

orientation of phenyl rings significantly influence reactivity of chlorophosphate. Good correlation between experimental activation energy and calculated free activation energy was obtained.

Key words: phosphorylation, IPTC, pyridine-1-oxide, DFT.

Анищенко Виктор Николаевич – м.н.с. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; viktor.anischenko@yandex.ru

Рыбаченко Владимир Иванович – д-р хим.наук, проф., и.о. зав. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

Чотий Константин Юрьевич – канд. хим.наук, с.н.с. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

Редько Андрей Николаевич – канд. хим.наук, с.н.с. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

УДК 542.9+544.4

Л. И. Опейда, канд. хим. наук, науч. сотр., **А. Г. Матвиенко**, д-р хим. наук, вед. науч. сотр., **М. А. Симонов**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ОКИСЛЕНИЕ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика окисления N-гидроксифталимида перманганатом калия в водных растворах. Установлены особенности протекания этой реакции, предложено схему процесса.

Ключевые слова: реакции окисления-восстановления, стехиометрия, перманганат калия, N-гидроксифталимид, спектрофотометрический анализ, фталимид-N-оксильный радикал.

N-гидроксифталимид (NHPI) проявил себя в качестве катализатора многих радикально-цепных реакций, в частности при окислении молекулярным кислородом [1]. Обнаружен также синергетический каталитический эффект в системах NHPI – соли металлов переменной валентности, как, например, Cu, Co, Fe, Mn. Эффективность таких каталитических систем делает их перспективными для использования в синтетической химии [2] и промышленных процессах [3, 4, 5]. Поэтому при выборе оптимальных условий проведения каталитического процесса (свойств среды и соли металла) важным является изучение устойчивости N-гидроксифталимида в присутствии ионов металлов переменной валентности, в частности перманганата калия (KMnO₄), поскольку бинарные смеси соединений марганца с NHPI являются эффективными катализаторами окисления молекулярным кислородом алканов, алкиларенов и их кислородсодержащих производных [6]. Кроме этого, реакции окисления самим перманганатом калия продолжают интенсивно изучаться, так как находят все более широкое использование в разных областях химии. Они лежат в основе синтеза многих соединений [7], широко используются для очистки питьевой воды, окисления поллютантов [8]. Однако реакции NHPI с KMnO₄ остаются недостаточно изученными.

Нами исследовано окисление N-гидроксифталимида перманганатом калия в водных растворах в температурном интервале 295–298 К. При проведении экспериментов использовали реактивы фирмы Merk.

Бидистиллированную воду фирмы Lab Scan, применяемую для приготовления растворов, подвергали кипячению. Водные растворы перманганата калия тестировали по методу [9]. За кинетикой следили по расходу перманганат-ионов (MnO_4^-), определяя фотоколориметрически изменение оптической плотности полосы с длиной волны 540 нм в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10 мм. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-1650 PC. Показано, что в области малых концентраций (10^{-4} – 10^{-5} моль/л) соблюдается закон Ламберта – Бера. Во избежание отклонений от закона Ламберта – Бера исследования проводили в области величин концентраций, где оптическая плотность растворов была близкой к единице.

Полученные данные показывают, что перманганат калия, являясь одним из наиболее сильных оксидантов, сравнительно легко восстанавливается N-гидроксифталимидом в водном растворе.

