

Л. І. Опейда¹, академік НАН України А. Ф. Попов²

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

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Київ

E-mail: opeida_l@yahoo.com

Про особливості початкової стадії окиснення N-гідроксифталіміду перманганатом калію

Вивчено кінетику окиснення N-гідроксифталіміду перманганатом калію в ацетоні і його сумішах з водою. Показано прискорюючу дію води на кінетику початкової стадії процесу. Методом квантової хімії проведено оцінку реакційної здатності частинок, які беруть участь у реакції відриву H-атома від зв'язку NO–H, вплив на неї протонування і гідратування, що дало можливість пояснити основні кінетичні закономірності, отримані експериментально.

Ключові слова: N-гідроксифталімід, перманганат калію, квантово-хімічний метод, фталімід-N-окисильний радикал, протонування, гідратування.

Каталітичні властивості N-гідроксифталіміду (NHPI) у реакціях окиснення органічних речовин молекулярним киснем привертають все більшу увагу. Комбінації NHPI із сполуками металів змінної валентності, у тому числі з солями [1] і оксидами [2, 3] марганцю, використовуються для отримання спиртів, кетонів, карбонових кислот у м'яких умовах з високою селективністю [4, 5]. Тому важливого значення набуває детальне вивчення реакцій NHPI з окисниками, тобто тих реакцій, які можуть привести як до утворення N-оксирадикалів (PINO), що ведуть ланцюг, так і до дезактивації даного каталізатора.

Метою дослідження було вивчення кінетики окиснення NHPI в органічному розчиннику і водному середовищі при 298 К перманганатом калію (KMnO₄). За кінетикою витрачання перманганат-іонів (MnO₄⁻) спостерігали фотоколориметрично при λ = 540 нм у кварцевих кюветах завтовшки 10 мм. Дослідження проводили в області концентрацій, де не спостерігалось відхилення від закону Ламберта–Бера.

Характер кінетичних кривих, отриманих у результаті окиснення NHPI перманганатом калію, залежить від середовища і концентрацій реагентів. У разі використання ацетону як розчинника, кінетичні криві зміни концентрації MnO₄⁻ мають сигмоїдний вигляд (рис. 1, крива 1).

У початковому періоді швидкість реакції дуже мала, потім вона прискорюється і йде до повного знебарвлення розчину в разі надлишку NHPI або до певної кінцевої стаціонарної концентрації [MnO₄⁻]_{end}. Така кінетика є типовою для автокаталітичних реакцій. Одним з найпростіших диференціальних кінетичних рівнянь, що описують дані реакції, є

$$d[\text{MnO}_4^-]/dt = k_1[\text{MnO}_4^-][\text{NHPI}] + k_2[\text{MnO}_4^-][\text{NHPI}][\text{X}], \quad (1)$$

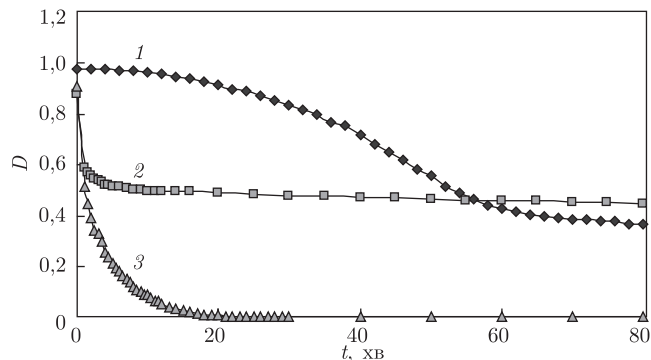


Рис. 1. Кінетичні криві початкової стадії окиснення ННРІ перманганатом калію в ацетоні (крива 1) і воді, рН 7 (крива 2), рН 3 (крива 3). $[KMnO_4] = [NHP] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

де k_1 і k_2 — ефективні константи швидкості некаталітичного і каталітичного потоків реакції, які приводять до утворення проміжного продукту (X), що прискорює процес окиснення. Кінетичні криві тоді описуються рівнянням

$$[MnO_4^-]_t = [MnO_4^-]_{end} + [MnO_4^-]_0 / (1 + \exp)(k_{eff}(t - t_{max})), \quad (2)$$

де $[MnO_4^-]_0$, $[MnO_4^-]_t$ і $[MnO_4^-]_{end}$ — початкова, поточна і кінцева концентрації MnO_4^- відповідно, k_{eff} — емпірична константа, t — час, t_{max} — час досягнення максимальної швидкості автокаталітичної реакції. Так, для $[MnO_4^-] = 8,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[NHP] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л $k_{eff} = 0,13 \pm 0,01$ хв $^{-1}$, $t_{max} = 31,1 \pm 0,6$ хв.

