

УДК 542.943.7:541.127:511.12.038.2:547.82

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2021.66.034>

Володимир ДУТКА¹, Галина МІДЯНА², Юрій ДУТКА², Олена ПАЛЬЧИКОВА²

ОКИСНЕННЯ НІТРОГЕНОВМІСНИХ СПОЛУК ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

Вивчено кінетику окиснення нітрогеновмісних органічних сполук, а саме: акридину, 8-оксихіноліну, хіноліну, піридину, дифеніламіну аліфатичними пероксикислотами. Визначено константи швидкості реакції окиснення та енергії активації процесу. Окиснення піридину проводили в 12 органічних розчинниках. Знайдено кореляційні рівняння, які зв'язують константи швидкості окиснення піридину пероксидека-новою кислотою за різних температур та основними параметрами розчинників.

Ключові слова: піридин, акридин, хінолін, пероксикислоти, константи швидкості окиснення, енергія активації, кореляційні рівняння

Вступ

Окиснення нітрогеновмісних сполук часто використовується в лабораторній практиці [1 – 4]. Ефективними окисниками нітрогеновмісних сполук є пероксикислоти (ПК), які мають переваги над традиційними окисниками [5 – 7]. Одним з недоліків ПК є їхня невисока стабільність, у присутності каталізаторів та за підвищеної температури вони здатні розкладатися [8 – 10]. Механізм N-оксидування нітрогеновмісних сполук пероксикислотами розглянуто в наших працях [11 – 14]. Механізм N-оксидування піридину, хіноліну, акридину та інших подібних до механізму взаємодії етиленових вуглеводнів з ПК [15 – 18]. Окиснення фізіологічно активних речовин, алкалоїдів, які містять у своєму складі піридинове чи хінолінове кільце дає відповідні N-оксиди, які легко кількісно визначаються аналітично [19 – 20]. Блажиевський М. відзначив добрі дезинфікуючі та стерилізуючі властивості ПК, які успішно можна застосовувати на практиці [21]. Ми вивчили кінетику N-окиснення піридину (Py), хіноліну (ХН), акридину (АН), 8-оксихіноліну (8-ОХ), α -піколінової кислоти (АПК), дифеніламіну (ДФА) аліфатичними ПК в різних органічних середовищах в інтервалі температур 303 – 328 К. Результати таких досліджень можуть бути корисні при виборі середовища під час проведення окиснення органічних сполук.

Експериментальна частина

Синтез пероксикислот виконували за відомою методикою [22]. Розчин карбонової кислоти в концентрованій сірчаній кислоті обробляли 60 % розчином пероксиду водню. Синтезована ПК випадала в осад. Після перекристалізації з гексану отримані зразки ПК містили не менше 99,5 % основної речовини. Основною домішкою в ПК була відповідна карбонова кислота. У більшості випадків використовували пероксидеканову кислоту (ПДК). Для визначення активного кисню використовували метод йодометрії [23]. Органічні розчинники очищували за методиками [24, 25] та фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення нітрогеновмісних сполук проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К, усі досліди проводили в атмосфері аргону і в інтервалі температур 303 – 323 К. Розчин нітрогеновмісної сполуки певної концентрації у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і витримували за заданої температури. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПК і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу й аналізували їх на вміст пероксикислоти, яка не прореагувала, йодометрично [23]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення не перевищувала 4 % відн.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції окиснення АКН застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [26], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників, а саме: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E_T), нуклеофільність (основність) (B), енергію когезії (δ), молярний об'єм (V_m) зі швидкістю реакції окиснення.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма узяли з праць Макітри Р.Г. [27, 28]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю реакції окиснення акридину з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння має вигляд:

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

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_m – параметр, який описує електрофільну специфічну сольватацію розчинником, за Райхардтом, і визначає здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії. Параметр обчислюють: $E_m = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P$;

δ^2 – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний до енергії когезії середовища;

V_m – молярний об'єм розчинника, відображає можливий вплив структурних факторів;

E, B – параметри, що враховують специфічну сольватацію;

Y, P – параметри, що враховують неспецифічну сольватацію реагентів розчинником;

k – константа швидкості реакції в розчиннику;

a_0 – константа швидкості реакції у 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 обчислюють за лінійною регресією.