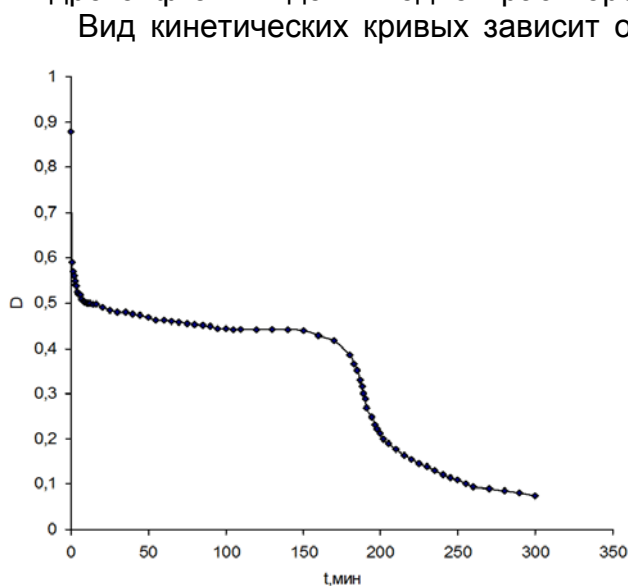


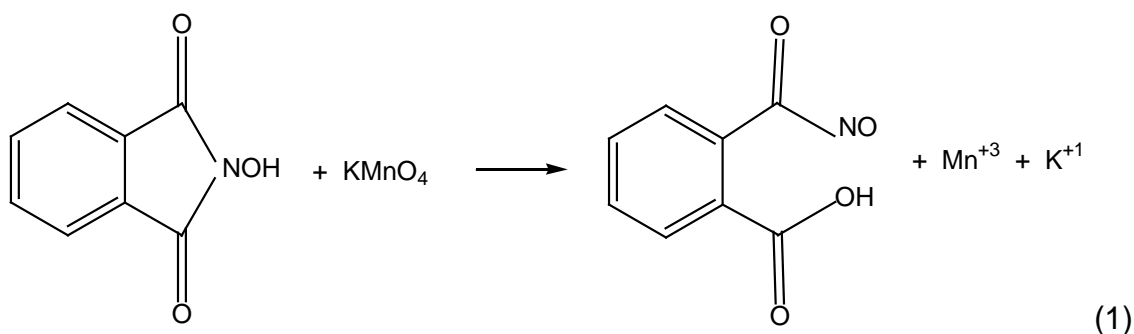
Рис. 1. Изменение оптической плотности (D_{540}) водного раствора в реакции KMnO_4 с NHPI . $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Вид кинетических кривых зависит от pH среды. В нейтральной среде в начальном периоде наблюдается резкое падение концентрации перманганат-ионов (фиолетовая окраска реакционной смеси становится буро-коричневой). В дальнейшем же картина меняется. Происходит медленное осветление раствора на протяжении длительного промежутка времени (до светло-песочного), а затем смесь обесцвечивается с выпадением коричневого осадка (MnO_2).

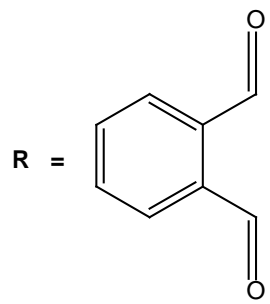
На рис.1 представлена кинетическая кривая окисления NHPI перманганатом калия на длине волны, соответствующей поглощению KMnO_4 . Данные рисунка показывают, что в

начальный период расходуется половина взятого перманганата, т.е. стехиометрия реакции в этот период составляет 1 KMnO_4 на 2 NHPI .

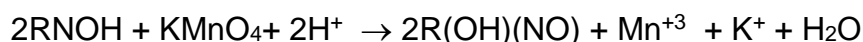
Такая стехиометрия возможна в том случае, когда азот окисляется до N^{+1} образуя нитрозосоединения, что наблюдается при окислении азотсодержащих органических соединений неорганическими окислителями [10,11], а Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+3} :



Если обозначить не изменяющуюся часть молекулы N-гидроксифталимида через R



то уравнение стехиометрии реакции окисления NHPI можно записать следующим образом:



Образование бурого осадка диоксида марганца можно объяснить протеканием равновесной реакций окисления-восстановления:



В случае излишка NHPI, полное расходование перманганат-ионов (обесцвечивание раствора) наблюдается очень быстро — в течение нескольких секунд. Фиолетовый раствор перманганата калия ($[\text{KMnO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) при добавлении раствора N-гидроксифталимида ($[\text{NHPI}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) обесцвечивается сразу без образования осадка. В этом случае восстановление перманганата идет до Mn^{+2} , т.е. в окислении принимают участие формы марганца с более высокими степенями окисления.

