

УДК 544.4 + 544.3 + 542.9 + 66.094.3.097

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ ТА N-ГІДРОКСИСУКЦИНІМІДУ У ВЗАЄМОДІЇ З ПЕРМАНГНАТОМ

Л. Опейда^{1*}, Ю. Гринда¹, О. Хавунко¹, А. Якимович², О. Гевусь²

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: opeida_l@yahoo.com;

² Національний університет “Львівська політехніка”,
пл. Св. Юра, 2, 79013 Львів, Україна

Досліджено кінетику окиснення перманганатом калію гідроксиімідів (N-гідроксисукциніміду та N-гідроксифталіміду) в ацетонітрилі. Показано прискорюючу дію оцтової кислоти на перебіг реакції окиснення, що пояснено домінуючою роллю протонованої форми H_2MnO_4^+ у цих процесах. Квантово-хімічним методом РМ6 оцінено електронний (різниця енергій вищих зайнятих молекулярних орбіталей) та термодинамічний (різниця ентальпій реакцій гідроксиімідів з перманганатом) фактори, які свідчать про меншу реактивність N-гідроксисукциніміду, що простежується в кінетичних дослідках.

Ключові слова: N-гідроксиімід, перманганат калію, кінетика, окиснення, квантово-хімічний метод.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.467>

Реакції окиснення перманганатом калію (KMnO_4) становлять значний науково-технологічний інтерес. KMnO_4 залишається одним з найбільш важливих і достатньо екологічно чистих окисників, які використовують як у хімічній індустрії, так і в тонкому органічному синтезі [1, 2]. Швидкість окиснення цим полівалентним окисником залежить не тільки від субстрату, а й від середовища, в якому відбувається реакція, що робить дослідження його механізму особливо важливим у розробці екологічно безпечних технологій.

Інтерес до реакцій сильних окисників особливо зріс після відкриття каталітичних систем окисник-гідроксиімід, використання яких допомагає уникати багатостадійних синтезів з утворенням шкідливих відходів у процесі отримання кисневмісних сполук [3, 4]. Показано ефективність бінарних каталітичних систем, що містять солі мангану та N-гідроксифталімід в реакціях окиснення [5].

Мета нашої праці – дослідити реакції N-гідроксисукциніміду (NHSI) і N-гідроксифталіміду (NHPI), що належать до ефективних органокаталізаторів процесів окиснення органічних субстратів, з KMnO_4 .

Реакції NHSI та NHPI з KMnO_4 проводили при 298 К в інертному до окиснення ацетонітрилі, в якому добре розчиняються органічні й неорганічні складові нашої системи. Використовували реактиви фірми Merck. Кисле середовище створювали додаванням оцтової кислоти. Кінетику реакцій вивчали за витратою перманганат-іонів (MnO_4^-), визначаючи фотоколориметрично зміну оптичної густини (D) смуги з довжиною хвилі (λ) 540 нм у кварцових кюветах завтовшки 10 мм. Дослідження проводили в області концентрацій, де не простежувалось відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера.

Одержані дані свідчать, що окиснення перманганатом калію N-гідроксисукциніміду і N-гідроксифталіміду в ацетонітрилі практично не відбувається. Швидкість реакції значно зростає за додавання оцтової кислоти (рис. 1, *a*, *б*) і залежить від її концентрації (табл. 1).

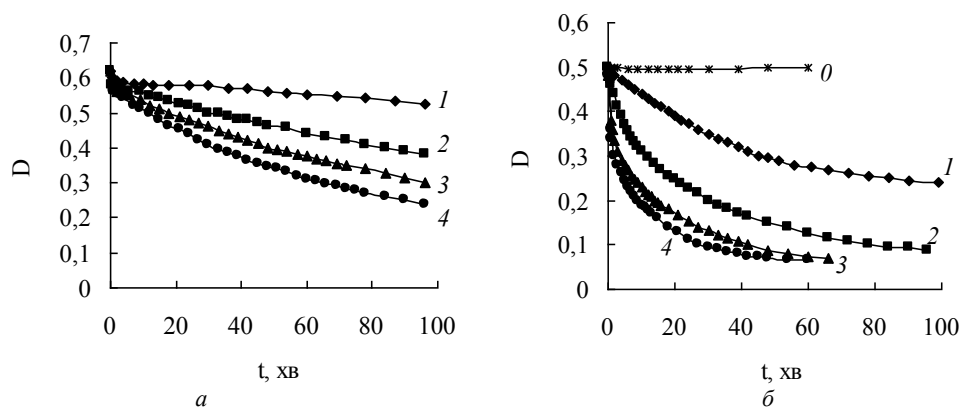


Рис. 1. Кінетичні криві реакції N-гідроксисукциніміду (*a*) та N-гідроксифталіміду (*б*) з перманганатом калію в ацетонітрилі. $[\text{KMnO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{NHSI}] = [\text{NHPI}] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, моль/л: 0 – 0; 1 – 0,29; 2 – 0,58; 3 – 0,87; 4 – 1,16 (*a*), 1,02 (*б*). $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм

Fig. 1. Kinetic curves of the reaction of N-hydroxysuccinimide (*a*) and N-hydroxyphthalimide (*b*) with potassium permanganate in acetonitrile. $[\text{KMnO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[\text{NHSI}] = [\text{NHPI}] = 8 \cdot 10^{-4}$ mol/L. $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, mol/L: 0 – 0; 1 – 0,29; 2 – 0,58; 3 – 0,87; 4 – 1,16 (*a*), 1,02 (*б*). $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm

Таблиця 1

Залежність константи швидкості (k) реакції NHSI та NHPI з KMnO_4 в ацетонітрилі від концентрації кислоти. $[\text{KMnO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{NHPI}] = [\text{NHSI}] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Table 1

Dependence of the rate constant (k) of the reaction of NHSI and NHPI with KMnO_4 in acetonitrile on the acid concentration. $[\text{KMnO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[\text{NHPI}] = [\text{NHSI}] = 8 \cdot 10^{-4}$ mol/L

N-гідроксид	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$, моль/л	$k \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹
NHSI	0,29	0,6
NHSI	0,58	2,0
NHSI	0,87	3,0
NHSI	1,16	4,1
NHPI	0,29	4,7
NHPI	0,58	9,7
NHPI	0,87	12,0
NHPI	1,02	13,4

Кінетичні криві свідчать про повільне падіння оптичної густини (D) впродовж усього процесу. Під кінець реакції вона знижується майже до нуля і відбувається знебарвлення початкових фіолетових розчинів, що говорить про перехід іона MnO_4^- в Mn^{2+} .

Варто відмітити, що відрізок кінетичної кривої (1–60 хв) добре ($R^2 = 0,996$) спрямовується в координатах реакції першого порядку $\log D - t$ (рис. 2).

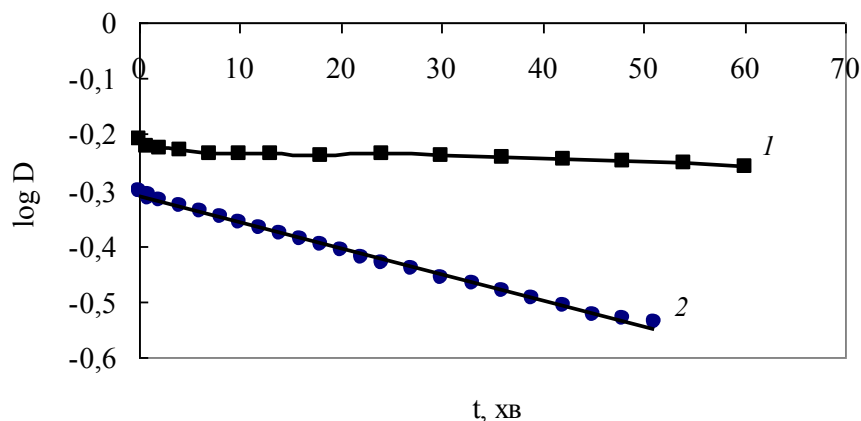


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози залежностей абсорбції реакційного розчину при 540 нм від часу в окисненні NHSI (1) та NHPI (2) перманганатом калію в ацетонітрилі.

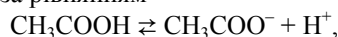
$[KMnO_4] = 2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1), $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2); $[NHPI] = [NHSI] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,29$ моль/л

Fig. 2. Semi-logarithmic dependence of the absorption of the reaction solution at 540 nm on time in the oxidation of NHSI (1) and NHPI (2) with potassium permanganate in acetonitrile.

$[KMnO_4] = 2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L (1), $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L (2); $[NHPI] = [NHSI] = 8 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[CH_3COOH] = 0,29$ mol/L

За цими залежностями обчислено величини констант швидкості (k) реакцій першого порядку. З табл. 1 бачимо, що за збільшення концентрації кислоти константа швидкості окиснення перманганатом калію NHPI та NHSI зростає. Логічно припустити, що величина константи буде пропорційною до $[H^+]$, її залежність від концентрації доданої кислоти в ацетонітрилі можна описати так.

