

УДК 547.832.54-39.547.832

**Володимир ДУТКА, Галина МІДЯНА¹, Олена ПАЛЬЧИКОВА¹,
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*

*¹Відділення 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 ΔH^\ddagger та ΔS^\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 пероксидом 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 дослідах 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 $\pm 0,05$ К. Розвідження проводили в атмосфері аргону, в інтервалі температур 303 – 323 К. 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 пероксику кислоти, 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 (δ), 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 пероксику кислотою з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння набуває вигляду:

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

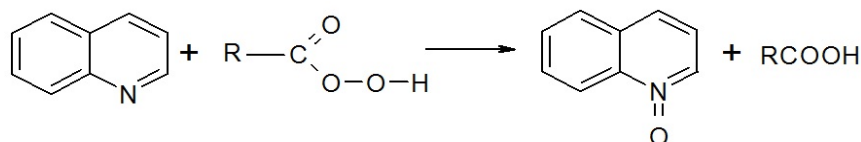
де $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ – поляризованість розчинника (P); $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ – полярність розчинника (Y),

(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 $E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P$; δ^2 –

параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний до енергії когезії середовища; V_M – молярний об'єм розчинника відображає можливий вплив структурних чинників. Параметри E і B враховують специфічну сольватацію, тоді як Y і P – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником; k – константа швидкості реакції в розчиннику; a_0 – константа швидкості реакції в газовій фазі (приймається, що в газовій фазі $Y = P = E = B = 0$); Величини $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ свідчать про вплив кожного з фізико-хімічних параметрів розчинника на константу швидкості реакції і розраховуються за лінійною регресією.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Процес окиснення ХН пероксидекановою кислотою відбувається з утворенням N – оксиду хіноліну і деканової кислоти:



Окиснення ХН перебігає за механізмом подібним до реакції окиснення піридину [6]. На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН-ПДК, яка розпадаючись на другій стадії дає продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення відбувається дуже швидко і характеризується константою рівноваги, а друга стадія, яка визначає загальну швидкість реакції, – «істинною» константою швидкості. Як на першу, так і на другу стадію буде впливати розчинник, в якому відбувається процес.

Кінетичні криві для досліджуваної реакції окиснення ХН у всіх розчинниках лінійні в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t , що свідчить про те, що кінетику процесу можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. На рис. 1 зображено кінетичні криві реакції окиснення хіноліну ПДК у тетрахлоретані за досліджуваних температур.

За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_t)$ від t знаходили ефективні константи швидкості окиснення (k). Збільшення температури призводить до збільшення швидкості реакцій. За температурною залежністю величин k було розраховано ефективні енергії активації процесу ($E_{ак}$). Числові значення сумарних констант k знайдені для різних розчинників за різних температур наведені в табл.1. Зміна розчинника в досліджуваній реакції приводить до зміни швидкості процесу. За однакових умов, числове значення k становить $8,1 \text{ с}^{-1}$ в розчині оцтової кислоти, тоді як в розчині хлороформу процес окиснення відбувається в 15 разів швидше (рис. 2). Значення $E_{ак}$ перебувають в межах $28,3 - 63,0 \text{ кДж/моль}$. За отриманими експериментальними результатами були розраховані параметри перехідного стану досліджуваної реакції (табл. 2).

Між величинами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійний взаємозв'язок, тобто в серії наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект [17]. Пропонована праця є продовженням дослідження [17]. За подібним механізмом відбувається реакція епоксидування монотерпенових вуглеводнів ПДК у різних органічних розчинниках [18].

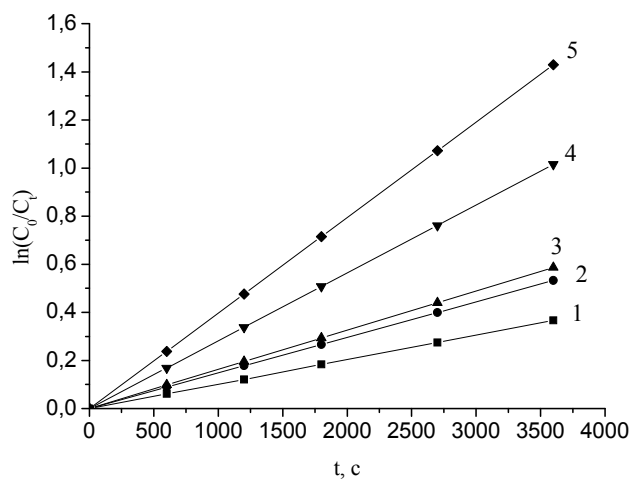


Рис. 1. Кінетичні криві реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою в тетрачлорметані. Температура, К: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323.

Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acids in tetrachloromethane. Temperature, K: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323.

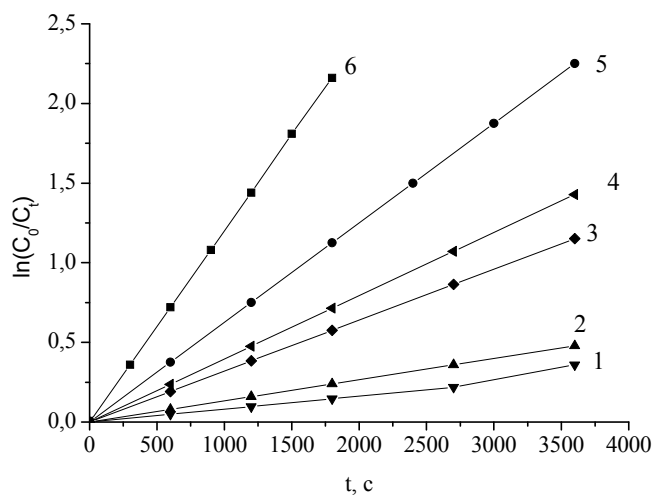


Рис. 2. Кінетичні криві реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою. Температура 323 К. Розчинник: 1 – оцтова кислота; 2 – ацетон; 3 – хлорбензен; 4 – тетрачлорметан; 5 – бензен; 6 – хлороформ.

Fig. 2. Kinetic curves of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acids at 313 K. Solvents: 1 – acetic acid; 2 – acetone; 3 – chlorobenzene; 4 – tetrachloromethane; 5 – benzene; 6 – chloroform.

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації ПДК та ХН – 0,05 моль/л)

Table 1

Effective rate constants of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acid in the investigated solvents (the starting concentrations of PDA and quinoline is 0,05 mole/l)

№ за/п	Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					*E _{ак} , кДж/моль
		303К	308К	313К	318К	323К	
1	Ацетон	4,68	6,10	7,85	8,70	13,3	44,4
2	Бензен	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	42,0
3	Оцтова кислота	3,95	4,45	6,00	6,65	8,10	29,6
4	Пропанол-2	2,05	4,70	7,06	8,08	10,9	63,0
5	Хлорбензен	15,6	18,2	20,1	25,2	32,0	28,3
6	Хлороформ	14,9	17,6	29,3	61,5	120	87,2
7	Бутилацетат	2,00	3,83	4,68	5,35	6,50	43,5
8	Нітробензен	21,6	24,6	30,9	42,8	45,3	32,8
9	Тетрахлорметан	10,2	14,8	16,3	28,2	39,7	53,9

* E_{ак} визначено з похибкою $\pm 5,0$ кДж/моль.

Таблиця 2

Активационні параметри процесу окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою у вивчених розчинниках

Table 2

Activation parameters of the process of quinoline oxidation by peroxidecanoic acid in investigated solvents

№ за/п	Розчинник	E _{ак} , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
1	Ацетон	44,4	41,7	216	111,6
2	Бензен	42,0	39,3	210	107,4
3	Оцтова кислота	29,6	26,9	232	101,9
4	Пропанол-2	63,0	60,4	126	101,1
5	Хлорбензен	28,3	25,6	224	98,2
6	Хлороформ	87,2	84,5	31	94,7
7	Бутилацетат	43,5	41,0	190	102,5
8	Нітробензен	32,8	30,1	208	97,3
9	Тетрахлорметан	53,6	51,3	143	97,7

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення хіноліну за 303 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції R=0,9596

$$k = -26,8963 + (265,0319 \pm 67,0448) f(n) + (9,6375 \pm 14,7556) f(\epsilon) + (0,0294 \pm 0,0309) V - (0,2363 \pm 0,2969) E_T - (0,0308 \pm 0,0257) \delta^2 - (0,1910 \pm 0,0694) V_M \quad (2)$$

N = 9; R = 0,9596; S = 2,2307; F = 1,5923,

де N – кількість розчинників, S – критерій Стюдента, F – критерій Фішера.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно становлять: 0,9109; -0,2791; -0,7521; -0,5345; -0,1224; 0,1532.

