ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2022. Випуск 63. С. 373–382
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2022. Issue 63. P. 373c–382

УДК 544.18:544.433.2:544.433.3

ПРО ЛІМІТУЮЧУ СТАДІЮ ОКИСНЕННЯ АЛКІЛАРЕНІВ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛІЮ

Л. Опейда[1*], Л. Волкова[2]

[1]Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: li.opeida@gmail.com;

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

Розглянуто механізм першої стадії окиснення перманганатом вуглеводнів по бензильних С–Н зв'язках. З використанням квантово-хімічного методу РМ7 обчислено термохімічні характеристики хімічних частинок, що беруть участь у реакціях окиснення, та зміни ентальпії в цих реакціях. Показано збільшення реактивності утворюваних у розчині з $KMnO_4$ частинок-оксидантів у реакції з молекулою кумолу в ряду $MnO_4^- < HMnO_4 < H_2MnO_4^+ < MnO_3^+$. Встановлено, що протонування окисника збільшує його реактивність як у гомолітичних реакціях, де відривається нейтральний Н-атом, так і гетеролітичних, коли відбувається перенос електрона або гідрид-іона. Дегідратування протонованої частинки-окисника збільшує її реактивність у цих реакціях. Показано термохімічну перевагу реакцій перенесення гідрид-іона над реакціями, що протікають через гомоліз зв'язку С–Н.

Ключові слова: перманганат калію, окисна функціоналізація, алкіларени, метод РМ7.

DOI: https:/doi.org/10.30970/vch.6301.373

1. Вступ

Пошуки селективних реакцій для безпосереднього перетворення алканів та алкіларенів у цінні продукти шляхом окиснення по зв'язках С–Н залишаються важливим завданням хімії. Серед окисників особливе місце посідає перманганат калію, що вирізняється надзвичайною універсальністю та здатністю у широкому діапазоні експериментальних умов окиснювати різні типи органічних сполук: насичені, ненасичені й ароматичні вуглеводні, спирти, альдегіди, тобто такі, що мають зв'язки С–Н, С=С та різні функціональні групи [1, 2]. Тож залишається актуальним вивчення його дії в таких реакціях [3]. Перманганат та оксиди мангану широко досліджують не лише з метою окисної функціоналізація зв'язків С–Н [4, 5, 6], а й для розробки екологічних технологій каталітичної оксидативної деградації органічних речовин-забрудників [7].

© Опейда Л., Волкова Л., 2022

Для багатьох процесів окисної функціоналізації зв'язку С–Н отримано як експериментальні, так і теоретичні докази [8, 9, 10] того, що, крім механізму за участю гетеролітичних стадій, де утворюються карбокатіони:

$$RH + O{=}MnO_y \rightarrow R^+ + HO{-}MnO_y^-, \quad (1)$$

можуть простежуватися механізми за участю гомолітичних, радикальних стадій відриву Н-атома частинками-окисниками, утвореними з перманганат-іонів:

$$RH + O{=}MnO_y \rightarrow R^{\bullet} + HO{-}MnO_y, \quad (2)$$

переносу електрона:

$$RH + O{=}MnO_y \rightarrow RH^+ + O{-}MnO_y^- \quad (3)$$

та інсерції О-атома у зв'язок С–Н:

$$RH + O{=}MnO_y \rightarrow ROH + MnO_y. \quad (4)$$

Становить інтерес зіставити ймовірності механізмів (1–4).

Серед особливостей окиснення перманганатом варто відмітити суттєвий вплив кислотності середовища на швидкість реакцій по зв'язках С–Н [11]. Поясненням цього факту може бути велика роль у таких процесах нових, утворених внаслідок протонування, хімічних частинок, зокрема частинки MnO_3^+ у випадку перманганату.

Експериментально виміряти константи швидкості реакцій окремих частинок при окисненні перманганатом для порівняння їх реакційної здатності складно. Відтак для отримання якісної оцінки швидкості окремих стадій складного механізму, як перше наближення, можуть бути використані методи термохімічної кінетики, розроблені С. Бенсоном [12]. Ентальпії реакцій у однотипних реакційних серіях добре корелюють з кінетичними параметрами (енергіями активації реакцій), що робить їх корисними для оцінки реактивності хімічних частинок та при виборі термодинамічно найсприятливішого шляху (механізму) реакції.