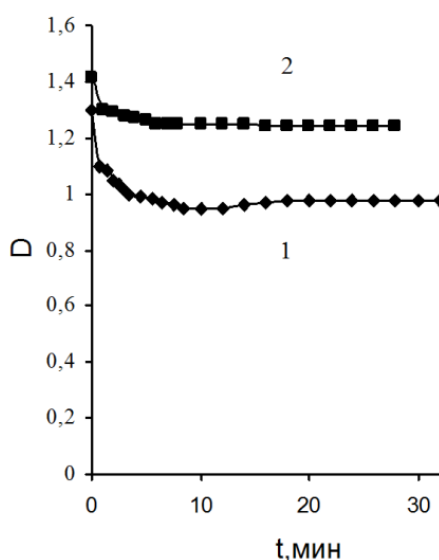


Рис.2. Кинетика изменения оптической плотности (D) среды при длине волны, соответствующей поглощению ионов перманганата:

1 — $[\text{KMnO}_4] = 6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{NHPI}] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
2 — $[\text{KMnO}_4] = 7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{NHPI}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Расчет стехиометрии реакции окисления N-гидроксифталимида перманганатом калия при избытке последнего в реакционной смеси по кинетическим кривым (рис.2) представлен в табл. 1.

Стехиометрия реакций рассчитывалась с учетом оптических плотностей, соответствующих первому периоду реакции, когда быстро установилась стационарная концентрация (опыты 1,2) и окончанию реакции (48 час), когда происходило практически полное обесцвечивание реакционной смеси и выпадение коричневого осадка (опыты 3,4).

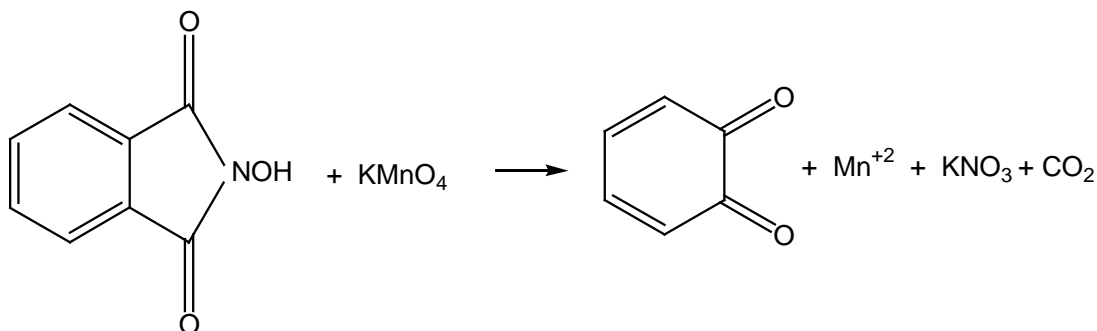
Данные таблицы 1 показывают, что при окислении NHPI перманганатом калия при избытке последнего в реакционной смеси на 1 молекулу KMnO_4 при установлении первой стационарной концентрации расходуются две или три молекулы NHPI при уменьшении начальной его концентрации (опыт 1,2). Если проводить реакцию дольше, то стехиометрия сильно изменяется и уже расходуются две

или три молекулы KMnO_4 на одну молекулу NHPI при уменьшении начальной его концентрации (опыт 3,4).

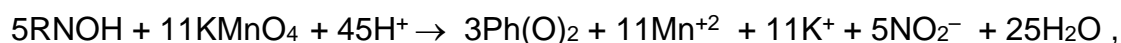
Таблица 1. Стехиометрия реакции окисления NHPI перманганатом калия в водной среде, $\Delta C = [\text{KMnO}_4]_0 - [\text{KMnO}_4]_t$

№ п/п	$[\text{NHPI}]$, моль/л	D_0	D_t , 30 мин	$[\text{KMnO}_4]_0$, моль/л	$[\text{KMnO}_4]_t$, моль/л	ΔC	$[\text{NHPI}]/\Delta C$	$\Delta C/[\text{NHPI}]$
1	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,98	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	2	–
2	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1,41	1,24	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	2,8	–
		D_0	D_t , 48 час					
3	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,01	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	–	2
4	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1,41	0,01	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	–	3

Реакция может идти дальше, при этом окисляется не только атом азота до N^{+5} , но и атомы C^{+3} карбонильной группы до C^{+4} с выделением CO_2 при декарбоксилировании, а атомы C^0 бензольного кольца до C^{+2} с образованием о-бензохинона ($\text{Ph}(\text{O})_2$):



Стехиометрическое уравнение в этом случае будет иметь вид:



т.е. на один моль NHPI расходуется 2,2 моля перманганата калия. То, что в эксперименте (опыт 4) получено $\Delta C/[\text{NHPI}]$ равное 3 свидетельствует о том, что окисление идет дальше — окисляется бензольное кольцо.