Аналіз отриманої залежності засвідчує, що параметри $f(\epsilon)$ та E_T та реакційного середовища не впливають на досліджуваний процес, тому ігнорування цими параметрами привело до рівняння регресії, яке набуває вигляду:

$$k = -37.9787 + (283.0493 \pm 66.1153)f(n) + (0.0330 \pm 0.0318)V - (0.0348 \pm 0.0233)\delta^2 - (0.1738 \pm 0.0697)V_M \quad (3)$$

$$N = 9; R = 0,9556; S = \pm 2,3356; F = 1,4525.$$

З рівняння (3) випливає, що збільшення поляризованості й основності реакційного середовища сприятиме зростанню швидкості процесу, а ріст параметрів δ^2 і V_M гальмуватиме швидкість реакції. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (3), ($\Delta k = k_{\text{обч}} - k_{\text{екс}}$) наведено в табл. 3.

Для констант швидкості окиснення ХН, отриманих за 308 К одержано шести-параметрове рівняння з коефіцієнтом множинної кореляції R дорівнює 0,9577, що відповідає задовільній кореляції. Рівняння набуває вигляду:

$$k = -18,6953 + (287,3940 \pm 79,3407)f(n) - (5,2671 \pm 17,4618)f(\epsilon) + (0,0406 \pm 0,0366)V - (0,4754 \pm 0,3513)E_T - (0,0189 \pm 0,0304)\delta^2 - (0,2110 \pm 0,0822)V_M \quad (4)$$

$$N = 9; R = 0,9577; S = 2,6398; F = 1,3166.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять: 0,9014; -0,3763; -0,7552; -0,6018; -0,1552; 0,1762.

Виключення параметрів, які не впливають на швидкість окиснення, а саме: $f(\epsilon)$, δ^2 та V привело до незначного зменшення R до 0,9507 та трипараметрового рівняння

$$k = -10,3239 + (214,0806 \pm 33,6266)f(n) - (0,4624 \pm 0,2291)E_T - (0,1549 \pm 0,0589)V_M \quad (5)$$

$$N = 9; R = 0,9507; S = 2,8451; F = 1,1334.$$

Збільшення поляризованості реакційного середовища приводить до росту швидкості окиснення хіноліну, а зростання параметрів E_T та V_M гальмує процес окиснення. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних за 308 К розраховані за рівнянням (5), наведено в табл. 3.

Для констант швидкості окиснення ХН за 313 К отримали кореляційне рівняння з низьким множинним коефіцієнтом кореляції ($R = 0,8774$). Виключення з розгляду бутилацетату, який дає найбільше відхилення від кореляційної залежності привело до зростання R (0,9990), та отримали рівняння

$$k = 148,1535 + (579,4728 \pm 18,9099)f(n) + (64,5463 \pm 4,3420)f(\epsilon) - (0,0568 \pm 0,0083)V - (4,7572 \pm 0,1525)E_T + (0,1881 \pm 0,0093)\delta^2 - (2,1841 \pm 0,0643)V_M \quad (6)$$

$$N = 8; R = 0,9990; S = 0,5600; F = 40,2945,$$

коефіцієнти парної кореляції (r_i) відповідно рівні: 0,7871; -0,4135; -0,6906; -0,6452; -0,3705; 0,5975.

Виключення параметрів, які не впливають на швидкість окиснення, а саме: основності (В) та полярності $f(\epsilon)$ привело до деякого зменшення коефіцієнта множинної кореляції R до 0.9657 та чотирипараметрового кореляційного рівняння:

$$k = 86,4479 + (568,8284 \pm 80,1895)f(n) - (3,3075 \pm 0,6794)E_T + (0,1382 \pm 0,0373)\delta^2 - (1,6571 \pm 0,3089)V_M \quad (7)$$

N = 8; R = 0.9657; S = 3,2286; F = 1,1921.