Мета нашої статті – дослідити застосовності методів термохімічної кінетики для аналізу механізму окиснення перманганатом калію органічних сполук по зв'язках С–Н.

2. Методи обчислення термохімічних величин

Потрібні для оцінки змін ентальпії реакцій термохімічні дані багатьох хімічних частинок експериментально визначено і наведено в базах даних [13], для інших частинок термохімічні характеристики можуть бути обчислені як неемпіричними [14, 15], так і напівемпіричними [16] методами сучасної квантової хімії. Термохімічні характеристики як окремих частинок, так і реакцій за їх участю обчислювали з використанням напівемпіричного методу PM7 (пакет MOPAC2016). Варто відмітити, що якісні висновки про термодинамічну вигідність окремих маршрутів при протонуванні молекулярних частинок, утворюваних з окисника, отримані методами DFT B3LYP/6-311G(d,p) та PM7, збігаються [17].

Суттєвою перевагою напівемпіричних методів є час обчислення, що навіть у випадку невеликих за кількістю атомів молекулярних частинок є на 1–2 порядки меншим, ніж неемпіричними методами. Ця різниця експоненційно зростає зі

збільшенням кількості атомів у молекулі, що за необхідності перевірки застосовності конкретного неемпіричного методу для обчислення термохімічних властивостей такого класу сполук робить універсальні неемпіричні методи трудомісткими.

Недостатнє урахування невалентних взаємодій залишалося слабким місцем напівемпіричних методів. Зокрема, урахування таких взаємодій є необхідним при обчисленні протонованих структур, де взаємодія між частинкою та протоном не описується валентними взаємодіями. Виправлено ці недоліки у праці Стюарта при створенні методу PM7 [18], де в алгоритм додатково включено поправку на дисперсні сили і поправку на водневий зв'язок, які засновані на врахуванні H^+**.** Крім того, частину обчислюваних напівемпіричних інтегралів модифіковано шляхом включення функцій для забезпечення збіжності до класичного результату на великих відстанях [19].

Такі удосконалення забезпечили обчислення методом PM7 електронних властивостей та геометрії молекул, що містять атоми H, C, O, з точністю, порівнянною з експериментом і даними, отриманими неемпіричними методами (похибка ± 14 кДж·моль$^{-1}$) [20]. Значення обчисленої стандартної ентальпії утворення (ΔH^o_{298}) лише для однієї з досліджуваних нами хімічних частинок – $PhMe_2CH$ (13 кДж·моль$^{-1}$) – можна порівняти з експериментальним, наведеним у Webbook – 3,9 кДж·моль$^{-1}$ [13]. Меншою є точність обчислення параметрів молекул, що містять Mn. Усереднену похибку обчислення стандартних ентальпій утворення з використанням гамільтоніана PM7 для сполук, що вміщують атоми металів, оцінено за даними [20], вона становить 51 кДж·моль$^{-1}$. Про надійність методу PM7 в обчисленнях заряджених частинок, де наявні невалентні взаємодії, може свідчити порівняння результатів розрахунку частинки $H_2O–CH_3^+$, отриманих методом DFT у праці [21], з даними, одержаними методом PM7. Метод PM7 дає оптимальну геометрію, що практично збігається зі структурою, отриманою методом DFT, де одержано для довжини зв'язку C–O величину 1,511 A, PM7 дає 1,496 A. Для стандартної ентальпії утворення – експериментальне значення 574 кДж·моль$^{-1}$, метод PM7 дає 603 кДж·моль$^{-1}$. Стандартні ентальпії утворення обчислювали за повної оптимізації всіх геометричних параметрів частинок. У випадку хімічних частинок $PhMe_2CH^+$, утворюваних внаслідок відриву електрона, та $PhMe_2C^+$, утворюваних внаслідок відриву гідрид-іона, при обчисленнях зберігалась оптимізована геометрія вихідної молекули – кумолу. Застосування методу PM7 для оцінки ентальпії реакцій відриву H-атома O-атомом металвмісної хімічної частинки проаналізовано у праці [22].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження механізмів реакцій алкіларенів з MnO_4^- та утворюваними з нього хімічними частинками як модельну сполуку взято кумол, молекула якого має один з найслабших бензильних третинних зв'язків C–H (347 кДж·моль$^{-1}$) [23] та доволі низький потенціал іонізації (8,69 еВ) [24]. Методом PM7 обчислено величини стандартних ентальпій утворення (ΔH^o_{298}) хімічних частинок, що беруть участь у реакціях (табл.1).

