

УДК 544.4 + 542.9 + 66.094.3.097

*Любов ОПЕЙДА*

## **ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛІЮ У КИСЛОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин,  
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,  
бул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна,  
e-mail: opeida\_l@yahoo.com*

*Вивчена кінетика окиснення N-гідроксифталіміду (NHPI) перманганатом калію у водних розчинах методом спектрофотометрії. Показано, що N-гідроксифталімід у кислому середовищі є активним відновником і легко відновлює перманганат-іон до  $Mn^{2+}$ . Кінетика реакції при надлишку NHPI описується рівнянням першого порядку. Встановлено стехіометрію реакції. Запропоновано схему процесу, де ключовою частинкою в реакції окиснення є протонувана форма перманганат-іона.*

*Ключові слова: N-гідроксифталімід, фталімід-N-окисильний радикал, перманганат калію, кінетика, спектрофотометричний аналіз.*

### **ВСТУП**

Реакції окиснення відіграють важливу роль у сучасному крупнотонажному хімічному виробництві. Вони є важливими у процесах тонкої хімічної технології, надаючи необхідної функціональності вихідним субстратам [1, 2]. Пряме аеробне окиснення доступних і дешевих субстратів у відповідні кисневмісні сполуки дозволяє отримати важливі проміжні продукти для виробництва спеціальних хімікатів, що мають високу економічну цінність: продуктів тонкого органічного синтезу, агрохімікатів, фармацевтичних препаратів та речовин для парфумерної промисловості [3, 4].

Слід відзначити ефективність у процесах окиснення органічних субстратів молекулярним киснем, відкритого у середині 1990-х р. органокаталізатора N-гідроксифталіміду [5,6]. Виявлено, що ефективність NHPI сильно зростає у системах, які містять солі перехідних металів, а саме великий синергетичний каталітичний ефект солей металів змінної валентності, в тому числі і марганцю різного ступеня окиснення, у радикально-ланцюгових реакціях окиснення молекулярним киснем [6, 7, 8].

Інтерес до окиснення перманганатом калію ( $KMnO_4$ ) підтримується тим, що процеси за його участі все ще знаходять використання в синтезі, аналізі [9, 10] та окисненні різних поллютантів [11]. Сам  $KMnO_4$  є доступним реактивом, а процеси глибокого окиснення органічних сполук з його використанням визнані екологічно не шкідливими, зокрема  $MnO_2$ , що утворюється, може повторно перероблятися.

Нині зріс науковий інтерес до вивчення дії каталітичних систем на основі NHPI та солей мангану у водному середовищі, щоб зробити ці каталізатори більш ефективними і селективними по відношенню до клітин-мішеней, що може відкрити можливість розробки нових, заснованих на каталізі NHPI, стратегій конструювання хімічних протипухлинних речовин [12]. Вважаються також перспективними процеси окиснення природної сировини, каталізовані системами NHPI – сіль перехідного металу, що проводяться у водній фазі [13, 14].

Метою даної роботи є вивчення впливу кислотності на окиснення перманганатом калію N-гідроксифталіміду у водних розчинах при 298 К.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

При проведенні експериментів використовували реактиви фірми Merk. Бідистильовану воду фірми Lab Scan, яку використовували для приготування розчинів, кип'ятили. Кисле середовище створювали додаванням хлорної кислоти (HClO<sub>4</sub>). Приготовані водні розчини перманганату калію тестували за допомогою методу [16]. За кінетикою реакції сліdkували по витрачання перманганат-йонів (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>), визначаючи фотоколориметрично зміну оптичної густини (D) смуги з довжиною хвилі (λ) 540 нм у кварцевих кюветах завтовшки 10 мм. Спектри поглинання записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-1650 PC. Дослідження проводили в області величин концентрацій, де не спостерігалось відхилень від закону Ламберта-Бера.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані дані показують, що N-гідроксифталімід у реакції з перманганатом калію, одним з найбільш сильних оксидантів, легко окиснюється у водних розчинах, а вид кінетичних кривих залежить від pH середовища.