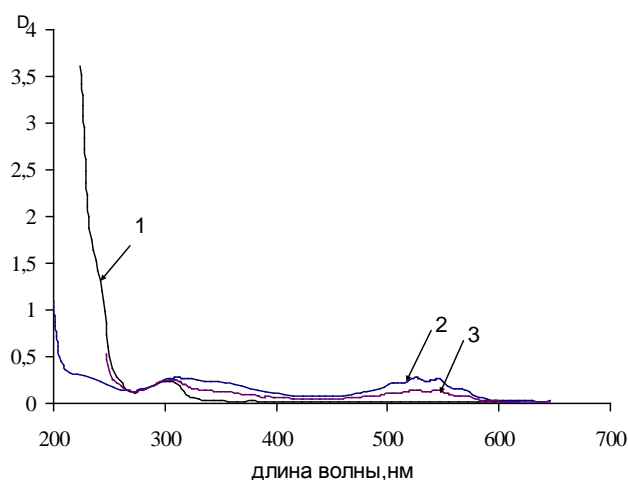


Рис. 3. УФ-спектры водных растворов N -гидроксифталимида (1), перманганата калия (2), $\text{NHPI} + \text{KMnO}_4$ (3)

На рис. 3 представлены УФ-спектры N -гидроксифталимида, перманганата калия и смеси этих соединений. Следует отметить, что уже через 2 минуты после начала реакции (сливания реактантов) на спектрах поглощения при взаимодействии NHPI с KMnO_4 , отмечаем исчезновение триады пиков в области 500 – 550 нм, характерных для поглощения ионов перманганата и появление полос поглощения в области 400–450 нм (табл.2), относящихся к ионам $\text{Mn}(\text{IV})$ [12], что

свидетельствует, наряду с изменением фиолетовой окраски смеси на буро-коричневую (частицы двуокиси марганца окрашены в буро-коричневый цвет) о появлении MnO_2 в качестве продукта реакции (рис. 4). Концентрация его увеличивается, достигая максимальной величины, затем постепенно снижается со временем.

Таблица 2. Изменение интенсивности полосы поглощения ($\lambda = 400$ нм) со временем протекания реакции перманганата калия с NHPI.

$$[KMnO_4] = [NHPI] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

t, мин	D ₄₀₀
2,5	0,30
5,5	0,35
8,0	0,38
10,0	0,40
16,0	0,42
20,0	0,45
25,0	0,40
30,0	0,38

При катализе системой, содержащей NHPI и соли металлов переменной валентности происходит образование в ходе реакции фталимид-N-оксильного радикала (PINO), который поглощает в области 382 нм [13]. Нами сделана попытка определения наличия этого радикала в наших условиях окисления. Начиная со второй минуты протекания процесса взаимодействия N-гидроксифталимида с перманганатом калия на электронной распечатке