Таблиця 1

Величини стандартних ентальпій утворення (ΔH^o_{298}, кДж·моль$^{-1}$) хімічних частинок (реактантів і продуктів) у реакціях кумолу з MnO_4^- за механізмами (1–6), розраховані методом PM7

Table 1

The standard enthalpies of formation (ΔH^o_{298}, kJ·mol^{-1}) of chemical species (reactants and products) formed in the reactions of cumene with MnO_4^- by (1–6) mechanisms were calculated by the PM7 method

№	Частинка	ΔH^o_{298}
1	$PhMe_2CH$	13
2	$PhMe_2CH^+$	890
3	$PhMe_2C^\bullet$	93
4	$PhMe_2C^+$	982
5	$PhMe_2COH$	–158
6	MnO_4^-	–665
7	MnO_4^{2-}	–296
8	MnO_3^-	–381
9	MnO_3^+	1022
10	MnO_3	–11
11	MnO_2^+	1142
12	MnO_4H	–437
13	MnO_4H^-	–671
14	MnO_4H^{2-}	–687
15	MnO_3H	–196
16	MnO_3H^+	777
17	H_2MnO_4	–463
18	$H_2MnO_3^+$	590
19	$H_2MnO_4^-$	–671
20	$H_2MnO_4^+$	369
21	$H_3MnO_3^+$	273

Ці результати використано для обчислення ентальпії досліджуваних реакцій ($\Delta H^o_{react.}$), наведених у табл. 2. Як активні частинки використано іон MnO_4^-; молекулу $HMnO_4$, а також частинки $H_2MnO_4^+$ і MnO_3^+, які утворюються шляхом її протонування і наступного дегідратування в реакціях:

$$HMnO_4 + H^+ \rightleftarrows H_2MnO_4^+, \quad (5)$$

$$H_2MnO_4^+ \rightleftarrows MnO_3^+ + H_2O. \quad (6)$$

Важливо відмітити, що у кожній реакції зберігається сумарний заряд реагуючих частинок у реактантах та продуктах реакції, а також зберігається в них кількість електронних пар. Це дає змогу розглядати ці реакції подібно до ізодесмічних. Відносна зміна ΔH у ряду таких реакцій добре описується квантово-хімічними методами внаслідок компенсації систематичних помилок методу за обчислень молекулярних частинок реактантів та продуктів, що підвищує надійність висновків при теоретичному розгляді залежностей структура – реакційна здатність.

Аналіз зміни величин $\Delta H^o_{react.}$ реакцій кумолу з чотирма хімічними частинками в чотирьох маршрутах (табл. 2) показує, що в реакціях перманганат-аніона з молекулою кумолу величина ΔH^o_{react} в кожному із чотирьох механізмів (1–4) має

найбільше позитивне значення, яке зменшується в послідовності MnO_4^- > $HMnO_4$ > $H_2MnO_4^+$ > MnO_3^+.

Найбільш активною в кожному із маршрутів (1–4) є частинка MnO_3^+, для якої абсолютне значення від'ємної величини $\Delta H^o_{react.}$ збільшується в ряду: інсерція О-атома < відрив електрона < відрив Н-атома < відрив гідрид-іона. Для найменш і найбільш активних частинок, MnO_4^- і MnO_3^+, різниця в $\Delta H^o_{react.}$ найбільша для відриву H^- (механізм 1) та електрона (механізм 3), 2 571 і 1 403 кДж·моль$^{-1}$, відповідно, найменша – для інсерції О-атома (механізм 4) та відриву Н-атома (механізм 2), 163 і 239 кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Це дає можливість припустити, що за кислотності, недостатній для утворення частинки MnO_3^+, домінують механізми гомолізу С–Н. З ростом кислотності суттєво зростає вірогідність утворення частинки MnO_3^+, що приводить до домінування механізму гідридного переносу на MnO_3^+.