У нейтральному середовищі спостерігається різке падіння концентрації перманганат-йонів на початковій стадії реакції. У подальшому ж розчин повільно світлішає (до світло-бежового) протягом достатньо довгого проміжку часу, а потім він знебарвлюється і випадає коричневий осад, характерний для MnO<sub>2</sub> [15].

У роботі [15] показано, що в умовах нейтрального водного середовища реакція між NHPI та KMnO<sub>4</sub> є набором послідовних стадій реакцій окиснення-відновлення, в який можуть бути залучені як первинні продукти окиснення N-гідроксифталіміду (нитрозилфталат і фталімід-N-оксильний радикал), так і продукти відновлення перманганату (MnO<sub>2</sub> та Mn<sup>+2</sup>).

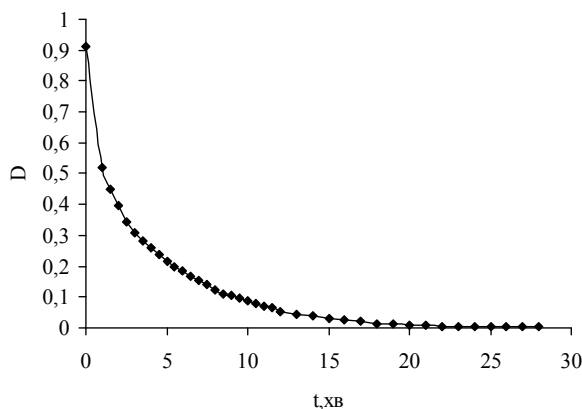
Простіший вигляд мають кінетичні криві, які описують взаємодію NHPI з KMnO<sub>4</sub> у кислих водних розчинах. Кінетична крива такої реакції показана на рис. 1. Упродовж усього процесу відбувається швидке падіння оптичної густини (D), що відповідає йонам перманганату – MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, яке приводить до повного знебарвлення розчину.

Слід відмітити, що відрізок кривої (1 – 20 хв), який описує плавне падіння, практично до нуля, оптичної густини при довжині хвилі 540 нм (D<sub>540</sub>), що відповідає максимуму поглинання йонами перманганату, добре (R<sup>2</sup> = 0,996) спрямляється в координатах log D – t. (рис. 2, пряма 3).

Більш детальне уявлення про перебіг реакції можна отримати сліdkуючи за зміною загального спектру поглинання в ході реакції, записаного в діапазоні 240 – 600 нм, який містить смуги поглинання як KMnO<sub>4</sub>, так і NHPI (рис. 3).

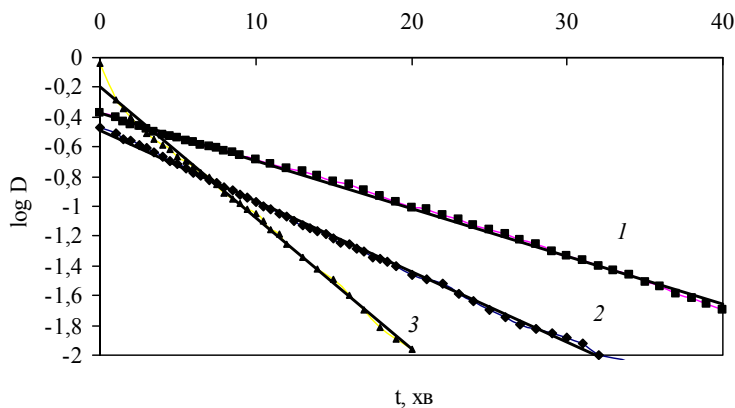
Зі спектрів, одержаних під час реакції N-гідроксифталіміду з KMnO<sub>4</sub> у кислих водних розчинах видно, що перманганат-йони поглинають в області 507 – 545 нм і

інтенсивність характерних смуг у цій області довжин хвиль поступово зменшується з часом, до нуля – до кінця реакції (спектр 7). Смуга 301 нм, що відповідає NHPI, також зменшується в процесі протікання даної реакції.