За дисоціації кислоти в розчині за рівнянням



концентрація іонів H^+ буде визначатися:

$$[H^+] = (K [CH_3COOH])^{1/2},$$

де K – константа рівноваги.

У випадку, коли $[MnO_4^-] \gg [H^+]$, концентрація протонованої форми буде пропорційною $[H^+]$, і залежність між константою швидкості витрати іонів перманганату має бути лінійною від квадратного кореня концентрації кислоти, що ми і бачимо на рис. 3.

Варто зазначити, що за всіх концентрацій кислоти NHPI є кращим відновником, ніж NHSI. Для пошуку пояснень цих закономірностей виконали квантово-хімічні розрахунки електронної будови реагуючих частинок методом РМ6, який з хорошою точністю передбачає електронну будову, геометрію та енергетику частинок з атомами H, O, C, N, а також дає змогу обчислювати частинки, що містять Mn [6] (пакет MOPAC2016) (табл. 2).

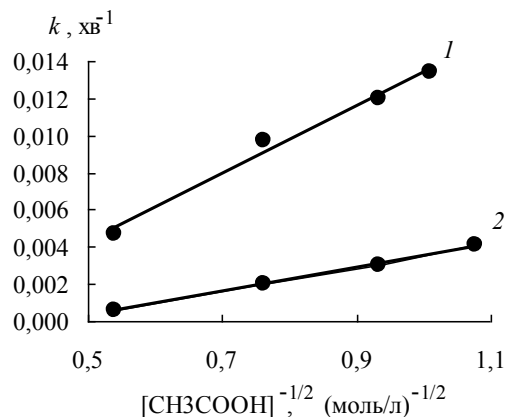


Рис. 3. Залежність константи швидкості (k) реакції NHPI (1) та NHSI (2) з KMnO_4 в ацетонітрилі від квадратного кореня концентрації кислоти
Fig. 3. Dependence of the rate constant (k) of the reaction of NHPI (1) and NHSI (2) with KMnO_4 in acetonitrile on the square root of acid concentration

Таблиця 2

Результати квантово-хімічних обчислень (PINO – фталімід-N-оксильний радикал; SINO – сукцинімід-N-оксильний радикал; E_{HOMO} та E_{LUMO} – енергії вищої зайнятої та нижчої вільної молекулярних орбіталей, відповідно)

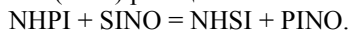
Table 2

Results of quantum-chemical calculations (PINO – phthalimide-N-oxide radical; SINO – succinimide-N-oxide radical; E_{HOMO} and E_{LUMO} – energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals respectively)

Параметри	NHPI	PINO	NHSI	SINO
ΔH° , ккал-моль ⁻¹	-43,0	-19,8	-88,8	-64,6
E_{HOMO} , eV	-10,4	-9,5	-10,6	-9,6
E_{LUMO} , eV	-1,58		0,21	

Порівняння величин рівнів енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі показує, що в реакції з електрофільним O-центрованим радикалом молекула NHSI, E_{HOMO} якої є більшою на 0,2 eV, ніж E_{HOMO} NHPI (табл. 2), буде менш реактивною (менш активним відновником) в реакції окиснення.

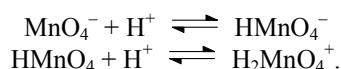
Термодинамічною характеристикою реактивності даних сполук може бути різниця енергій їхніх O-H зв'язків. Використовуючи метод ізодесмічних реакцій, який дає змогу зменшити роль систематичних похибок під час квантово-хімічної оцінки різниці термодинамічних характеристик реагентів та їх реакцій, методом РМ6 обчислили зміну ентальпії (ΔH) реакції:



Вона становить $-1,0$ ккал-моль⁻¹ (табл. 2), що свідчить про меншу реакційну здатність молекули NHSI порівняно з молекулою NHPI.

Обидва фактори, як електронний – різниця енергій (E_{HOMO}), так і термодинамічний – зміна ентальпії (ΔH), свідчать про те, що реактивність N-гідроксисукциніміду має бути меншою, що й підтверджено результатами кінетичних дослідів.