Отже на процес окиснення хіноліну за 313 К впливають полярність, електрофільність і структурні чинники δ^2 та V_M . Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (7), наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Експериментальні та розраховані за рівняннями (3), (5) та (7) значення констант швидкості (k) окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою за різних температур

Table 3

Experimental and calculated in accordance with the equations (3), (5) and (7) values of the rate constants (k) for the process of quinoline oxidation by peroxydecanoic acid at different temperatures

№ з/п	Розчинник	Температура					
		303 К, рівняння (3)			308 К, рівняння (5)		
		$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk	$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk
1	Ацетон	4,6800	4,0646	-0,6154	6,1000	5,8761	-0,2239
2	Бензен	21,2000	18,9442	-2,2558	27,7000	22,7946	-4,9054
3	Оцтова кислота	3,9500	6,0618	2,1118	4,4500	5,5120	1,0620
4	Пропанол-2	2,0500	2,0935	0,0435	4,7000	4,7545	0,0545
5	Хлорбензен	15,5800	19,0565	3,4765	18,2000	22,1729	3,9729
6	Хлороформ	14,9100	11,2844	-3,6256	17,6100	15,9160	-1,6940
7	Бутилацетат	2,0000	1,5305	-0,4695	3,8300	2,6955	-1,1345
8	Нітробензен	21,5600	20,3078	-1,2522	24,6100	23,2640	-1,3460
9	Тетрахлорметан	10,2300	12,8169	2,5869	14,8300	19,0445	4,2145

№ з/п	Розчинник	Температура		
		313 К, рівняння (7)		
		$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk
1	Ацетон	7,8500	5,0361	-2,8139
2	Бензен	38,8000	40,7930	1,9930
3	Оцтова кислота	6,0000	8,7593	2,7593
4	Пропанол-2	7,0600	8,4573	1,3973
5	Хлорбензен	20,0800	20,8329	0,7529
6	Хлороформ	29,2600	23,4076	-5,8524
7	Бутилацетат	4,6800	-81,1570	-85,8370
8	Нітробензен	30,9000	29,0309	-1,8691
9	Тетрахлорметан	16,3100	19,9433	3,6333

Виділені жирним шрифтом розчинники, які виключені при розрахунках.

Для констант швидкості окиснення ХН за 318 К отримали кореляційне рівняння з низьким множинним коефіцієнтом кореляції (R = 0,8405). Виключення з розгляду

даних отриманих у бензені, які дають найбільші відхилення від кореляційної залежності привело до зростання R до 0,9998, та отримали рівняння

$$k = 161,5406 - (1219,5522 \pm 17,4535)f(n) + (288,3138 \pm 3,6857)f(\epsilon) - \\ - (0,8040 \pm 0,0084)V - (1,1376 \pm 0,0487)E_T + (0,3149 \pm 0,0049)\delta^2 + \\ + (0,8059 \pm 0,0162)V_m \quad (8)$$

N = 8; R = 0,9998; S = 0,3644; F = 158,9932.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,6465; -0,1696; -0,7694; -0,4333; -0,1497; 0,0523.

Ігнорування параметром, який не впливає на швидкість процесу E_T , привело до деякого зниження коефіцієнта множинної кореляції R до 0,9873 та п'ятипараметрового кореляційного рівняння

$$k = 110,5112 - (1164,3052 \pm 153,5936)f(n) + (272,4400 \pm 32,1756)f(\epsilon) - \\ - (0,8108 \pm 0,0749)V + (0,2857 \pm 0,0425)\delta^2 + \\ + (0,8974 \pm 0,1395)V_m \quad (9)$$

N = 8; R = 0,9873; S = 3,2368; F = 1,9458.

У випадку результатів окиснення хіноліну за 318 K на процес впливає полярність, поляризованість і структурні чинники. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (9), наведено в табл. 4.

