної константи швидкості витрати MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (*k*) від √[CH<sub>3</sub>COOH], що є доказом впливу протонів на швидкість визначальну стадію окиснення гідроксиімідів KMnO<sub>4</sub> та домінуючої ролі протонованої форми Mn-вмісної частинки – (HO)<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub><sup>+</sup> у відриві Н-атома від зв'язку NO–H:

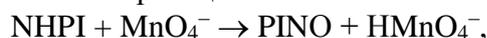


Окиснення кумолу (RH) киснем у присутності KMnO<sub>4</sub> та NHPI є доказом утворення радикалів (кінетику окиснення досліджували за поглинанням O<sub>2</sub> газоволюмометрично) (табл. 2).

Табл. 2. Швидкості окиснення (W(O<sub>2</sub>)) кумолу в ацетонітрилі молекулярним киснем у присутності NHPI та KMnO<sub>4</sub>. [RH] = 3,52 моль/л, [CH<sub>3</sub>CN] = 9,5 моль/л

№ з/п	[NHPI] · 10 <sup>3</sup> , моль/л	[KMnO <sub>4</sub> ] · 10 <sup>4</sup> , моль/л	W · 10 <sup>5</sup> , моль/л·с
1	5,0	0	1,5
2	0	2,5	3,1
3	5,0	2,5	13,9

За даними табл. 2 швидкість реакції в досліді 3, де в реакційній суміші були присутні NHPI та KMnO<sub>4</sub>, є в 3 рази більша ніж сума швидкостей в досліді 1 та 2, де кожна з ініціюючих добавок була взята окремо, свідчать про синергізм у сумісній дії NHPI та MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Це можна пояснити наявністю реакції:



яка відбувається разом з окисненням перманганатом кумолу чи його гідропероксиду.