Таблиця 2

Величини стандартних ентальпій ($\Delta H^o_{react.}$, кДж·моль$^{-1}$) реакцій молекули кумолу з хімічними частинками-оксидантами за механізмами (1–4)

Table 2

The values of the standard enthalpies $\Delta H^o_{react.}$ (kJ·mol^{-1}) of reactions of the cumene molecule with different chemical oxidant species by (1–4) mechanisms

Відрив Н-атома, *механізм* (2)	$\Delta H^o_{react.}$
$PhMe_2CH + MnO_4^- \rightarrow PhMe_2C^{\bullet} + MnO_4H^-$	73
$PhMe_2CH + MnO_4H \rightarrow PhMe_2C^{\bullet} + H_2MnO_4$	53
$PhMe_2CH + H_2MnO_4^+ \rightarrow PhMe_2C^{\bullet} + MnO_3H^+$	–15
$PhMe_2CH + MnO_3^+ \rightarrow PhMe_2C^{\bullet} + MnO_3H^+$	–166
Відрив електрона, *механізм* (3)	
$PhMe_2CH + MnO_4^- \rightarrow PhMe_2CH^+ + MnO_4^{-2}$	1 246
$PhMe_2CH + MnO_4H \rightarrow PhMe_2CH^+ + MnO_4H^-$	642
$PhMe_2CH + H_2MnO_4^+ \rightarrow PhMe_2CH^+ + H_2MnO_4$	43
$PhMe_2CH + MnO_3^+ \rightarrow PhMe_2CH^+ + MnO_3$	–157
Інсерція О-атома, *механізм* (4)	
$PhMe_2CH + MnO_4^- \rightarrow PhMe_2COH + MnO_3^-$	112
$PhMe_2CH + MnO_4H \rightarrow PhMe_2COH + MnO_3H$	69
$PhMe_2CH + H_2MnO_4^+ \rightarrow PhMe_2COH + MnO_3H^+$	49
$PhMe_2CH + MnO_3^+ \rightarrow PhMe_2COH + MnO_2^+$	–51
Відрив гідрид-іона, *механізм* (1)	
$PhMe_2CH + MnO_4^- \rightarrow PhMe_2C^+ + MnO_4H^{2-}$	2 321
$PhMe_2CH + MnO_4H \rightarrow PhMe_2C^+ + MnO_4H_2^-$	733
$PhMe_2CH + H_2MnO_4^+ \rightarrow PhMe_2C^+ + H_3MnO_4$	50
$PhMe_2CH + MnO_3^+ \rightarrow PhMe_2C^+ + MnO_3H$	–250

Взаємодія перманганат-іона з молекулою кумолу є найменш термодинамічно вигідною, незалежно від того, за яким механізмом вона відбувається. Ці результати узгоджуються з даними експериментальних праць [4, 24], де з'ясовано, що константи швидкості реакції таких частинок з молекулами алканів та алкіларенів також зростають у ряду MnO_4^- < $HMnO_4$ < MnO_3^+.

Оскільки для реакції інсерції О-атома [24] у випадку, коли окисниками є MnO_4^- чи MnO_4H:

$$PhMe_2C–H + O=MnO_3H \rightarrow [PhMe_2HC\text{--}O^+=MnO_3H]^{\neq} \rightarrow PhMe_2COH + MnO_3H$$

величина ентальпії реакції позитивна, а у випадку реакції з MnO_3^+:

$$PhMe_2C–H + O=MnO_2^+ \rightarrow [PhMe_2HC\text{--}O^+=MnO_2]^{\neq} \rightarrow PhMe_2COH + MnO_2^+$$

– негативна, то можна віддати перевагу останній реакції, однак суттєвою обставиною, що ускладнює кінетику її перебігу, є те, що вона не є елементарною, а може складатися з кількох елементарних актів [25].

