

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

Л. Онейда

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАНУ

вул. Р. Люксембург 70, 83114 Донецьк, Україна

e-mail: opeida_1@yahoo.com

N-гідроксифталімід (NHPI) проявив себе активним каталізатором в багатьох радикально-ланцюгових реакціях окиснення органічних речовин по зв'язках C-H молекулярним киснем. Ключовими частинками при такому каталізі є N-оксифталімідні радикали (PINO), для отримання яких широко використовуються реакції NHPI з окисниками. Метою даної роботи є вивчення кінетики окиснення NHPI у водних та органічних розчинниках одним з найсильніших окисдантів – перманганатом калію.

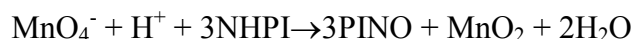
За кінетикою витрачання MnO_4^- стежили фотоколориметрично. Вид кінетичних кривих залежить від середовища і області концентрацій реагентів. У випадку, коли розчинником є ацетон, кінетичні криві зміни концентрації $KMnO_4$ (в області концентрацій $KMnO_4$ і NHPI порядку 10^{-4} моль/л) мають сигмоїдний вигляд. На кривих спостерігається початковий індукційний період, де швидкість реакції є малою, після чого реакція істотно прискорюється і йде до повного знебарвлення розчину у разі надлишку NHPI, або до певної кінцевої стаціонарної концентрації $[MnO_4^-]_{end}$. Вони добре описуються рівнянням виду:

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

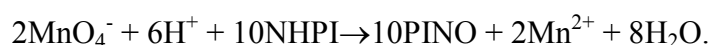
де $[MnO_4^-]_o$, $[MnO_4^-]_t$ і $[MnO_4^-]_{end}$ - початкова, поточна і кінцева концентрації MnO_4^- , k_{eff} - емпірична константа, t - час, t_{max} - час досягнення максимальної швидкості реакції. Так для $[MnO_4^-] = 8,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[NHPI] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л $k_{eff} = 0,13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

Можна припустити утворення проміжного продукта (X), який прискорює окиснення. Одним з таких очікуваних продуктів може бути кислота. Однак додавання в реакційну суміш фталевої кислоти в співрозмірних з реагентами кількостях не приводить до зміни в значеннях k_{eff} і t_{max} . Разом з тим додавання іонів Mn^{+2} в концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводить до зростання k_{eff} і зменшення величини t_{max} . Отже частинками X правдоподібно є іони мангану з нижчим ступенем окиснення. Слід зазначити, що величина t_{max} і тривалість періоду індукції зменшуються при зростанні концентрацій NHPI і MnO_4^- .

У випадку, коли розчинником є вода, вид кінетичних кривих залежить від кислотності середовища. В нейтральних розчинах спостерігається початкове різке падіння концентрації перманганатіонів до певної величини, після чого швидкість знебарвлення розчину впродовж доволі тривалого проміжку часу залишається дуже малою, а за тим настає третій період – розчин знебарвлюється з випаданням коричневого осаду MnO_2 . В цілому такий процес за участі N-гідроксифталіміду можна представити брутто-рівнянням:



В кислих розчинах на початку реакції відбувається швидке (впродовж кількох секунд) падіння концентрації іонів перманганату приблизно на половину, потім спостерігається другий етап повільнішого (впродовж десятків хвилин) знебарвлення розчину. Для даної реакції, при перебігу якої вірогідним є перехід іона MnO_4^- в Mn^{2+} , загальне рівняння матиме вигляд:



Отримані дані свідчать, що в усіх випадках, як у водних розчинах так і в ацетоні, процес окиснення є багатостадійним.