Експериментальні дані та їх обговорення

Кінетика окиснення досліджуваних нітрогеновмісних сполук добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Константи швидкості окиснення досліджуваних сполук в ацетоні зарізних температур наведені в табл. 1. Типові кінетичні криві процесу окиснення деяких нітрогеновмісних сполук зображені на рис. 1. Як свідчать отримані результати з найбільшою швидкістю відбувається окиснення акридину (АН), тоді як реакція 8-ОХ з ПДК перебігає найповільніше. Очевидно, наявність в α -положенні до атому азоту ароматичного кільця ОН-групи чинить гальмувальний вплив на швидкість процесу, що пов'язано з частковим блокуванням реакційного центру. Процеси окиснення нітрогеновмісних сполук вивчали в ацетоні та бензені. Ці розчинники характеризуються різними фізико-хімічними параметрами, тому можна чекати і неоднакового впливу їх на досліджувану реакцію. Сумарні константи швидкості окиснення визначили з кінетичних кривих на початкових стадіях процесу. Числові значення обчислених констант швидкості окиснення досліджуваних нітрогеновмісних сполук в ацетоні та бензені наведені в табл. 1, та табл. 2. Швидкість у бензені в 3–8 разів вища ніж в ацетоні за однакових умов проведення реакції. Заміна ацетону на етилацетат при окисненні ОХН приводить до зростання константи швидкості реакції в ~ 2 рази (табл. 1).

Таблиця 1

Константи швидкостей окиснення нітрогеновмісних сполук пероксидеканою кислотою в ацетоні. (Вихідні концентрації реагентів: 0,05 моль/л)

Table 1

Apparent rate constants of the oxidation of nitrogen-containing compounds by peroxydekanoic acid in acetone. (Initial concentration nitrogen-containing compounds and peroxydekanoic acid – 0.05 mol/l)

Нітрогеновмісна сполука	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					
	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	328 K
Акридин	6,15	8,70	12,3	14,9	21,5	30,3
Хінолін	4,68	6,10	7,85	8,70	13,3	16,0
Піридин	4,0	5,75	6,90	8,90	12,5	–
8-оксихінолін	1,16	1,71	2,08	2,67	3,48	4,24
8-оксихінолін*	2,11	3,08	4,35	5,85	8,05	–
α -піколін. к-та	–	–	0,72	1,00	1,29	1,82
Дифеніламін	2,36	3,16	3,80	4,80	6,05	–

*Розчинник – етилацетат; Похибка у визначенні констант не перевищувала 4%.

Як вже зазначалось, наявність замісника в α -положенні до атома азоту в ароматичному ядрі сильно знижує реакційну здатність нітрогеновмісної сполуки. Окиснення АПК відбувається в 15–17 разів повільніше ніж АН, а для 8-ОХ швидкість процесу порівняно з АН падає у 5–7 разів. Замісник в α -положенні зменшує електронну густину на атомі азоту ароматичного ядра, крім того на швидкість процесу окиснення можуть чинити вплив стеричні фактори. Швидкість реакції зростає в ряді $Ru < XH < AN$, в такій самій послідовності росте електронна густина на атомі азоту. Для порівняння в табл. 1 та табл. 2 наведені сумарні константи швидкості окиснення дифеніламіну ПДК, які виявились близькими до відповідних величин для досліджуваних ароматичних гетероциклічних сполук.