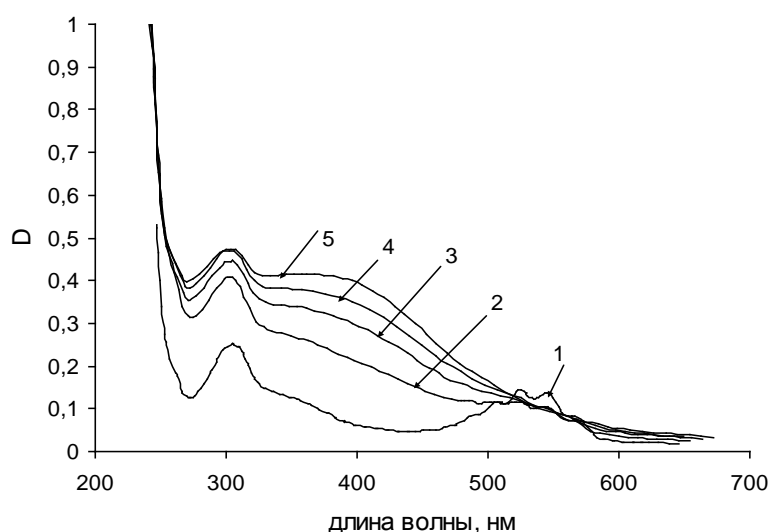
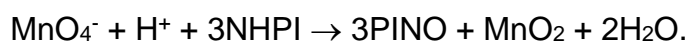


Рис. 4. Спектры поглощения, полученные в ходе реакции окисления NHPI перманганатом калия в воде, $[KMnO_4] = [NHPI] = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Спектр 1 – начало реакции, 2 – через 1,0 мин., 3 – через 2,5 мин., 4 – через 5,5 мин., 5 – через 10, 0 мин

перекрывающиеся полосы, разделить которые не представляется возможным, поэтому четкого спектра PINO записать не удалось.

В общем, стадию протекания процесса, приводящего к PINO, можно представить брутто-уравнением:



Объяснение наличия малых концентраций PINO в реакционной среде состоит в том, что в дальнейшем в этих условиях PINO быстро окисляется до фталево́й кислоты и нитрит- или нитрат-иона.

На основании полученных данных, можно заключить, что механизм процесса с участием N-гидроксифталимида в нейтральных водных средах зависит от соотношения $[KMnO_4]/[NHPI]$ и является набором последовательных стадий реакций окисления – восстановления, в который могут быть вовлечены как первичные продукты окисления N-гидроксифталимида, так и продукты восстановления перманганата. Первая стадия этого процесса, где окисление может идти до нитрозосоединений или PINO, протекает очень быстро, после чего во второй – более медленной стадии накапливается продукт, катализирующий дальнейшее окисление NHPI, где окисляются атомы углерода имидного кольца. Продуктами восстановления перманганата на первой стадии, являются MnO_2 и Mn^{+2} , а вероятными продуктами окисления NHPI — нитрозилфталат и фталимид-N-окисильный радикал.

Список использованной литературы

1. Ishii Y. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions / Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama // Adv. Synth. Catal. — 2001. — Vol. 343. — P. 393–427.
2. Punta C. N-Hydroxy Derivatives: Key Organocatalysts for the Selective Free Radical Aerobic Oxidation of Organic Compounds in Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry / C. Punta, C. Gambarotti. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. — P. 1–25.
3. Suresh A. K. Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons / A. K. Suresh, M. M. Sharma, T. T. Sridhar // Ind. Eng. Chem. Res. — 2000. — Vol. 39. — P. 3958–3997.
4. Cavani F. Catalytic selective oxidation: The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry / F. Cavani // Catalysis Today. — 2010. — Vol. 157. — P. 8–15.
5. Takashiro M. Recent progress in catalytic technology in Japan – II (1994–2009) / M. Takashiro, N. Naohiro, D. Takashi // Applied Catalysis A: General. — 2010. — Vol. 389. — P. 27–45.
6. Recupero F. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide / F. Recupero, C. Punta // Chem. Rev. — 2007. — Vol. 107. — P. 3800 – 3842.
7. Dash S. Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects / S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra // Tetrahedron. — 2009. — Vol. 65. — P. 707–739.
8. Guan X. Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: a mini review / X. Guan, D. He, J. Ma, G. Chen // Front. Environ. Sci. Engin. China. — 2010. — Vol. 4, № 4. — P. 405–413.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. — М.: Химия, 1971. — 458 с.
10. Feuer H. Nitrile Oxides, Nitrones, And Nitronates In Organic Synthesis / H. Feuer. — New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008. — 753 p.
11. Gowenlock B. G. Preparations of C-Nitroso Compounds / B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo // Chem Rev. — 2004. — Vol. 104, № 7. — P. 3315–3340.
12. Kovacs K. A. Revising the Mechanism of the Permanganate-Oxalate Reaction / K. A. Kovacs, P. G. L. Burai, M. Riedel // J. Phys. Chem. A. — 2004. — Vol. 108. — P. 11026–11031.
13. Baciocchi E. A Kinetic Study of the Electron-Transfer Reaction of the Phthalimide-N-oxyl Radical (PINO) with Ferrocenes / E. Baciocchi, M. Bietti, M. Di Fusco, O. J. Lanzalunga // Org. Chem. — 2007. — Vol. 72. — P. 8748–8754.