**Рис. 1.** Зміна оптичної густини (D) водного розчину (pH = 3) з часом у реакції  $\text{KMnO}_4$  з NHPI ( $\lambda = 540$  нм,  $l = 10$  мм).  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Fig. 1.** The change of the optical density (D) of aqueous solution (pH = 3) over time in the reaction of  $\text{KMnO}_4$  with NHPI ( $\lambda = 540$  nm,  $l = 10$  mm)  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.



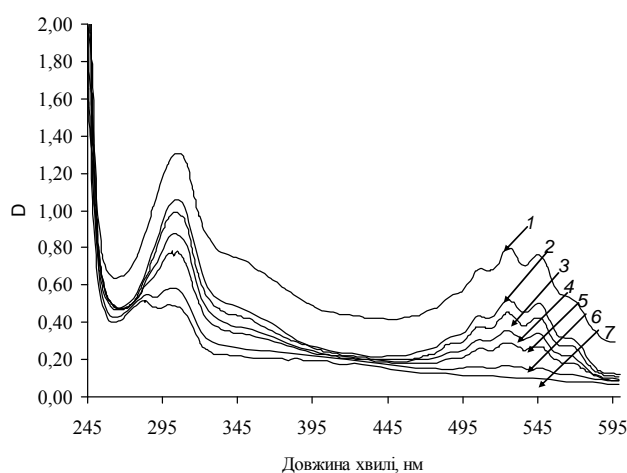
**Рис. 2.** Напівлогарифмічна анаморфоза залежностей «log D – t» кінетичних кривих реакції NHPI з  $\text{KMnO}_4$  (pH = 3). 1 –  $[\text{KMnO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{NHPI}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 –  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 –  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Fig. 2.** Semi-logarithmic anamorphosis "log D – t" of the kinetic curves of the NHPI reaction with  $\text{KMnO}_4$  (pH = 3): 1 –  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l; 2 –  $[\text{KMnO}_4] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $[\text{NHPI}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l; 3 –  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Слід відмітити синхронну зміну оптичних густин, що відповідають обом реагентам у ході реакції.

Представлені на рис. 4 дані, одержані в результаті використання змін оптичної густини для довжин хвиль 303,5 нм (NHPI) та 525,0 нм (KMnO<sub>4</sub>) з часом перебігу реакції, показують, що залежність між D<sub>303,5</sub> та D<sub>525,0</sub> має лінійний характер (R<sup>2</sup> = 0,987), а сама залежність добре описується рівнянням:

$$D_{303,5} = 1,10 D_{525} + 0,46. \quad (1)$$



**Рис. 3.** Спектри поглинання, одержані при окисненні NHPI перманганатом калію у воді (рН = 3). [KMnO<sub>4</sub>] = [NHPI] = 2,5 · 10<sup>-4</sup> моль/л. Спектр 1 – початок реакції; 2 – через 1,5 хв; 3 – через 4,5 хв; 4 – через 8,5 хв; 5 – через 15,5 хв; 6 – через 38,5 хв; 7 – закінчення реакції.

**Fig. 3.** Absorption spectra obtained at oxidation of NHPI with potassium permanganate in water (рН = 3) [KMnO<sub>4</sub>] = [NHPI] = 2,5 · 10<sup>-4</sup> mol/l. Spectrum 1 – the beginning of the reaction; 2 – in 1,5 min; 3 – 4,5 min; 4 – 8,5 min; 5 – 15,5 min; 6 – 38,5 min; 7 – the end of the reaction.