Передбачено [7, 8], що на початковій стадії окиснення перманганатом органічних молекул відбувається відрив Н-атома від С-Н або О-Н зв'язків. Залежно від кислотності середовища в механізмі окиснення NHPI та NHSI можна припустити наявність таких рівноваг:



Експериментально оцінити реактивність кожної з трьох, по-різному протонуваних частинок в окисненні складно. Тому для оцінки термодинамічних характеристик їх реакцій використали квантово-хімічний метод розрахунку РМ6 (табл. 3). Залежно від ступеня кислотності середовища у системі можуть переважати різні хімічні частинки: аніон MnO_4^- , недисоційована молекулярна форма HMnO_4^- , її протонувана форма H_2MnO_4^+ .

Таблиця 3

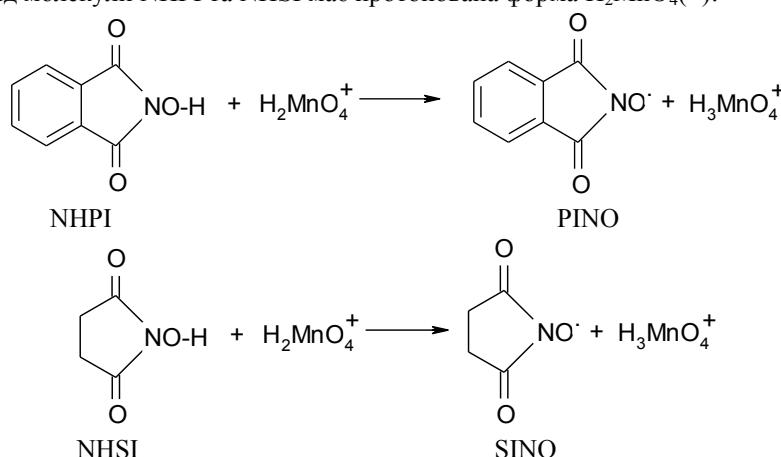
Вплив ступеня протонування MnO_4^- на ентальпію (ΔH) початкової стадії окиснення NHPI [9] та NHSI – відрив Н-атома протонуваними частинками

Table 3

Influence of the degree of protonation of MnO_4^- on the enthalpy (ΔH) of the initial oxidation stage NHPI [9] and NHSI – the H-atom abstraction with the protonated particles

Реактанти		Продукти		ΔH , ккал/моль
MnO_4^-	NHPI	HMnO_4^-	PINO	25,7
HMnO_4^-	NHPI	H_2MnO_4^+	PINO	10,2
H_2MnO_4^+	NHPI	H_3MnO_4^+	PINO	7,2
MnO_4^-	NHSI	HMnO_4^-	SINO	26,7
HMnO_4^-	NHSI	H_2MnO_4^+	SINO	11,2
H_2MnO_4^+	NHSI	H_3MnO_4^+	SINO	8,2

У табл. 3 подано розраховані ентальпії реакцій відриву Н-атома від О-Н зв'язку NHPI та NHSI кожною з цих частинок з урахуванням обчислених у [9] стандартних теплот утворення MnO_4^- , HMnO_4^- , H_2MnO_4^+ , HMnO_4 , H_2MnO_4 , H_3MnO_4^+ . Зміни стандартних ентальпій реакцій мають позитивне значення. Це свідчить про те, що утворюваний в марганецьвмісній частинці зв'язок О-Н є слабший, ніж у NHPI та NHSI, а найбільшу реакційну здатність у відриві атома водню від молекули NHPI та NHSI має протонувана форма H_2MnO_4^+ :



Це узгоджується з експериментальними даними – збільшенням швидкості реакції в органічному розчиннику при додаванні кислоти.

Отже, квантово-хімічні розрахунки пояснюють експериментально отримані закономірності реакцій окиснення перманганатом калію гідроксиїмідів (NHPI і NHSI) – зміну реактивності залежно від їх хімічної структури та вплив кислотності середовища на швидкість реакції.