Надійшла до редколегії 01.02.2014.

Л. І. Опейда, А. Г. Матвієнко, М. А. Симонов. ОКИСЛЕННЯ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛІЮ В НЕЙТРАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Методом спектрофотометрії досліджено кінетику окислення N-гідроксифталиміду перманганатом калію у водних розчинах. Встановлені особливості протікання цієї реакції, запропоновано схему процесу.

Ключові слова: N-гідроксифталимід, перманганат калія, стехіометрія, спектрофотометричний аналіз, фталимід-N-окисильний радикал, реакції окислення-відновлення.

L. I. Opeida, A. G. Matviyenko, M. A. Simonov. OXIDATION OF N-HYDROXYPHthalIMIDE BY POTASSIUM PERMANGANATE IN NEUTRAL MEDIUM

N-hydroxyphthalimide (NHPI) is used as a catalyst for many radical chain reactions. The efficiency of its catalysis in oxidation increases significantly when used in conjunction with various cocatalysts, in particular - compounds containing manganese varying degrees of oxidation. Therefore, when choosing the optimum conditions of the catalytic process (solvent and a metal salt properties) is important to study the stability of *N*-hydroxyphthalimide in the presence of transition metal ions, especially potassium permanganate.

In this paper the oxidation of *N*-hydroxyphthalimide potassium permanganate in neutral aqueous solutions was studied. It is shown that $KMnO_4$ relatively easily reduced *N*-hydroxyphthalimide. In a neutral solution in the initial period of the reaction, a sharp decrease in the concentration of permanganate ion (purple color of the reaction mixture turns brown). Then the picture changes. Clarification of the solution occurs slowly over a long period of time, and then the mixture was decolorized with precipitation of a brown sludge (MnO_2). Based on the obtained data, using the results of determining the stoichiometry the reaction equation were proposed. It was shown the possibility of participating *N*-oxyl radical (PINO) in the reaction as intermediate particles and presented equation of the process leading to PINO.

On the basis of the obtained data, it was concluded that the mechanism of the process involving *N*-hydroxyphthalimide in neutral aqueous media depends on the ratio of $KMnO_4$ / NHPI is a set of successive stages of oxidation - reduction which may be involved as primary oxidation products PINO and permanganate reduction products.

Keywords: *N*-hydroxyphthalimide; potassium permanganate; stoichiometry spectrophotometry; phthalimide-*N*-oxyl radical; oxidation-reduction reaction.

Опейда Любовь Ивановна – канд. хим. наук, науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина; e-mail: opeida_l@yahoo.com.

Матвиенко Анатолий Григорьевич – д-р хим. наук, вед. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина.

Симонов Михаил Андреевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина.

УДК 544.72:541.183

С.Л. Хилько, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИЛАТАЦИОННОЙ РЕОЛОГИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Изложены основы метода дилатационной реологии и его применение для исследования свойств межфазных слоев на границе раздела жидкость-газ. Рассмотрены возможности метода для изучения поверхностных реологических свойств растворов ПАВ-неэлектролит, природных полиэлектролитов, систем полиэлектролит-неэлектролит и полиэлектролит-ПАВ.

Ключевые слова: дилатационная реология, межфазные слои, граница раздела жидкость-газ.

Введение

Реологические характеристики поверхности является важным для широкого круга систем – от чистых жидкостей до коллоидных систем (эмульсии, суспензии, пены). Однако особенно важны исследования реологических свойств межфазных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ), включая