Оскільки хімічні частинки $HMnO_4$ та $H_2MnO_4^+$ можна розглядати як продукти поступового протонування перманганат-іона, то, за обчисленою зміною ентальпії, в кожному з механізмів реакції можна заключити, що протонування сприяє оксидації алкіларена, яка відбувається за механізмами відриву Н-атома, електрона, гідрид-іона та інсерції О-атома. Це свідчить про збільшення реакційної здатності молекулярної частинки-окисника завдяки протонуванню і відповідає експериментально встановленому суттєвому впливу кислотності середовища на швидкість реакцій перманганату по зв'язках С–Н [10, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Варто зазначити, що отримані у цій праці дані добре пояснюють такий суттєвий вплив кислотності на окиснення перманганатом органічних речовин.

Важливим є результат, який підтверджує термохімічну вигідність утворення радикальних частинок при окисненні перманганатом [7–9]. Експериментальним підтвердженням утворення радикалів при взаємодії перманганату з кумолом є ініціююча дія перманганату процесів рідинно-фазового окиснення алкіларенів молекулярним киснем, що відбувається за радикально-ланцюговим механізмом [32].

4. Висновки

Обчислено ентальпії реакцій ($\Delta H^o_{react.}$): відрив від субстрату електрона, Н-атома або гідрид-іона та інсерція О-атома у зв'язок С–Н.

Закономірності зміни $\Delta H^o_{react.}$ у досліджуваних механізмах є однаковими – реактивності окисників у реакції з С–Н зв'язком зростають у ряду MnO_4^- < $HMnO_4$ < $H_2MnO_4^+$ < MnO_3^+. Найбільш реакційно здатною частинкою є MnO_3^+.

Протонування збільшує реактивність окисника як у реакції відриву електрона, так і в реакції відриву Н-атома (що менш очікувано). Дегідратування протонованого окисника збільшує його реакційну здатність до окиснення.

Зміни $\Delta H^o_{react.}$ реакцій частинок, утворених з H_2MnO_4, показують термохімічну перевагу реакцій перенесення гідрид-іона над реакціями, що відбуваються шляхом гомолізу зв'язку С–Н.

5. Подяка

Автори висловлюють подяку професору Опейді Йосипу Олексійовичу, головному науковому співробітнику відділу окиснювальних процесів Відділення ФХГК ІнФОВ НАНУ за допомогу в інтерпретації отриманих даних.

---

1. *Dash S., Patel S., Mishra B. K.* Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects // Tetrahedron. 2009. Vol. 65, No. 4. P. 707–739. DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-4020(08)02138-8
2. *Trost B. M.* Comprehensive Organic Synthesis (Oxidation): Pergamon. New York, 1991. 949 p.
3. *Acharjee A., Ali M. A., Saha B. A.* Review of the Synthesis and Utility of Some Lipopathic Permanganate Oxidants // J. Solution Chem. 2018. Vol. 47, No. 9. P. 1449–1478. DOI: https://doi.org/10.1007/s10953-018-0801-5
4. *Volkova L. K., Geletii Y. V., Lyubimova G. V., Rudakov E. S. et al.* Oxidation rate of saturated hydrocarbons by permanganate in aqueous solutions // Russ. Chem. Bull. 1982. Vol. 31, No. 7. P. 1473–1474. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00954183
5. *Rudakov E. S., Tishchenko N. A., Volkova L. K.* Kinetics and selectivity of the oxidation of hydrocarbons by permanganate in water and in CF_3COOH-H_2O solutions // Kinet. Catal. 1987. Vol. 27, No. 5. P. 1101–1109.
6. *Feng Y., Zeng A.* Selective Liquid-Phase Oxidation of Toluene with Molecular Oxygen Catalyzed by Mn3O4 Nanoparticles Immobilized on CNTs under Solvent-Free Conditions // Catalysts. 2020. Vol. 10, No. 6. P. 623. DOI: https://doi.org/10.3390/catal10060623
7. *Wang Z., Qin Y., Pan F.* et al. Mesoporous silica-supported manganese oxides for complete oxidation of volatile organic compounds: Influence of mesostructure, redox properties, and hydrocarbon dimension // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Vol. 57. P. 7374–7382. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00630
8. *Gardner K. A., Kuehnert L. L., Mayer J. M.* Hydrogen atom abstraction by permanganate: oxidations of arylalkanes in organic solvents // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 2069–2078. DOI: https://doi.org/10.1021/ic961297y
9. *Shul'pin G. B.* New trends in oxidative functionalization of carbon–hydrogen bonds: review // Catalysts. 2016. Vol. 6, No. 4. P. 50. DOI: https://doi.org/10.3390/catal6040050
10. *Opeida L. I., Popov A. F.* Peculiarities of the Initial Stage of Oxidation of N-Hydroxyphthalimide by Potassium Permanganate // Rep. NAS of Ukraine. 2016. No. 4. P. 86–91 (in Ukrainian). DOI: https://doi:10.15407/dopovidi 2016.04.086
11. *Volkova L. K., Opeida I. A.* Influence of medium acidity on the rate of hydrocarbon reactions in sulfuric acid solutions of electrophiles // Collection of scientific works "Physico-organic chemistry, pharmacology and pharmaceutical technology of biologically active substances". 2018. No. 1. P. 90–103 (in Russian).
12. *Benson S. W.* Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, 2nd Edition. New York: Wiley, 1976. 320 p.
13. WebBook http://webbook.nist.gov