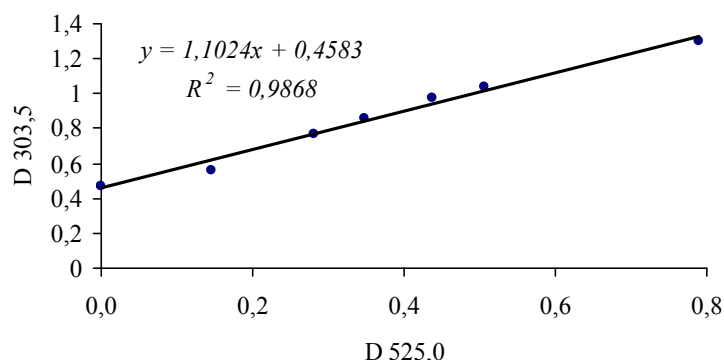
Виміряні в наших умовах коефіцієнти екстинції (ε) складають для N-гідрокси-фталіміду (при 303,5 нм) 414 моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>), перманганату калію (при 525 нм) 256 моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> та при 303,5 нм ε<sub>1</sub> = 246 моль<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>. Враховуючи, що оптична густина при 303,5 нм є сумою оптичних густин поглинання NHPI та KMnO<sub>4</sub>, можна оцінити стехіометрію реакції – кількості молей KMnO<sub>4</sub> витрачених на моль NHPI. Так як

$$D_{\text{NHPI}} = (1 - \varepsilon_1 / \varepsilon_{\text{NHPI}}) D_{303,5}, \quad (2)$$

D<sub>303,5</sub>/D<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> = 1,10, то співвідношення зміни концентрацій в ході реакції складе

$$[\text{NHPI}] / [\text{KMnO}_4] = 1,14.$$

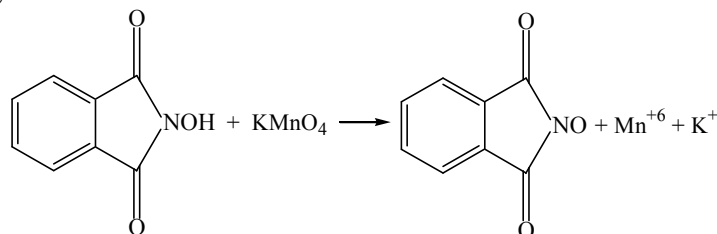
У кислому середовищі Mn<sup>+7</sup> здатен відновлюватись в залежності від умов проведення реакції та реакційної здатності відновника до Mn<sup>+6</sup>, Mn<sup>+5</sup>, Mn<sup>+4</sup>, Mn<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>. Важливо встановити по якому з реакційних центрів окиснюється N-гідрокси-фталімід: по O, N або C. Окиснення NHPI перманганатом у кожному з випадків буде описуватися набором різних стехіометричних рівнянь, вибір між якими не завжди простий.



**Рис. 4.** Взаємозв'язок між змінами  $D_{525,0}$  та  $D_{303,5}$  у ході реакції NHPI з  $\text{KMnO}_4$ .  
 $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

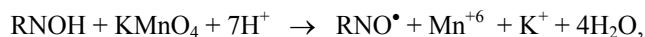
**Fig. 4.** The relationship between changes in  $D_{525,0}$  and  $D_{303,5}$  during the NHPI reaction with  $\text{KMnO}_4$ .  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Відомо [13, 17, 18], що при взаємодії йонів металів змінної валентності з NHPI утворюються радикали PINO. Найпростішою схемою реакції у випадку одноелектронного окиснення NHPI по OH групі з  $\text{O}^{-2}$  (OH)  $\rightarrow$   $\text{O}^{-1}$  (у радикалі PINO), буде наступна:



Однак лише під кінець протікання реакції між NHPI та  $\text{KMnO}_4$  (на 60-й хв.) був зафіксований невеликий пік в області довжини хвилі 382 нм, характерний для фталімід-N-оксильного радикала, який свідчить про те, що якщо радикал і є присутній, то лише у слідових кількостях. До цього часу на спектрі повністю відсутні смуги, характерні для перманганат-йонів. Спостерігається дуже слаба смуга в області довжини хвилі 301 нм, яка відноситься до N-гідроксифталімиду.