1. *Singh N., Lee D. G.* Permanganate: A green and versatile industrial oxidant // *Organic process research & development*. 2001. Vol. 5 (6). P. 599–603. DOI: <https://doi.org/10.1021/op010015x>
2. *Dash S., Patel S., Mishra B. K.* Oxidation by permanganate: synthetic and mechanistic aspects // *Tetrahedron*. 2009. Vol. 65 (4). P. 707–739. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(08\)02138-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(08)02138-8)
3. *Oneïda Й. О.* Innovative organocatalysis – perspective trend in reactions of liquid phase oxidation reactions with molecular oxygen // *Nauka innov.* 2015. Vol. 11 (6). P. 68–74. (in Ukrainian) DOI: <https://doi.org/10.15407/scin.11.06.086>
4. *Habibi D., Faraji A. R., Arshadi M. et al.* Manganese nanocatalyst and N-hydroxyphthalimide as an efficient catalytic system for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes under aerobic // *J. Molec. Cat. A: Chem.* 2014. Vol. 382. P. 41–54. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.10.023>
5. *Punniyamurthy T., Velusamy S., Iqbal J.* Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. P. 2329–2336. DOI: <https://doi.org/10.15407/scin.11.06.08610.1021/cr050523v>
6. *Gardner K. A., Mayer J. M.* Understanding C-H Bond Oxidations: H. and H-Transfer in the Oxidation of Toluene by Permanganate // *Science*. 1995. Vol. 269. P. 1849–1851. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.7569922>
7. *Feng J. B., Wu X. F.* Transition metal catalyzed oxidative transformations of methylarenes // *Applied Organometallic Chemistry*. 2015. Vol. 29 (2). P. 63–86. DOI: <https://doi.org/10.1002/aoc.3244>
8. *Opeida L. I., Matvienko A. G., Simonov M. A.* Oxidation of N-hydroxyphthalimide with potassium permanganate in a neutral medium // *Scientific papers of Donetsk National Technical University*. 2014. Series: Chemistry and chemistry technology. No. 2 (23). P. 104–109 (in Ukrainian).
9. *Opeida L. I., Popov A. F.* Peculiarities of the Initial Stage of Oxidation of N-Hydroxyphthalimide by Potassium Permanganate // *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2016 (4). P. 88–93. (in Ukrainian) DOI: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.04.086>

REACTIVITY OF N-HYDROXYPHthalIMIDE AND N-HYDROXYSUCCINIMIDE IN REACTION WITH PERMANGANATE

L. Opeida^{1*}, Yu. Grynda¹, O. Havunko¹, A. Yakymovich², O. Gevus²

¹ *Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of NAS Ukraine, Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: opeida_l@yahoo.com;*

² *Lviv Polytechnic National University, squ. Sv. Jura, 2, 79013 Lviv, Ukraine*

Kinetics of oxidation of N-hydroxyphthalimide (NHPI) and N-hydroxysuccinimide (NHSI) by potassium permanganate was investigated. Reactions of NHSI and NHPI with KMnO_4 were studied at 298 K in an acetonitrile inert to oxidation, in which the organic and inorganic components of our system dissolve well. Merk reagents were used. The acidic medium was created by adding acetic acid. The kinetics of the reactions were studied by measuring the consumption of permanganate ions (MnO_4^-), determining the change in the optical density (D) of a band with a wavelength of 540 nm in quartz cuvettes 10 mm thick. The investigation was carried out in the concentration region where the Lambert-Beer law was fulfilled.

The kinetic curves show the drop in optical density (D) throughout the process. At the end of the reaction, it decreases to almost zero. The discoloration of the initial violet solutions suggests the transition of the MnO_4^- ion to Mn^{2+} . It is worth noting that the kinetic curve (1–60 min) is properly ($R^2 = 0,996$) described in the coordinates of the first order $\log D - t$.

The obtained data indicate that the oxidation of N-hydroxysuccinimide and N-hydroxyphthalimide with potassium permanganate in pure acetonitrile is very slow. The acceleration of reaction rate by acetic acid has been shown, the rate constant of the oxidation reaction linearly depends on the square root of the concentration of acetic acid in the reaction medium. That was explained by the dominant role of protonated form of H_2MnO_4^+ in these processes.

The PM6 quantum-chemical method was used to estimate electronic (the difference of energies of the highest occupied molecular orbitals) and thermodynamics (the difference of enthalpies of isodesmic reactions of hydroxyimide with a permanganate) factors. The obtained values of both factors explain the lower reactivity of N-hydroxysuccinimide, which is observed in kinetic experiments.

The enthalpies of the first stage of oxidation – the H-atom abstraction from the O-H bond of NHPI and NHSI molecules with MnO_4^- , HMnO_4 , H_2MnO_4^+ were calculated. The influence of the degree of protonation of MnO_4^- on the enthalpy of this reaction has been shown. The highest reactivity in the H-atom abstraction from the NHPI and NHSI molecules has the most protonated form – H_2MnO_4^+ . This explains the accelerating role of acid in the processes of oxidation of N-hydroxyimides by permanganate.

Keywords: N-hydroxyimide, permanganate, kinetics, oxidation, quantum-chemical method.

Стаття надійшла до редколегії 11.05.2017

Прийнята до друку 11.04.2018