Для констант швидкості окиснення ХН, отриманих за 323 K отримано кореляційне рівняння з низьким коефіцієнтом множинної кореляції, який становить 0,8023. Як і у випадку даних, отриманих за температури 318 K найбільше відхилення від залежності дають результати одержані у бензені. Виключення цих даних з розгляду привело до зростання R до 0,9935. У цьому випадку отримали кореляційне рівняння

$$k = 440,7503 - (3037,5293 \pm 206,6593)f(n) + (606,4061 \pm 43,6413)f(\epsilon) - \\ - (1,7611 \pm 0,1000)V - (2,3644 \pm 0,5769)E_T + (0,6719 \pm 0,0586)\delta^2 + \\ + (1,8066 \pm 0,1917)V_m \quad (10)$$

N = 8; R = 0,9935; S = 4,3149; F = 1,9653.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,4056; -0,2335; -0,6846; -0,3734; -0,2316; -0,0521.

Аналіз отриманого рівняння свідчать про те, що так як і у випадку даних одержаних за 318 K, параметр E_T не впливає на процес окиснення. Виключення цього параметра з розгляду приводить до зниження R (0,9776) та отримання п'ятипараметрового рівняння:

$$k = 334,6959 - (2922,7095 \pm 377,5305)f(n) + (573,4155 \pm 79,0872)f(\epsilon) - \\ - (1,7753 \pm 0,1842)V + (0,6111 \pm 0,1045)\delta^2 + (1,9968 \pm 0,3429)V_m \quad (11)$$

N = 8; R = 0,9776; S = 7,956; F = 0,5976.

У цьому випадку на процес окиснення не впливає електрофільність реакційного середовища. Числові значення k та їхні відхилення від експериментальних даних для 323 K розраховані за рівнянням (11), наведено в табл. 4.

Для значень сумарних енергій активації ($E_{ак}$) отримали кореляційне рівняння з невисоким значенням множинного коефіцієнта кореляції R всього 0,8571. Якщо під час розрахунків не враховувати даних, отриманих в хлороформі, то отримаємо

значне зростання множинного коефіцієнта кореляції R до 0,9956 та відповідне рівняння

$$E_{\text{ак}} = 202,1328 - (602,6400 \pm 44,0645)f(n) - (55,0200 \pm 8,6642)f(\varepsilon) - (0,1146 \pm 0,0224)V - (2,5559 \pm 0,1536)E_T + (0,2726 \pm 0,0140)\delta^2 + (0,2988 \pm 0,0360)V_M \quad (12)$$

N = 8; R = 0,9956; S = 1,1282; F = 14,7462.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять -0,3987; -0,1079; 0,3725; -0,0617; 0,1897; -0,0254.

Таблиця 4

Експериментальні та розраховані за рівняннями (9) і (11) значення констант швидкості (k) окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою за різних температур

Table 4

Experimental and calculated in accordance with the equations (9) and (11) the values of rate constants (k) of the quinoline oxidation by peroxydecanoic acid at different temperatures

№ з/п	Розчинник	Температура, К					
		318 К рівняння (9)			323 К (рівняння (11))		
		$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk	$k_{\text{експ.}}$	$k_{\text{розн.}}$	Δk
1	Ацетон	8,7000	4,1167	-4,5833	13,3000	5,4960	-7,8040
2	Бензен	50,5000	-27,1784	-77,6784	62,500	-83,7191	-146,2191
3	Оцтова кислота	6,6500	12,4913	5,8413	8,1000	22,0465	13,9465
4	Пропанол-2	8,0800	6,6199	-1,4601	10,9600	4,9155	-6,0445
5	Хлорбензен	25,1800	26,2957	1,1157	31,9600	24,9365	-7,0235
6	Хлороформ	61,4800	61,0530	-0,4270	120,4100	116,5776	-3,8324
7	Бутилацетат	5,3500	7,6469	2,2969	6,5000	11,6095	5,1095
8	Нітробензен	42,7800	43,0464	0,2664	45,3100	52,8809	7,5709
9	Тетрахлорметан	28,2100	25,1595	-3,0505	39,7000	37,7766	-1,9234

Жирним шрифтом розчинники, які виключені у розрахунках

Таблиця 5

Експериментальні та розраховані за рівнянням (13) значення енергії активації процесу окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою

Table 5

Experimental and calculated in accordance with the equation (13) values of energies activations of the quinoline oxidation by peroxydecanoic acid

№ з/п	Розчинник	E _{ак} рівняння (13) .		
		експеримент	розрахунок	$\Delta E_{\text{ак}}$
1	Ацетон	44,4000	49,3577	4,9577
2	Бензен	42,0000	46,3705	4,3705
3	Оцтова кислота	29,6000	30,0038	0,4038
4	Пропанол-2	63,0000	61,2243	-1,7757
5	Хлорбензен	28,3000	31,1798	2,8798
6	н-Бутилацетат	43,5400	38,9031	-4,6369
7	Нітробензен	32,7900	30,2134	-2,5766
8	Тетрахлорметан	53,9500	50,3273	-3,6227
9	Хлороформ	87,2000	37,6692	-49,5308

Жирним шрифтом розчинники, які виключені у розрахунках

Аналіз кореляційного рівняння засвідчує, що параметри V і V_M не впливають на E_{ak} . Послідовне виключення V та V_M приводить до зменшення R до 0,9790 та 0,9514, відповідно. Під час виключення вищезгаданих параметрів отримали кореляційне рівняння:

$$E_{ak} = 194,7419 - (375,9562 \pm 51,7252)f(n) - (50,2611 \pm 21,5278)f(\epsilon) - (2,7926 \pm 0,4541)E_T + (0,1978 \pm 0,0295)\delta^2 \quad (13)$$

$N = 8$; $R = 0,9514$; $S = 3,7139$; $F = 0,8743$.

Отже, на величину E_{ak} впливають поляриність, поляризованість, електрофільність та структурний фактор δ^2 . Числові значення E_{ak} та їхні відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (3), $(\Delta E_{ak} = (E_{ak})_{обч} - (E_{ak})_{екс})$ наведено в табл. 5.

ВИСНОВКИ

Окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою відбувається за механізмом, який подібний до процесу окиснення піридину. Кореляційний аналіз засвідчує, що на досліджуваний процес впливають специфічна та неспецифічна сольватація обох компонентів, та структурні чинники реакційного середовища. Запропоновані кореляційні рівняння можуть бути використані для прогнозування кінетичних та енергетичних параметрів для середовищ, для яких немає експериментальних даних.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Miller V.C., Valentine R.G.* Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the presence of Aquifer Material // *Water Reserch.* 1995. Vol. 29, N 10. P. 2353 – 2359 (DOI: /10.1016/0043-1354(95)00059-T).
2. *Thomsen A.* Degradation of quinoline by wet oxidation - kinetic aspects and reaction mechanism // *Water Reserch.* 1998. Vol. 32. N 1. P. 136–148. (DOI: /10.1016/S0043-1354(97)00200-5).
3. *Prilezhaeva E.N.* Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974. (in Russian).
4. *Kaur N., Kishore D.* Peroxy Acid: Role in Organic Synthesis // *Synthetic Commun.* 2014. Vol. 44. N6. P. 721 – 747 (DOI: 10.1080/0397911.2012.74669).
5. *Pikh Z., Nebesniy R., Ivasiv V., Pikh A., Vynnytska S.* Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid // *Chem. & Chem. Technology* 2016. Vol. 10, N4, P. 401 – 411 (DOI: 10.23939/chch10.4.401).
6. *Dutka V.S., Matsyuk N.V., Dutka Yu. V.* Influence of a Reaction Medium on the Oxidation of Aromatic Nitrogen-Containing Compounds by Peroxyacids // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2011, Vol. 85. N 1. P. 45-50 (DOI: 10.1134/S0036024411010079).
7. *Antonovskii V.L.* Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya. 1972. (in Russian)
8. *Naik L.R., Math N.N.* Photo Physical Properties of 8-Hydroxy Quinolin // *Indian Journal of Pure and Applied Physics.* 2005. Vol. 43. N 10. P. 793 – 749.
9. *Tukhvatullin F.H., Jumbaev A., Hushvaktov H., Absanov A.* Raman spectra and intermolecular hydrogen bond in solution of quinoline // *Ukr. J. Phys.* 2012. Vol. 57. N 8. P. 248 – 255.
10. *Parker W.E., Riccuti C., Ogg C.L., Swern D.* Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // *J.Am.Chem.Soc.* 1955. Vol. 77. N 15. P. 4037-4041.