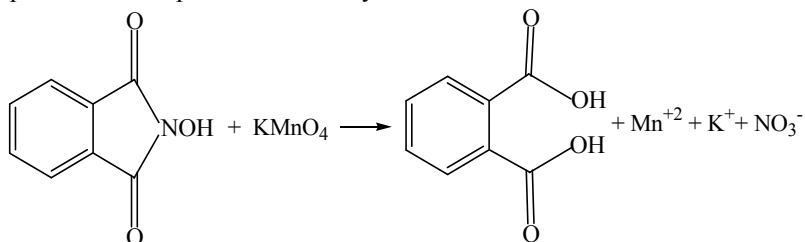
Можна припустити відновлення  $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+6}$  при відриві атома Н від NHPI ( $\text{RNOH}$ ) з утворенням радикала PINO ( $\text{RNO}^\bullet$ ). Стехіометричне рівняння буде мати вигляд:



але стехіометрія реакції не буде близькою до одержаної експериментально. Відсутність смуги в області 610 нм, яка відповідає  $\text{Mn}^{+6}$  [19] дозволяє зробити висновок, що в продуктах немає  $\text{Mn}^{+6}$ . Відомо, що йони  $\text{Mn}^{+4}$  поглинають в області 400 – 450 нм. Однак, як видно з рис. 4, у спектрі відсутні характерні смуги в цій області

довжин хвиль. Отже,  $MnO_2$  не є продуктом реакції. Крім того, оскільки в спектрах не спостерігається збільшення та зменшення поглинання при 418 нм, можна зробити висновок, що йони  $Mn^{+4}$  не виступають в якості можливого окислювального агента.

Одержані дані добре пояснює наступна схема:



Тут  $Mn^{+7}$  відновлюється до  $Mn^{+2}$ , а азот  $N^{-1}$  окислюється до  $N^{+5}$  і стехіометричне рівняння в цьому випадку має вигляд:



де на окиснення 1 моля NHPI витрачається 1,2 моль  $KMnO_4$ .

Цікавим є факт випрямлення кінетичних кривих зменшення величин оптичної густини в напівлогарифмічних координатах на всьому протязі протікання процесу, що свідчить про опис кінетики витрачання перманганат-йонів рівнянням першого порядку при різних співвідношеннях початкових концентрацій реагентів, особливо у випадку, коли вони однакові або співвідношення концентрацій відрізняється від одиниці всього в два-три рази (рис. 2):

$$\log D = -kt + b, \quad (3)$$

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

Таблиця

Параметри рівняння (3) для різних початкових концентрацій реагентів у реакції NHPI з  $KMnO_4$  ( $k$  – константа швидкості реакції,  $b$  – емпірична постійна,  $R^2$  – коефіцієнт детермінації)

Table

Parameters of equation (3) for different initial concentrations of reagents in the NHPI reaction with  $KMnO_4$  ( $k$  – the rate constant of the reaction;  $b$  – the empirical constant;  $R^2$  – the determination coefficient)

№	$[KMnO_4]$ , моль/л	$[NHPI]$ , моль/л	$k$ , 1/с	$b$	$R^2$
1	0,00025	0,00025	0,00123	-0,368	0,998
2	0,00025	0,00050	0,00180	-0,488	0,999
3	0,00025	0,00075	0,00169	-0,442	0,995
4	0,00050	0,00050	0,00341	-0,203	0,998

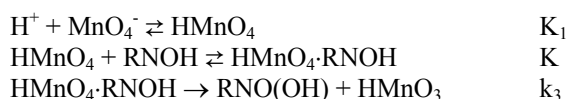
Слід відмітити, що для дослідів 2 і 3 (див. таблицю) одержано практично ідентичні кінетичні криві.