14. *Lu T., Chen Q.* Shermo: A general code for calculating molecular thermochemistry properties // Comput. Theor. Chem. 2021. Vol. 1200. P. 113249. DOI: https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113249
15. *Ruscic B.* Uncertainty quantification in thermochemistry, benchmarking electronic structure computations, and Active Thermochemical Tables // Int. J. Quantum Chem. 2014. Vol. 114, No. 17. P. 1097–1101. DOI: https://doi.org/10.1002/qua.24605
16. *Wan Z., Wang Q. D., Liang J.* Accurate prediction of standard enthalpy of formation based on semiempirical quantum chemistry methods with artificial neural network and molecular descriptors // Int. J. Quantum Chem. 2020. Vol. 121, No. 2. P. 26441. DOI: https://doi.org/10.1002/qua.26441
17. *Pasternak O. M., Opeida L. I., Semyvolos D. S., Volkova L. K.* Quntum-chemical study of the mechanism of oxidative functionalization of C–H bonds of alkanes with sulfuric acid // Collection of scientific works "Physico-organic hemistry, pharmacology and pharmaceutical technology of biologically active substances". 2019. No. 2. C. 95–105 (in Ukrainian).
18. *Stewart J.* Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-optimization of Parameters // J. Mol. Model. 2013. Vol. 19, No. 1. P. 1–32. DOI: https://dx.doi.org/0.1007/s00894-012-1667-x
19. *Christensen A. S. et. all.* Semiempirical quantum mechanical methods for noncovalent interactions for chemical and biochemical applications // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, No. 9. P. 5301–5337. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev. 5b00584
20. *Stewart J. J. P.* MOPAC 2016. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2016. http://openmopac.net/MOPAC2016.html
21. *Kazansky V. B., Senchenya I. N.* On the real nature of aliphatic carbenium ions as active intermediates of homogeneous and heterogeneous acid catalysis // J. Mol. Catal. 1992. Vol. 74. P. 257–266. DOI: https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)80243-A
22. *Saito T., Kambara H., Takano Y.* Quantitative assessment of reparameterized PM6 (rPM6) for hydrogen abstraction reactions // Molecular Physics. 2020. Vol. 118, No. 14. P. 1–6.DOI: https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1700313
23. *Luo Y. R.* Handbook of bond dissociation energies in organic compounds // CRC press. 2002. 392 p. DOI: https://doi.org/10.1201/9781420039863
24. *Párkányi C., Levitt L. S.* Inductive Effects on Molecular Ionization Potentials, XVIII Alkylpyridines and Alkylthiophenes. Molecular Orbital Calculations on Alkylbenzenes and Alkylpyridines // Z. Naturforsch. B. 1977. Vol. 32, No. 10. P. 1160–1164. DOI: https://doi.org/10.1515/znb-1977-1013
25. *Rudakov E. S., Lobachev V. L.* The first step of oxidation of alkylbenzenes by permanganates in acidic aqueous solutions // Russ. Chem. Bull. 2000. Vol. 49, No. 5. P. 761–777. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02494695
26. *Volkova L. K., Opeida I. A.* Effect of Medium Acidity on the Rate of Oxidative Functionalization of Hydrocarbons in Sulfuric Acid Solutions // Kinet. Catal. 2020. Vol. 61, No. 4. P. 557–568.DOI: https://doi.org/10.1134/S0023158420040138
27. *Opeida L.* The regularities of oxidation with potassium permanganate of N-hydroxyphthalimide in acidic medium // Works NTSh. Chem. Sci. 2017. No. 48. P. 128–137 (in Ukrainian). DOI: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ pntsh_him_2017_48_16

