

ІНІЦІУВАННЯ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

¹Любов Опейда, ¹Юрій Гринда, ¹Оксана Хавунко,
²Анатолій Матвієнко, ³Світлана Жильцова

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна.

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна.

³Донецький національний університет ім. Василя Стуса
вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна
e-mail: opeida_l@yahoo.com

Процеси окиснення є важливим напрямком як в хімічній науці, так і в промисловості.[1]. Серед продуктів окиснення карбонові кислоти та ангідриди кислот є важливими структурними мономерами та універсальними синтетичними проміжними продуктами для виробництва фармацевтичних препаратів та функціональних матеріалів, деякі з яких виробляються мільйонами тонн щороку. Наприклад, фенол, продукт окиснення кумолу, має загальносвітовий річний рівень споживання 11,6 млн. тонн [2]. В останні десятиліття пряма окиснювальна функціоналізація зв'язків С-Н і С-С виявилася одним з найбільш ефективних методів синтезу складних продуктів з простих та легкодоступних вихідних матеріалів. Серед процесів окиснення використання молекулярного кисню, як «зеленого» та доступного окиснювача, привертає значну увагу завдяки своїм високоатомно-економічним та екологічно чистим характеристикам. Удосконалення процесів окиснення органічних сполук нафтохімічного та вуглехімічного походження, що реалізуються в промислових масштабах, для одержання важливих кисневмісних продуктів залишається актуальною задачею [3, 4, 5].

Перманганат калію широко використовується в органічній хімії як активний стехіометричний оксидант [6]. Він є недорогим, добре розчинним у воді та органічних розчинниках і відноситься до «зелених» окисників [7]. Дослідженню механізму окиснення органічних речовин перманганатом калію присвячено багато робіт [8, 9, 10]. Однак його каталітичні властивості в реакціях окиснення залишаються практично не вивченими.

Становить інтерес вивчення ініціюючої дії перманганата калію (KMnO_4) у радикально ланцюговому процесі окиснення. У цьому випадку його вміст у реакційній суміші буде на кілька порядків меншим, ніж коли він діє як стехіометричний окисник.

У роботі досліджували процес окиснення кумолу в інертному до окиснення ацетонітрилі, в якому добре розчиняються органічні й неорганічні складові нашої системи, в присутності KMnO_4 при 25 °С у слабо кислому середовищі, яке створювали додаванням оцтової кислоти. Кінетику реакцій вивчали за витратою перманганат-іонів (MnO_4^-), визначаючи фотоколориметрично зміну оптичної густини (D_{540}) смуги з довжиною хвилі (λ) 540 нм у кварцевих кюветах завтовшки 5 мм. Дослідження проводили в області концентрацій, де не спостерігалось відхилень від закону Бугера – Ламберта – Бера.

Виявлено, що при додаванні перманганату калію в ацетонітрил не відбувається зменшення оптичної густини смуги поглинання іонів перманганату при $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм, що свідчить про інертність даного розчинника в наших умовах (рис 1, крива 0). Разом з тим додавання в розчин кумолу навіть у малих кількостях (порядку 0,02 моль/л) викликає

зменшення оптичної густини D_{540} , що свідчить про окиснення кумолу перманганатом. Показано, що у відсутності кислоти швидкість реакції залишається малою, тому в подальшому вивчали реакцію у розчинах з добавками оцтової кислоти, що суттєво збільшує швидкість процесу. Швидкість реакції зростає із збільшенням кількості кумолу в системі (див. рис.1).

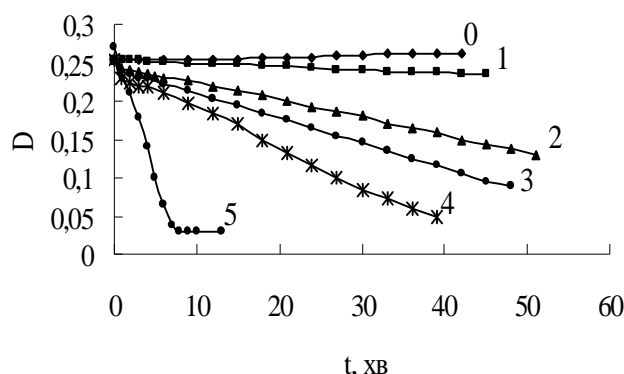


Рис.1. Кінетичні криві витрати перманганат- іонів у присутності кумолу. $[C_6H_5CH(CH_3)_2]$, моль/л: 0 – 0; 1 – $2,18 \cdot 10^{-2}$; 2 – $6,5 \cdot 10^{-2}$; 3 – 0,11; 4 – 0,15; 5 – 1,43 моль/л. $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л, $\lambda = 540$ нм, $l = 5$ мм

Кінетичні криві зменшення величин оптичної густини спрямляються в напівлогарифмічних координатах (рис. 2):

$$\log D = kt + b,$$

де k – константа швидкості реакції, b – емпірична постійна.