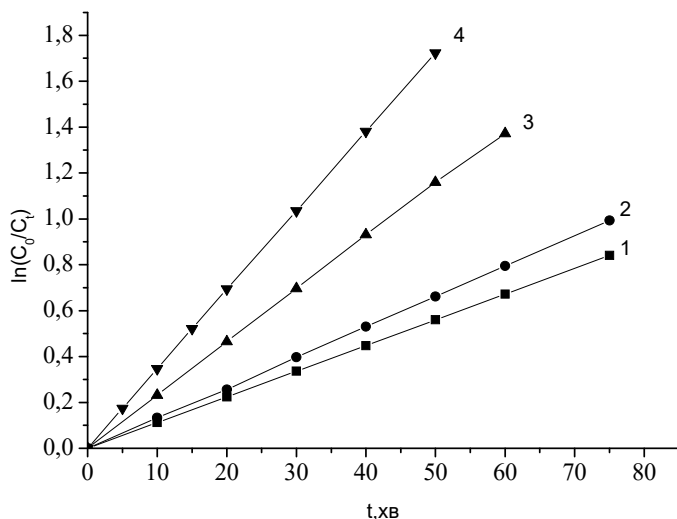


Рис. 1. Кінетичні криві реакції окиснення 8-оксихіноліну (1), піридину (2), хіноліну (3), акридину (4) пероксидекановою кислотою в бензені за 313 К. (Вихідні концентрації нітрогеновмісної сполуки та ПДК – 0,05 моль/л).

Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation of 8-oxyquinoline (1), pyridine (2), qinoline (3) acrydine (4) by peroxydecanoic acids at 313 K. Solvents: benzene. (Initial concentration acridine and peroxydecanoic acid – 0.05 mol/l).

За температурними залежностями ефективних констант швидкості окиснення (k) досліджуваних нітрогеновмісних сполук були розраховані сумарні енергії активації та величини ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger та ΔG^\ddagger активованого комплексу реакції. (табл. 3 і табл. 4). Ефективні енергії активації процесів окиснення змінюються в досить широких межах від 57,4 до 29,7 кДж/моль в ацетоні та від 49,9 до 37,9 кДж/моль в бензені, а також близькі до величин, які наводяться в літературі для подібних реакцій електрофільного окиснення сульфоксидів та етиленових вуглеводнів 11 – 13. Доцільно зазначити, що числові значення величин ΔS^\ddagger у всіх випадках від'ємні, що свідчить про більшу впорядкованість перехідного комплексу у порівнянні з вихідним станом.

Таблиця 2

Константи швидкості окислення нітрогеновмісних сполук пероксидекановою кислотою в бензені.
(Вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л)

Table 2

Apparent rate constants of the oxidation of nitrogen-containing compounds by peroxydecanoic acid in benzene. (Initial concentration nitrogen-containing compounds and peroxydecanoic acid – 0.05 mol/l)

Нітрогеновмісна сполука	$k \cdot 10^5 \cdot \text{с}^{-1}; \Delta k^\circ = \pm 0,04k$					
	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	328 K
Акридин	37,8	48,6	58,0	75,5	94,0	126
Хінолін	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	83,5
Піридин	12,4	15,9	21,4	28,1	39,4	52,5
8-оксихінолін	11,8	14,6	18,7	24,3	29,5	36,5
Дифеніламін	12,1	15,2	25,0	25,1	33,5	–

Таблиця 3

Активацийні параметри реакції окиснення нітрогеновмісних сполук пероксидекановою кислотою в ацетоні. (Вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л).

Table 3

Energetic parametrs for the oxidation nitrogen-containing compounds by peroxidecanoic acid.
(Initial concentration nitrogen-containing compounds and peroxydecanoic acid – 0.05 mol/l)

Нітрогеновмісна сполука	$E_{ак},$ кДж/моль, $\Delta E = \pm 5,0$	$\Delta H^\#,$ кДж/моль	$-\Delta S^\#,$ Дж/моль·К	$\Delta G^\#,$ кДж/моль
Акридин	50,1	47,4	136	91,3
Хінолін	42,0	39,3	165	92,5
Піридин	44,8	42,1	146	92,3
8-оксихінолін	39,4	36,7	184	96,1
8-оксихінолін*	57,4	54,7	121	93,9
α -пікол. кислота	53,1	50,4	150	98,8
дифеніламін	38,9	36,2	181	94,7

* Розчинник – етилацетат. Величини $\Delta H^\#, \Delta S^\#, \Delta G^\#$ розраховані для 323 К.