Наведені в таблиці дані (досліди 1 – 3) свідчать про те, що при збереженні постійної концентрації перманганату, величина  $k$  перестає залежати від концентрації NHPI. Порівняння ж результатів дослідів 2 і 4 показує, що при збільшенні концентрації  $KMnO_4$  вдвічі, в стільки ж разів збільшується і величина  $k$ , тобто.

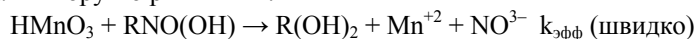
Швидкість витрачання перманганат-йонів зростає пропорційно збільшенню їх концентрації.

Загалом, незважаючи на інтенсивне дослідження реакцій окиснення перманганатом, їх механізм залишається недостатньо вивченим. Передбачувані схеми реакцій відомі лише для декількох речовин [20].

У нашому випадку така кінетика може бути пояснена схемою з наявністю бімолекулярних рівноважних стадій перед утворенням проміжного комплексу перманганату з NHPI, розпад якого приводить до утворення продуктів окиснення в лімітуючій стадії:



Потім відбувається швидка взаємодія проміжного продукту з  $\text{HMnO}_3$ , яку можна загалом представити брутто рівнянням:



Тоді рівняння для швидкості реакції запишеться:

$$-\frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = \frac{k_{\text{эфф}} K_1 K_2 [\text{H}^+] [\text{RNOH}] [\text{MnO}_4^-]}{1 + K_2 [\text{RNOH}]} \quad (4)$$

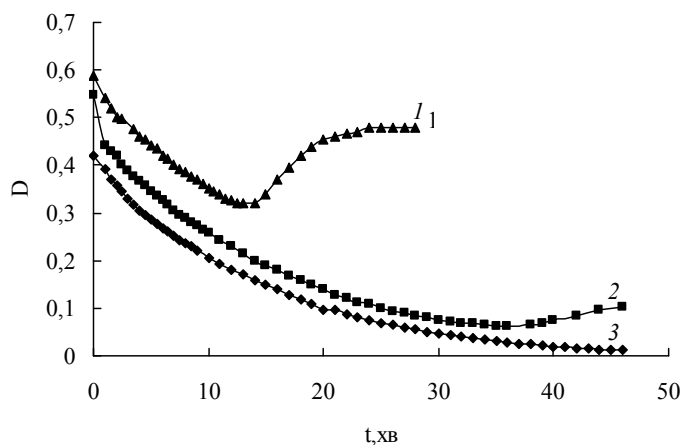
Якщо  $K_2 [\text{RNOH}] \gg 1$  і  $[\text{H}^+] = \text{const}$ , а також взявши до уваги високу константу швидкості  $k_{\text{эфф}}$ , отриманий вираз набере вигляду рівняння першого порядку з ефективною константою швидкості витрачання перманганат-йонів ( $k_d$ ):

$$k_d = A k_{\text{эфф}} K_1 [\text{H}^+], \quad (5)$$

де коефіцієнт  $A$  враховує загальну стехіометрію реакції.

Складнішою і дещо незвичною є кінетика зміни  $D$  у випадку надлишку  $\text{KMnO}_4$  по відношенню до NHPI. Тут спостерігаємо падіння величини  $D$ , що відповідає області поглинання перманганат-йонів, на початковій стадії реакції, причому швидкість падіння пропорційна надлишку  $\text{KMnO}_4$  у реакційній суміші і її забарвлення змінюється з фіолетового на світло-рожеве. Потім замість подальшого знебарвлення розчину, як у випадку рівних концентрацій реагентів, він набуває коричневатого відтінку з одночасним монотонним підвищенням оптичної густини (рис. 5).