Одним з можливих продуктів (X), що викликають автокаталіз, може бути ангідрид або кислота. У разі окиснення ННРІ можливе утворення фталевого ангідриду або фталевої кислоти. Додавання в реакційну суміш фталевого ангідриду в сумірних з реагентами кількостях практично не позначається на швидкості реакції, а додавання фталевої кислоти приводить до зміни значень k_{eff} і t_{max} . Разом з тим відомо про каталітичний вплив солей двовалентного марганцю на реакції окиснення перманганатом калію. У нашому випадку при додаванні іонів Mn^{+2} у концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л зростає значення k_{eff} і зменшується величина t_{max} . Отже, частинками, відповідальними за ефект автокаталізу, можуть бути іони марганцю з більш низьким ступенем окиснення.

У випадку, коли розчинником є вода, кінетика окиснення стає більш складною і хід кінетичних кривих залежить від рН середовища. Спостерігається початкове різке падіння концентрації MnO_4^- і в нейтральних [6], і в кислих розчинах (див. рис. 1, криві 2, 3). Реакція відбувається дуже швидко навіть при розведенні реагентів до концентрації $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Вплив властивостей розчинника є дуже істотним уже на початковому періоді окиснення ННРІ перманганатом калію.

Залежність зміни оптичної густини (ΔD) реакційної суміші від співвідношення водної і органічної (ацетон) фази в ній (табл. 1) показує, що збільшення органічної складової призводить до уповільнення падіння концентрації перманганат-іонів ($\Delta D_{H_2O} = 0,21$; $\Delta D_{Act} = 0,01$).

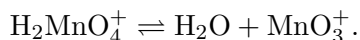
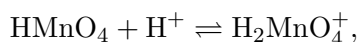
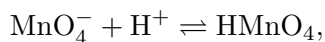
У цілому, результати виконаних досліджень можна узагальнити у вигляді таких закономірностей:

при підвищенні кислотності середовища швидкість першої стадії окиснення ННРІ перманганатом калію збільшується;

у системі органічний розчинник — вода швидкість реакції збільшується при зростанні частки води в розчиннику.

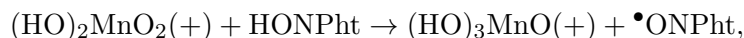
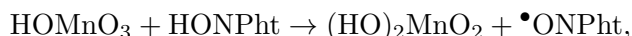
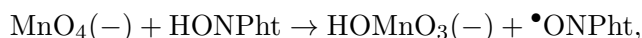
Для пошуку пояснень цих фактів використовували квантово-хімічні розрахунки властивостей реагуючих частинок, а також метод ізодесмічних реакцій, який дає можливість зменшити вплив систематичних помилок при квантово-хімічній оцінці реакційної здатності частинок у даному класі реакцій.

Встановлено [7, 8], що на першій стадії окиснення перманганатом органічних молекул відбувається відрив атома водню від їх С–Н або О–Н зв'язків, при цьому слід враховувати участь різних Mn-вмісних частинок у цій реакції залежно від властивостей середовища [9]. Зокрема, при окисненні NHPI можна припустити наявність таких рівноваг:



Експериментально оцінити можливість участі кожної з цих частинок у подальших стадіях окиснення досить складно. Разом з тим оцінити термодинамічні характеристики окремих частинок та параметри реакцій можна, використовуючи напівемпіричний квантово-хімічний метод розрахунку РМ6, в якому поєднуються швидкість дії і хороша точність розрахунків фізико-хімічних властивостей сполук. Помилка в передбаченні стандартної теплоти утворення становить 4,5 ккал/моль для РМ6, що навіть дещо менше, ніж при розрахунку неемпіричними методами: 5,2 ккал/моль для DFT B3LYP і 7,4 ккал/моль для ab initio з базисними наборами 6-31G* [10]. З хорошою точністю він передає геометрію частинок, у тому числі і тих, що містять Mn.