Щоб детальніше дослідити вплив реакційного середовища на швидкість окиснення нітрогеновмісних сполук визначено швидкість реакції в різних органічних розчинниках. Кінетичні криві реакції окиснення Ру в деяких розчинниках зображені на рис. 2. Константи швидкості процесу окиснення Ру пероксикислотою, знайдені за різних температур, наведені в табл. 5. Найповільніше реакція відбувається в діоксані, тоді як в нітробензені в 7–15 разів швидше. Як і в ацетоні, та бензені зміна розчинника, в якому відбувається процес, не змінює кінетичного порядку реакції, а лише впливає на швидкість процесу. Зауважимо, що кінетичні криві лінійні в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t , що свідчить про перший кінетичний порядок досліджуваної реакції за пероксикислотою. Розчинник, який застосовується в процесах окиснення піридину ПДК суттєво впливає на швидкість процесу.

Таблиця 4

Активацийні параметри окиснення нітрогеновмісних сполук пероксидеканою в бензені. (Вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л)

Table 4

Energetic parametrs for the oxidation nitrogen-containing compounds by peroxidecanoic acid. (Initial concentration nitrogen-containing compounds and peroxydecanoic acid – 0.05 mol/l)

Нітрогеновмісна сполука	$E_{ак}$, кДж/моль, $\Delta E = \pm 5,0$	$\Delta H^\#$, кДж/моль	$-\Delta S^\#$, Дж/моль·К	$\Delta G^\#$, кДж/моль
Акридин	40,5	37,8	153	87,3
Хінолін	44,4	41,7	145	88,4
Піридин	49,9	47,2	131	89,6
8-оксихінолін	37,9	35,2	171	90,4
Дифеніламін	41,1	38,4	160	90,0

Величини $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$, $\Delta G^\#$ розраховані для 323К.

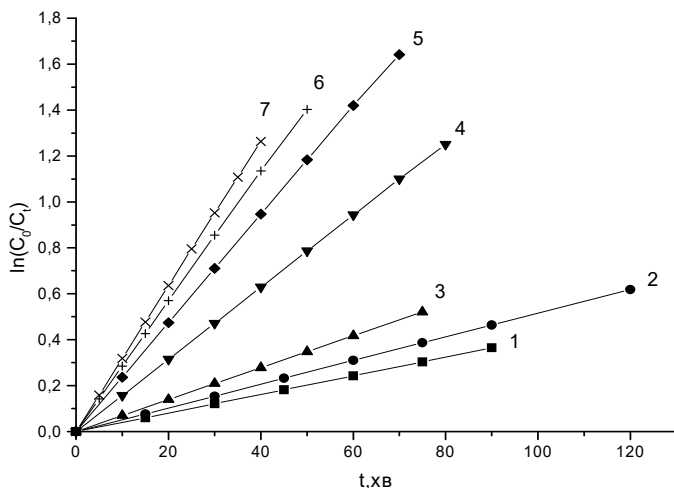


Рис. 2. Кінетичні криві реакції окиснення піридину ПДК за 318 К.
Розчинник: 1 – діоксан; 2 – пропанол-2; 3 – етилацетат; 4 – толуен;
5 – ДМФА; 6 – дихлоретан; 7 – нітробензен.
Вихідні концентрації Ру та ПДК – 0,05 моль/л.

Fig. 2. Kinetic curves of the oxidation of pyridine by peroxydecanoic acids at 313 K.
Solvents: 1 – dioksane; 2 – propanol-2; 3 – ethylacetat; 4 – toluen;
5 – DMFA; 6 – dichloretane; 7 – nitrobenzene.
(Initial concentration pyridine and peroxydecanoic acid – 0.05 mol/l).