Можна припустити, що в достатньо кислому середовищі окиснення супроводжується переходом йона  $\text{MnO}_4^-$  в  $\text{Mn}^{+2}$  у випадку рівності концентрацій реагентів або надлишку відновника по відношенню до перманганату калію і цим пояснюється знебарвлення реакційної суміші при взаємодії  $N$ -гідроксифталіміду з  $\text{KMnO}_4$ . У разі надлишку  $\text{KMnO}_4$  у системі, порівняно з NHPI, частина йонів перманганату, що не прореагувала, ймовірно, реагує з  $\text{Mn}^{+2}$  з утворенням  $\text{MnO}_2$ , що і приводить до появи коричневого забарвлення розчинів ( $\text{MnO}_2$  забарвлений у буро-коричневий колір). Дуже широка смуга поглинання  $\text{MnO}_2$  з максимумом в області 380 – 400 нм має порівняно великий коефіцієнт екстинції і в області поглинання йонами перманганату. Окиснення ж йонів з проміжним ступенем окиснення йонами  $\text{Mn}^{+7}$  у наших умовах є порівняно повільним процесом, що і призводить до деякого запізнення підвищення поглинання в області 540 нм.



**Рис. 5.** Зміна оптичної густини водного розчину (pH = 3) з часом у реакції  $\text{KMnO}_4$  з NHPI на довжині хвилі, що відповідає поглинанню йонів перманганату ( $\lambda = 540$  нм,  $l = 10$  мм).

1 –  $[\text{KMnO}_4] = 3,75 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{NHPI}] = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 2 –  $[\text{KMnO}_4] = 3,33 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{NHPI}] = 1,66 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 3 –  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Fig. 5.** The changes of the optical density of aqueous solution (pH = 3) over time in the reaction of  $\text{KMnO}_4$  with NHPI at the wavelength corresponding to the absorption of permanganate ions ( $\lambda = 540$  nm,  $l = 10$  mm): 1 –  $[\text{KMnO}_4] = 3,75 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $[\text{NHPI}] = 1,25 \cdot 10^{-4}$  mol/l;  
 2 –  $[\text{KMnO}_4] = 3,33 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $[\text{NHPI}] = 1,66 \cdot 10^{-4}$  mol/l;  
 3 –  $[\text{KMnO}_4] = [\text{NHPI}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

## ВИСНОВКИ

Показано, що N-гідроксифталімід у реакції з перманганатом калію є дуже активним відновником, який відносно легко окиснюється. У тому випадку, якщо концентрація NHPI перевищує концентрацію  $\text{KMnO}_4$ , кінетика реакції є простою і описується рівнянням реакції першого порядку. Однак характер кінетичних кривих залежить від того, чи є середовище нейтральним або кислим, а також від співвідношення реагентів, що може бути пояснено різними глибинами окиснення N-гідроксифталіміду і відновлення перманганату за участі різних форм окисненого NHPI та відновленого  $\text{KMnO}_4$ , що приводить до багатостадійності процесу і суттєво ускладнює його кінетику. Запропоновано схему реакції, де основною частинкою в окисненні NHPI є протонувана форма перманганат-йона.

Автор вдячний Корженевській Н. Г. за допомогу в запису УФ-спектрів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Bäckvall J. E., Trost B. M., Fleming I., Ley S. V. Modern oxidation methods // John Wiley & Sons. 2011. – 481 p.