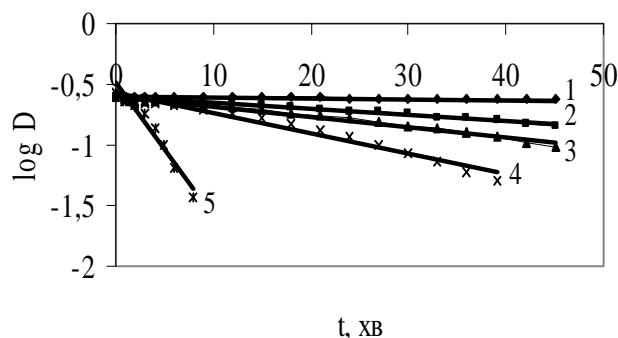


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози залежностей абсорбції (D) розчину при 540 нм від часу при окисненні кумолу $KMnO_4$ в ацетонітрилі. $[C_6H_5CH(CH_3)_2]$, моль/л: 1 – $2,18 \cdot 10^{-2}$; 2 – $6,5 \cdot 10^{-2}$; 3 – 0,11; 4 – 0,15; 5 – 1,43 моль/л. $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л

Швидкості окиснення кумолу $KMnO_4$ в ацетонітрилі наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Залежність константи швидкості (k) реакції витрати MnO_4^- при окисненні розчинів в ацетонітрилі від концентрації кумолу. 25 °С, $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л.

$[C_6H_5CH(CH_3)_2]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹
0,022	0,31
0,065	2,0
0,11	3,4
0,15	6,5
1,43	46,0

Коефіцієнт нахилу лінійної залежності $\log W - \log [C_6H_5CH(CH_3)_2]$ складає 1,0073, що свідчить про перший порядок за кумолом у реакції окиснення його перманганатом калію (рис. 3).

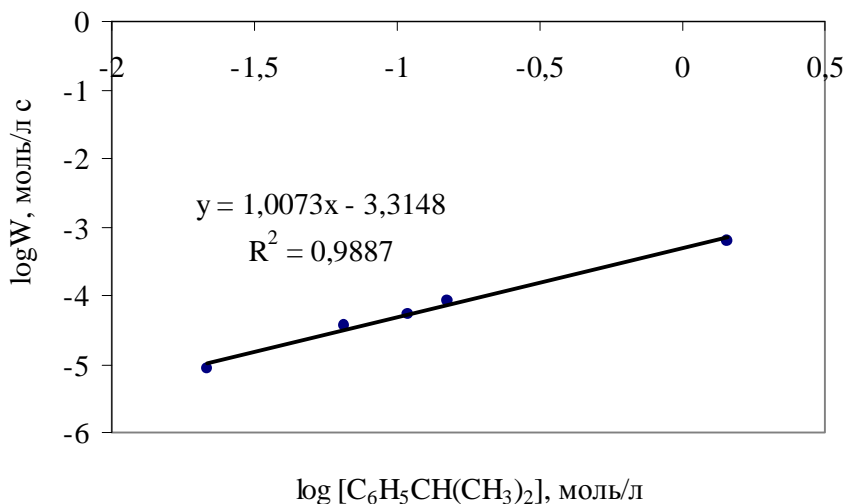
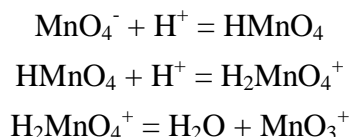
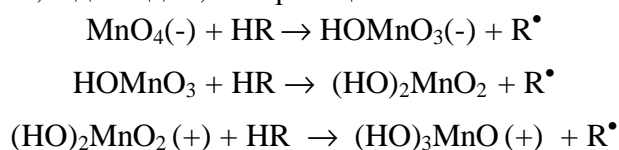


Рис.3. Залежність логарифма швидкості реакції окиснення кумолу перманганатом калію в ацетонітрилі від логарифма концентрації кумолу. $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л

Передбачається, що першою стадією окиснення перманганатом по С-Н або О-Н зв'язку є відрив атома водню [11]. З огляду на участь різних частинок при окисненні органічних субстратів $KMnO_4$ в кислому середовищі можна припустити наявність наступних реакцій [12]:



У залежності від кислотності реакційного середовища, в ньому можуть бути присутні різні частинки і протікати, відповідно, такі реакції:



Першою стадією окиснення кумолу в ацетонітрилі перманганатом калію є відрив атома водню від С-Н зв'язку перманганатом, а у кислому середовищі його протонованою формою $H_2MnO_4(+)$. Це підтверджується результатами квантово-хімічних розрахунків, виконаних для реакцій окиснення перманганатом калію N-гідроксифталіміду, де спостерігається зростання швидкості реакції в органічному розчиннику із збільшенням концентрації кислоти в ньому [13].