Залежно від умов у системі можуть переважати різні хімічні частинки: аніон $\text{MnO}_4(-)$, недисоційована форма HMnO_4 , у кислому середовищі, її протонувана форма $\text{H}_2\text{MnO}_4(+)$, та відбуватися, відповідно, такі реакції:



де HONPht — NHPI; $\bullet\text{ONPht}$ — PINO.

Нами була розрахована ентальпія реакцій (ΔH) першої стадії окиснення NHPI — відриву H-атома кожною з частинок від О–Н зв'язку в NHPI (табл. 2).

Таблиця 1. Залежність зміни оптичної густини (ΔD) і концентрації KMnO_4 (ΔC) від співвідношення вода/ацетон у реакції KMnO_4 з NHPI. $[\text{KMnO}_4]_0 = [\text{NHPI}]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (D_0, D_{40} ; $[\text{KMnO}_4]_0, [\text{KMnO}_4]_{40}$ — оптична густина і концентрація на початку реакції і через 40 с перебігу реакції відповідно)

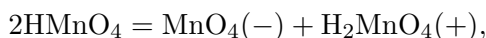
$\text{H}_2\text{O} : \text{Act},$ % (об.)	D_0	D_{40}	ΔD	$[\text{KMnO}_4]_0,$ моль/л	$[\text{KMnO}_4]_{40},$ моль/л	ΔC
1 : 0	0,88	0,67	0,21	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
3 : 1	0,90	0,82	0,08	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
1 : 1	0,93	0,87	0,06	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
1 : 3	0,93	0,89	0,04	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
0 : 1	0,98	0,97	0,01	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0

У кожній реакції зберігається заряд Mn-вмісної реагуючої частинки у вихідному стані та продуктах реакції. Завдяки збереженню числа електронних пар у реагентах і продуктах, енергія цих ізодесмічних реакцій зазвичай добре відтворюється за допомогою квантово-хімічних методів, що полегшує інтерпретацію і оцінку термохімічних даних при теоретичному розгляді залежностей структура — реактивність.

Слід зазначити, що в цьому випадку зміна стандартної ентальпії реакції має додатне значення і засвідчує, що зв'язок O—H, що утворюється, слабший, ніж у NHPI (див. табл. 2). Це узгоджується з наявними даними щодо енергії дисоціації зв'язків (BDE) O—H у NHPI та MnO₃(OH). Значення оцінених за експериментальними даними BDE O—H зв'язків становлять — у MnO₃(OH) 80 ккал/моль [11], а в NHPI 89 ккал/моль [12]. Згідно з результатами досліджень (див. табл. 2), найбільшу реакційну здатність у відриві атома водню від молекули NHPI має протонувана форма H₂MnO₄(+). Це узгоджується із спостережуваними фактами — велика швидкість окиснення в кислому водному середовищі і збільшення швидкості реакції в органічному розчиннику при додаванні органічної кислоти.

В ацетоні реакція окиснення перманганатом NHPI проходить повільно, а при додаванні води прискорюється. Це можна пояснити впливом гідратації на реакцію утворення протонуваних форм HMnO₄, які є більш реакційноздатними в реакціях відриву атома водню (табл. 3).