2. *Trost B. M., Fleming I., Ley S. V.* Comprehensive Organic Synthesis // Pergamon, Oxford. – 1991. – Vol. 7. – P. 251–289.
3. *Dugger R. W., Ragan J. A., Ripin D. H. B.* Survey of GMP Bulk Reactions Run in a Research Facility between 1985 and 2002 // *Org. Process Res. Dev.* – 2005. – Vol. 9, No 3. – P. 253 – 258.
4. *Carey J. S., Laffan D., Thomson C., Williams M. T.* Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules // *Org. Biomol.Chem.* – 2006. – Vol. 4. – P.2337 – 2347.
5. *Ishii Y., Nakayama K., Takeno M. et. al.* Novel Catalysis by N-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen // *J. Org. Chem.* – 1995. – Vol. 60, No 13. – P. 3934 – 3935.
6. *Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T.* Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions // *Adv. Synth. Catal.* – 2001. – Vol. 343, No 5. – P. 393 – 427.
7. *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 aero // *J. Molec. Cat. A: Chemical.* - 2014. – Vol. 382. – P. 41 – 54.
8. *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 – 2363.
9. *Dash S., Patel S., Mishra B. K.* Oxidation by permanganate: synthetic and mechanist // *Tetrahedron.* – 2009. – Vol. 65. – P. 707 – 739.
10. *Sivakumar P., Meenakshi S., Govindan P. et. al.* Spectrophotometric Determination of Hydroxyurea and Stability in Nitric Acid Medium // *International Journal of Nuclear Energy Science and Engineering.* – 2013, – Vol. 3, No 2. – P. 27 – 31.
11. *Guan X., He D., Ma J., Chen G.* Application of permanganate in the oxidation of micro-pollutants: a mini review // *Front. Environ. Sci. Engin.* – 2010, – Vol. 4, No 4. – P. 405 – 413.
12. *Melone L., Tarsini P., Candiani G., Punta C.* N-Hydroxyphthalimide catalysts as bioactive pro-oxidants // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 6, No. 26. – P. 21749 – 21755.
13. *Coseri S.* Phthalimide-N-oxyl (PINO) Radical, a Powerful Catalytic Agent: Its Generation and Versatility Towards Various Organic Substrates // *Catalysis Reviews.* – 2009. – Vol. 51. – P. 218 – 292.
14. *Coseri, S., Biliuta G., Zemljič L. F. et.al.* One-shot carboxylation of microcrystalline cellulose in the presence of nitroxyl radicals and sodium periodate // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5, No. 104. – P. 85889 – 85897.
15. *Опейда Л. И., Матвиенко А. Г., Симонов М. А.* Окисление N-гидроксифталимида перманганатом калия в нейтральной среде // *Наукові праці Донецького національного технічного університету* – 2014. – Серія: Хімія і хім. технологія, № 2 (23). – С. 104 – 109.
16. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. – 458с.
17. *Recupero F., Punta C.* Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 3800 – 3842.
18. *Sheldon R. A., Arends I. W.C.E.* Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2006. – Vol. 251. – P. 200 – 214.
19. *Trimm H. H.* Analytical Chemistry: Methods and Applications. Apple Academic Press, 2011. – 380 p.
20. *Sharma V. K., Rokita S. E.* Oxidation of Amino Acids, Peptides and Proteins: Kinetics and Mechanism. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2013. – 420 p.

**SUMMARY**

*Lubov OPEIDA*

**THE REGULARITIES OF OXIDATION OF N-HYDROXYPHthalIMIDE  
WITH POTASSIUM PERMANGANATE IN ACIDIC MEDIUM**

*L. M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry  
of National Academy of Sciences of Ukraine  
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine  
e-mail: opeida\_l@yahoo.com*

The kinetics of oxidation of N-hydroxyphthalimide (NHPI) with potassium permanganate in aqueous solutions by spectrophotometry was investigated. It was shown that N hydroxyphthalimide is active reducing agent that easily reduces permanganate ion in acid medium to  $Mn^{2+}$ . Kinetics of reactions in excess of NHPI is described by the first order equation. Reaction stoichiometry was established. It was proposed the scheme of the process where a key species of the oxidation reaction is protonated form of permanganate ions.

*Keywords:* N-hydroxyphthalimide, ftalimid-N-oksylny radical, potassium permanganate, kinetics, spectrophotometric analysis.

Стаття надійшла 16.05.2017.  
Після доопрацювання 10.08.2017.  
Прийнята до друку 20.08.2017.