

УДК 547.832.54-39.547.832

**Володимир ДУТКА, Галина МІДЯНА<sup>1</sup>, Олена ПАЛЬЧИКОВА<sup>1</sup>,  
Юрій ДУТКА, Ірина НАГОРНЯК**

## **ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Дорошенка, 41, 79000 Львів, Україна  
e-mail: vdutka@ukr.net*

*<sup>1</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка  
Національної академії наук України,  
вул. Наукова, 3а, Львів, Україна*

*Визначено швидкість окиснення хіноліну (ХН) пероксидекановою кислотою (ПДК) в різних органічних розчинниках. Знайдено сумарні константи швидкості реакції окиснення ( $k$ ) та енергії активації ( $E_{ак}$ ) в різних органічних середовищах. Між параметрами перехідного стану  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  існує лінійна залежність, яка свідчить про наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. Знайдено кореляційні рівняння, які пов'язують константи швидкості окиснення з основними фізико-хімічними параметрами розчинників. На швидкість окиснення хіноліну та активаційні параметри досліджуваної реакції впливає специфічна та неспецифічна сольватація та структурні чинники реакційного середовища.*

*Ключові слова: хінолін, окиснення, пероксикислоти, константи швидкості, енергія активації, кореляційні рівняння, вплив реакційного середовища.*

### **Вступ**

Процеси окиснення ароматичних азотовмісних гетероциклічних сполук широко застосовують в органічному синтезі. Реакцію окиснення хіноліну (ХН) і його похідних таким окисником як пероксид водню часто застосовують для повної деградації нітрогеновмісних сполук, оскільки ці речовини небезпечні забруднювачі навколишнього середовища [1, 2]. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами відбувається м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів [3]. Переваги окиснення багатьох органічних сполук пероксикислотами описані в [4, 5]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками досліджували в [6, 7], однак вплив реакційного середовища на такі процеси маловивчений. Можна очікувати, що розчинник, який використовується у реакції буде впливати на швидкість і на вихід продуктів. Вивчаючи [8, 9] спектральні характеристики похідних хіноліну виявлено, що вони суттєво залежать від природи розчинника в якому проводили дослідження, що очевидно пов'язано зі зміною реакційної здатності ароматичної нітрогеновмісної сполуки.

Мета нашої праці – вивчити швидкість окиснення хіноліну у різних органічних розчинниках пероксидекановою кислотою та пошук кореляційних рівнянь, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників з константами окиснення й енергетичними параметрами реакції. Результати такого дослідження можуть бути корисними у виборі реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю хіноліну та прогнозуванні кінетичних та енергетичних параметрів у різних органічних розчинниках.

### Матеріали та методика експерименту

Ми використовували пероксидеканову кислоту (ПДК), яку одержували реакцією деканової кислоти з перексидом водню в середовищі сульфатної кислоти [10]. Після синтезу отриманий препарат кілька разів очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [11]. У всіх кінетичних дослідках застосовували зразки ПДК з вмістом активного кисню не менше 98,5%. Основною домішкою в препараті ПДК була деканова кислота. Органічні розчинники та хінолін очищували за методиками [12, 13] та фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення хіноліну проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю  $\pm 0,05\text{K}$ , дослідження проводили в атмосфері аргону, в інтервалі температур 303 – 323 K. Розчин хіноліну певної концентрації у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і витримували за заданої температури. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПДК і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу й аналізували їх на вміст пероксикислоти, яка не прореагувала, йодометрично [11]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення не перевищувала 4% відн.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції окиснення ХН застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [14], яке пов'язує фізико-хімічні характеристики розчинників такі: полярність ( $Y$ ), поляризованість ( $P$ ), електрофільність (кислотність) ( $E_T$ ), нуклеофільність (основність) ( $B$ ), енергія когезії ( $\delta$ ), молярний об'єм ( $V_m$ ) із швидкістю реакції окиснення.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма, взяли з праць Макітри Р.Г. [15, 16]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю окиснення ХН пероксикислотою з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння набуває вигляду:

$$k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m, \quad (1),$$

де  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  – поляризованість розчинника ( $P$ );  $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$  – полярність розчинника ( $Y$ ), (функція Кірквуда);  $B$  – емпіричний параметр, який описує нуклеофільну сольватацію розчинником за Пальмом. Значення нуклеофільності ( $B$ ) знаходять експериментально за допомогою методу ІЧ-спектроскопії за зсувом частот коливання ОН-групи фенолу в присутності досліджуваного розчинника;  $E_T$  – параметр, який описує електрофільну специфічну сольватацію розчинником за Райхардтом і визначає здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії. Параметр розраховують  $E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P$ ;  $\delta^2$  –