11. *Antonovskii V.L., Buzulanova M.M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow. Khimiya. 1978. (in Russian).
12. *Weisberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A. and Toops E.E. Jr.* Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications, New York: Intersci., 1955, 2nd ed. 520 p. (in Russian).
13. *Gordon F.J. and Ford R.F.* The chemist's Companion, New York: Wiley 1972. 541 p. (in Russian).
14. *Koppel I.A., Palm V.A.* Advances in Linear Free Energy Relationships. London: Plenum. 1972.
15. *Makitra R.G., Turovski A.A., Zaikov E.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solution. Utrecht-Boston.: VSP. 2003.
16. *Makitra R.G., Pirig Ja.N., Krivelyuk R., Makitra R.G.* Available from VINITI Moscow 1986. № 628–B86 (in Russian).
17. *Dutka V., Matsyuk M., Matsyuk N., Zastavska G.* Influence of the reaction medium on the rate of oxidation of the quinoline by the peroxydecanoic acid // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2016. Vol. XLIV. P.70 – 77. (in Ukrainian).
18. *Dutka V.S., Makitra R.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya., Matsyuk N.V.* Effect of solvents on rate of epoxidations of α -pinene and Δ^3 -careen with peroxidecanoic acid // Russian Journal of General Chemistry. 2014 Vol. 84.N 2, P. 298–303 (DOI: 10.1134/S107036321402025).

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Galyna MIDYANA¹, Olena PAL'CHIKOVA¹, Yuriy DUTKA, Iryna NAGORNYAK
INFLUENCE OF THE ORGANIC SOLVENTS ON RATE OF OXIDATION OF THE QUINOLINE
BY PEROXYDECANIC ACID

*Ivan Franko National University of Lviv,
 Doroshenko Str., 41, 79000 Lviv, Ukraine
 e-mail: vdutka@ukr.net*

¹*Physical-Chemistry of Combustible Minerals
 Department of Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
 National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine*

The rate oxidation reaction of quinoline with peroxydecanoic acid in various organic solvents was studied. It has been found effective rate constants (k) and activation energy (E_{ak}) studied process. Between the parameters of the transition state ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is a linear relationships, indication the presence of countervailing effect in our series of experiments. The rate of oxidation and activation energy influence of solvation peroxyacid and quinoline. The reaction medium affects the rate of oxidation. Correlation equations between the rate constants of the reactions in study and the physicochemical parameters of the solvents were proposed. The correlation equation for effective rate constants and the basic physicochemical parameters of solvents at 318 K has the form:

$$k = 110.5112 - (1164.3052 \pm 153.5936)f(n) + (272.4400 \pm 32.1756)f(e) - \\ - (0.8108 \pm 0.0749)B + (0.2857 \pm 0.0425)\delta^2 + (0.8974 \pm 0.1395)V_m \\ N = 8; R = 0.9873; S = 3.2368; F = 1.9458.$$

The polarizability, basicity, electrophilicity and Hilderbrand's function of solvent have effect of oxydation process. The influence of polarization and molar volume on the rate of oxidation of quinoline decay process is negligible. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar.

The correlation equation for effective energies (E_{ak}) of activation rate and the basic physicochemical parameters of solvents has the form:

$$E_{ак} = 194.7419 - (375.9562 \pm 51.7252)f(n) - (50.2611 \pm 21.5278)f(\epsilon) - \\ - (2.7926 \pm 0.4541)E_T + (0.1978 \pm 0.0295)\delta^2; \\ N = 8; R = 0,9514; S = 3.7139; F = 0.8743.$$

The polarizability, polarization, electrophilicity and Hilderbrand's function of solvent have effect of energy of activation process. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar. The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the oxydation process and the physic-chemical parameters of solvents.

Key words: quinoline, oxidation reaction, peroxyacids; rate constant, activation energy; correlation equation; effect of solvent.

Стаття надійшла: 29.05.2019.
Після доопрацювання: 10.08.2019.
Прийнята до друку: 28.08.2019.