Для перевірки гіпотези про роль гідратування реагуючих частинок у випадку ацетон-вода були розраховані зміни стандартної ентальпії в таких реакціях: у першій з них відсутні молекули води, а в другій — кожна з частинок гідратована однією молекулою H₂O:



Таблиця 2. Ентальпія реакцій відриву H-атома частинками, що утворюються при дисоціації та протонуванні перманганату (під формулою реагенту вказана стандартна ентальпія утворення, ккал/моль)

Реактант		Продукт		ΔH, ккал/моль
MnO ₄ (-)	NHPI	HMnO ₄ (-)	PINO	
-168,8	-43,0	-166,3	-19,8	
HMnO ₄	NHPI	H ₂ MnO ₄	PINO	10,2
-131,1	-43,0	-144,1	-19,8	
H ₂ MnO ₄ (+)	NHPI	H ₃ MnO ₄ (+)	PINO	7,2
27,8	-43,0	11,8	-19,8	

Таблиця 3. Вплив гідратації на іонізацію HMnO₄ (під формулою кожного реагенту вказана стандартна ентальпія утворення, ккал/моль)

Реактант		Продукт		ΔH, ккал/моль
HMnO ₄		MnO ₄ (-)	H ₂ MnO ₄ (+)	
-131,1		-168,8	27,8	
HMnO ₄ · H ₂ O		MnO ₄ (-) · H ₂ O	H ₂ MnO ₄ (+) · H ₂ O	108,9
-192,9		-237,3	-39,5	
H ₂ O	MnO ₄ (-)		MnO ₄ (-) · H ₂ O	-15,1
-53,45			-237,28	
H ₂ O	H ₂ MnO ₄ (+)		H ₂ MnO ₄ (+) · H ₂ O	-13,9
-53,4		27,8	-39,5	
H ₂ O	HMnO ₄		HMnO ₄ · H ₂ O	-8,3
-53,45		-131,09	-192,86	

Як свідчать дані табл. 3, гідратування іонів усього однією молекулою води є досить вигідним термодинамічним процесом і значно (на 12 ккал/моль) знижує енергетичні витрати в реакції утворення протонованої форми. Гідратування більшим числом молекул кожного з іонів, а також менший ступінь гідратування електронейтральних вихідних молекул недисоційованого HMnO_4 приведе до набагато істотнішого ефекту, що сприятиме появі в розчині ще більш високореакційних протонованих частинок.

Таким чином, результати квантово-хімічних розрахунків дають можливість пояснити основні закономірності реакцій окиснення перманганатом калію N-гідроксифталіміду в органічних розчинниках і водних розчинах.

Цитована література

1. *Iwahama T., Syojyo K., Sakaguchi S., Ishii Y.* Direct conversion of cyclohexane into adipic acid with molecular oxygen catalyzed by N-Hydroxyphthalimide combined with $\text{Mn}(\text{acac})_2$ and $\text{Co}(\text{OAc})_2$ // *Org. Proc. Res. Dev.* – 1998. – **2**, No 4. – P. 255–260.
2. *Jiang J., Jing Y., Zhang Y. et al.* Oxidation of Toluene to Benzoic Acid Catalyzed by Manganese Dioxide and N-Hydroxyphthalimide // *Catal. Lett.* – 2011. – **141**, Iss. 4. – P. 544–548.
3. *Li X., Xu J., Wang F. et al.* Direct oxidation of toluene to benzoic acid with molecular oxygen over manganese oxides // *Catal. Lett.* – 2006. – **108**, Iss. 3. – P. 137–140.
4. *Ishii Y., Sakaguchi S.* Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyimides // *Catal. Today.* – 2006. – **117**, No 1. – P. 105–113.
5. *Feng J.-B., Wu X.-F.* Transition metal catalyzed oxidative transformations of methylarenes // *Appl. Organometal. Chem.* – 2015. – **29**, Iss. 2. – P. 63–86.
6. *Опейда Л. И., Матвиенко А. Г., Симонов М. А.* Окисление N-гидроксифталимида перманганатом калия в нейтральной среде // *Наук. праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хім. технологія.* – 2014. – Вип. 2. – С. 104–110.
7. *Gardner K. A., Kuehnert L. L., Mayer J. M.* Hydrogen Atom Abstraction by Permanganate: Oxidations of Arylalkanes in Organic Solvents // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**, No 10. – P. 2069. – 2078.
8. *Gardner K. A., Mayer J. M.* Understanding C–H Bond Oxidations: H. and H- Transfer in the Oxidation of Toluene by Permanganate // *Science.* – 1995. – **269**. – P. 1849–1851.
9. *Rudakov E. S., Lobachev V. L.* The first step of oxidation of alkylbenzenes by permanganates in acidic solutions // *Russ. Chem. Bull.* – 2000. – **49**, No 5. – P. 761–777.
10. *Stewart J. J. P.* Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO and application to 70 elements // *J. Mol. Model.* – 2007. – **13**. – P. 1173–1213.
11. *Gardner K. A., Mayer J. M.* Understanding CH bond oxidations: H bonds to and H-transfer in the oxidation of toluene by permanganate // *Science.* – 1995. – **269**. – P. 1849–1851.
12. *Koshino N., Cai Y., Espenson J. H.* Kinetic Study of the Phthalimide N Oxyl Radical in Acetic Acid // *J. Phys. Chem.* – 2003. – **107**. – P. 4262–4267.