28. *Opeida L. I., Matviyenko A. G., Simonov M. A.* Oxidation of N-hydroxyphthalimide with potassium permanganate in a neutral medium // Sci. papers DonNTU. Ser. Chem. and Chem. Tech. 2014. No. 2 (23). P. 104–109 (in Russian). DOI: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Npdntu_chem_ 2014_2_13
29. *Jassas R. S., Fawzy A., Obied R. J., Abourehab M. A., Ahmed S. A. A* Comparative Kinetic Study on the Efficacious Permanganate Oxidation of Fluorenes in Perchloric and Sulfuric Acid Media // Open J. Phys. Chem. 2017. Vol. 7, No. 2. P. 35–49. DOI: https://doi.org/10.4236/ojpc.2017.72004
30. *Chauhan M.* Permanganate Oxidation mechanisms of Alkylarenes // IOSR J. Appl. Chem. 2014. Vol. 7, No. 6. P. 16–27. DOI: https://doi.org/10.9790/5736-07611627
31. *Sarika G., Ampily J. S., Chanchala J., Geetha S.* Effect of Surfactant on Oxidation of Acetaldehyde by KMnO4 in Acidic Medium: A Kinetic Approach // Res. J. Chem. Environ. 2021. Vol. 25, No. 6. P. 99–106.
32. *Opeida L. I., Grynda Y. M., Havunko O. Y., Matvienko A. G.* Liquid phase oxidation of cumene in the presence of potassium permanganate // Bull. Vasyl' Stus Donetsk NU. Ser. Chem. 2017. No. 2. P. 4–8. DOI: https://doi.org/10.31558/2617-0876.2017.2.1

ON THE LIMITING STAGE OF OXIDATION OF ALKYLARENES BY POTASSIUM PERMANGANATE

L. Opeida[1*], L. Volkova[2]

[1]Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko NAN Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: li.opeida@gmail.com;

[2]L. M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
of NAS of Ukraine,
Kharkiv highway, 50, 02160 Kyiv, Ukraine

The first stage of hydrocarbon benzyl C–H bond oxidation with permanganate is considered. Using a thermochemical approach, three possible mechanisms of this stage are analyzed: electron transfer from hydrocarbon to oxidant, homolytic abstraction of H-atom from benzyl C–H bond, insertion of O-atom into benzyl C–H bond. The reaction enthalpies were used as a characteristic of the thermodynamic favorability of these reactions. The thermochemical characteristics of the species involved in oxidation reactions and the reaction enthalpies were calculated with the quantum chemical method PM7. It is the most accurate among the semi-empirical methods. The calculated reaction enthalpies of various oxidant species formed during the oxidation of the cumene with $KMnO_4$ showed that their reactivity increases in the series $MnO_4^- < HMnO_4 < H_2MnO_4^+ < MnO_3^+$. It is established that the protonation of the oxidant species increases their reactivity both in homolytic reactions, where after the neutral H-atom abstraction free radical is formed, and in heterolytic ones, when electron or hydride ion transfer occurs. The obtained fact of increasing the reactivity of the

species in oxidation reactions due to protonation explains the experimentally established significant effect of medium acidity on the rate of permanganate reactions with C–H bonds in hydrocarbon functionalization processes, and also provides understanding of the significant role of acidity in the oxidation of organic matter by permanganate. It should be noted that dehydration (removal of water molecule) of the oxidant species increases its reactivity in oxidation reactions. The results of the calculations of the enthalpies of the reactions show greater thermochemical favorability of hydride ion transfer reactions in comparison with reactions that proceed through homolysis of the C–H bond is shown.

Keywords: potassium permanganate, oxidative functionalization, alkylarenes, PM7 method.

Стаття надійшла до редколегії 26.06.2021
Прийнята до друку 10.06.2022