Дію перманганату калію в радикально-ланцюгових процесах було досліджено на прикладі рідиннофазного окиснення кумолу (RH) молекулярним киснем (рис. 4). Кінетику процесу окиснення досліджували за поглинанням кисню газоволюмометрично. Кількість поглинутого кисню вимірювали при постійній температурі (40 °С) і постійному парціальному тиску кисню (760 мм рт. ст.). Частоту струшування реактора, що забезпечує перебіг реакцій в кінетичному режимі, визначали в окремих дослідках.

Максимальні швидкості окиснення, представлені в таблиці 2, розраховували за тангенсом кута нахилу кінетичної кривої поглинання кисню (див. рис. 4) в початковий період реакції.

Таблиця 2

**Швидкості окиснення кумолу молекулярним киснем
у розчині ацетонітрилу (ACN)₂ 40 °С, тиск кисню 760 мм рт. ст.**

[C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂], моль/л	[ACN], моль/л	[KMnO ₄], моль/л	W·10 ⁵ , мол/л·с
1,76	14,2	-	0
1,76	14,2	0,013	0,97

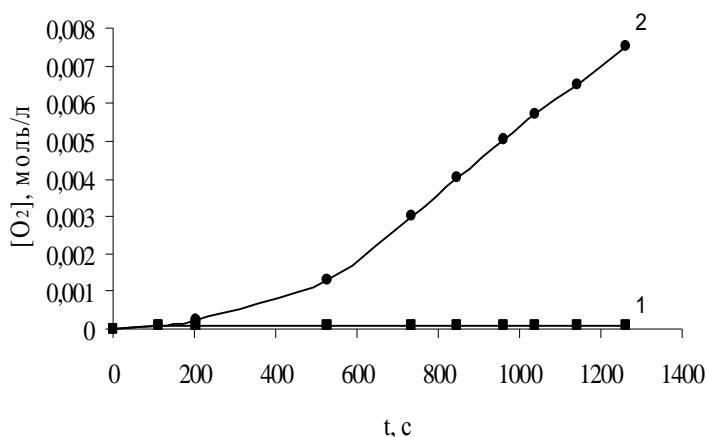


Рис.4. Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу без KMnO₄(1), з KMnO₄(2).
[C₆H₅CH(CH₃)₂] = 1,76 моль/л, [ACN] = 14,2 моль/л, [KMnO₄] = 0,013 моль/л

Дані таблиці 2 показують, що реакції окиснення кумолу в розчині ацетонітрилу без добавок KMnO₄ не відбувається. Разом з тим окиснення кумолу спостерігаємо в присутності перманганата калію, що реагує з молекулами кумолу з утворенням радикалів.

Отже, результати дослідження рідиннофазного окиснення кумолу молекулярним киснем, що відбувається за відомою схемою:



є підтвердженням того, що при окисненні перманганатом калію кумолу утворюються радикали, що в подальшому ініціюють ланцюговий процес окиснення.

Література

- [1] Lu W., Zhou L. Oxidation of CH Bonds: John Wiley & Sons. Ins., 2017.
- [2] Shannon S. Stahl, Paul L. Alsters (Ed): Industrial Applications and Academic Perspectives, 2016.
- [3] Recupero F., Punta C.: Chem. Rev., 2007, 107, №9, 3799–3842.
- [4] Liang Y.-F.; Jiao N.: Acc. Chem. Res., 2017, 50, 1640–1653.
- [5] Опейда Й. О.: Наука та інновації, 2015, 11, № 6, 68–74.
- [6] Dash S., Patel S., Mishra B. K.: Tetrahedron, 2009, 65, №. 4, 707–739.
- [7] Singh N., Lee D. G.: Organic process research & development, 2001, 5, № 6, 599–603.
- [8] Rudakov E. S., Tishchenko N. A., Volkova L. K.: Kinetics and catalysis, 1986, 27, 5, 949–957.
- [9] Volkova L. K. Geletii Y. V., Lyubimova G. V. et all.: Division of chemical science, 1982, 31, № 7, 1473–1474.
- [10] Shaabani A., Tavasoli-Rad F., Lee D. G.: Synt. Com., 2005, 35, № 4, 571–580.
- [11] Gardner K. A., Kuehnert L. L., Mayer J.M.: Inorg. Chem., 1997, 36, № 10, 2069–2078.
- [12] Rudakov E. S., Lobachev V. L.: Rus. Chem. Bul., 2000, 49, № 5, 761–777.
- [13] Опейда Л.І., Попов А.Ф.: Доповіді НАНУ, 2016, № 4, 88 – 91.