References

1. *Iwahama T., Syojyo K., Sakaguchi S., Ishii Y.* *Org. Proc. Res. Dev.*, 1998, **2**, No 4: 255–260.
2. *Jiang J., Jing Y., Zhang Y. et al.* *Catal. Lett.*, 2011, **141**, Iss. 4: 544–548.
3. *Li X., Xu J., Wang F. et al.* *Catal. Lett.*, 2006, **108**, Iss. 3: 137–140.
4. *Ishii Y., Sakaguchi S.* *Catal. Today*, 2006, **117**, No 1: 105–113.
5. *Feng J.-B., Wu X.-F.* *Appl. Organometal. Chem.*, 2015, **29**, Iss. 2: 63–86.
6. *Opeida L. I., Mavienko A. G., Siminiv M. A.* *Nauk. Pratsi DonNTU. Ser. Khimia i khimichna tekhnolohia*, 2014, Iss. 2: 104–110 (in Russian).
7. *Gardner K. A., Kuehnert L. L., Mayer J. M.* *Inorg. Chem*, 1997, **36**, No 10: 2069–2078.
8. *Gardner K. A., Mayer J. M.* *Science*, 1995, **269**: 1849–1851.
9. *Rudakov E. S., Lobachev V. L.* *Russ. Chem. Bull.*, 2000, **49**, No 5: 761–777.
10. *Stewart J. J. P.* *J. Mol. Model.*, 2007, **13**: 1173–1213.

11. Gardner K. A., Mayer J. M. Science, 1995, **269**: 1849–1851.
12. Koshino N., Cai Y., Espenson J. H. J. Phys. Chem., 2003, **107**: 4262–4267.

Надійшло до редакції 04.11.2015

Л. И. Опейда¹, академик НАН Украины А. Ф. Попов²

¹Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углеродной химии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, Львов

²Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, Киев

E-mail: opeida_l@yahoo.com

Об особенностях начальной стадии окисления N-гидроксифтальмида перманганатом калия

Изучена кинетика окисления N-гидроксифтальмида перманганатом калия в ацетоне и его смесях с водой. Показано ускоряющее действие воды на кинетику начальной стадии процесса. Методом квантовой химии проведена оценка реакционной способности частиц, участвующих в реакции отрыва H-атома от связи NO–H, влияние на нее протонирования и гидратирования, что позволило объяснить основные кинетические закономерности, полученные экспериментально.

Ключевые слова: N-гидроксифтальмид, перманганат калия, квантово-химический метод, фтальмид-N-окисильный радикал, протонирование, гидратирование.

Л. І. Опейда¹, Academician of the NAS of Ukraine А. Ф. Попов²

¹ Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the L. M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Lviv

² L. M. Litvinenko Institute of Physico-Organic and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: opeida_l@yahoo.com

Features of the initial stage of oxidation of N-hydroxyphthalimide by potassium permanganate

The kinetics of oxidation of N-hydroxyphthalimide by potassium permanganate in acetone and its mixtures with water is studied. The accelerating effect of water on the kinetics of the initial stage of the process has been shown. Using the method of quantum chemistry, the reactivity of particles participating in the reaction of H-atom abstraction from the NO–H bond and the influence of protonation and hydration was evaluated that gives possibility to explain the basic kinetic patterns obtained experimentally.

Keywords: N-hydroxyphthalimide, potassium permanganate, quantum-chemical method, phthalimide-N-oxyl radical, protonation, hydration.