За температурними залежностями сумарних констант швидкості окиснення Ру були розраховані ефективні енергії активації процесу, які перебувають в межах 68,4 кДж/моль в діоксані до 30,6 кДж/моль в нітробензені (табл. 6.). Числові значення $E_{ак}$ реакції окиснення піридину пероксикислотою близькі до відповідних величин, які наводяться в літературі для таких окиснювальних процесів.

Таблиця 5

Константи швидкості окиснення піридину пероксидекановою кислотою в різних розчинниках.
(Вихідні концентрації піридину та ПДК – 0,05 моль/л)

Table 5

Apparent rate constants of the oxidation of pyridine by peroxydecanoic acid
(Initial concentration pyridine and peroxydecanoic acid – 0.05 mol/l)

Розчинник	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					
	303K	308K	313K	318K	323K	328K
Діоксан	1,93	2,81	4,57	6,75	9,45	14,8
Пропанол-2	3,22	4,48	6,15	8,60	11,9	16,0
Ацетон	4,00	5,75	6,90	8,90	12,5	–
Етилацетат	4,62	6,65	8,70	11,6	14,8	–
Толуен	10,2	13,8	19,6	26,2	33,8	43,5
Бензен	12,4	15,9	21,4	28,1	39,4	52,5
Тетрахлорметан	13,3	16,3	22,4	29,5	40,6	52,5
ДМФА	14,3	19,6	28,6	39,5	54,0	72,0
Хлорбензен	17,9	–	21,8	41,3	59,0	80,0
Хлороформ	27,7	36,8	55,0	–	97,5	134,5
Дихлоретан	27,3	32,9	40,6	47,6	57,5	72,0
Нітробензен	31,0	36,7	46,2	53,0	64,5	–

Таблиця 6

Активацийні параметри реакції окиснення піридину пероксидекановою кислотою в різних розчинниках. (Вихідні концентрації реагентів – 0.05 моль/л)

Table 6

Energetic parametrs for the oxidation pyridine by peroxidecanoic acid.
(Initial concentration pyridine and peroxydecanoic acid – 0.05 mol/l)

Номер за пор.	Розчинник	$E_{ак},$ кДж/моль	$\Delta H^\#,$ кДж/моль	$-\Delta S^\#,$ Дж/моль·К	$\Delta G^\#,$ кДж/моль
1	Діоксан	68,4	65,7	86	93,5
2	Пропанол-2	54,9	52,2	126	92,8
3	Ацетон	44,8	42,1	157	92,7
4	Етилацетат	47,7	45,0	146	92,3
5	Толуен	48,1	45,4	138	90,0
6	Бензен	49,9	47,2	131	89,6
7	Тетрахлорметан	50,8	48,1	128	90,0
8	ДМФА	54,0	51,3	116	88,8
9	Хлорбензен	51,2	48,5	124	88,5
10	Хлороформ	52,3	49,6	116	87,2
11	Дихлоретан	32,8	30,1	118	88,6
12	Нітробензен	30,6	27,9	187	88,3

Між величинами $\Delta H^\#$ та $\Delta S^\#$ перехідного стану для реакції окиснення піридину ПДК існує лінійна залежність, тобто в умовах наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект. Компенсаційний ефект спостерігається і під час розкладу пероксиду лаукрилу та дипероксидів [29 – 30].

Для знаходження залежності між сумарними константами швидкості окиснення (k) та основними фізико-хімічними параметрами розчинників проведено розрахунки кореляційних рівнянь за залежністю (1). Порядок констант швидкості окиснення при розрахунках не враховували.

Для даних отриманих за 303 К одержали кореляційне рівняння з низьким коефіцієнтом множинної кореляції (R) 0,9260. Аналіз одержаної залежності виявив, що найбільше відхилення вносять дані отримані в пропанолі-2. Виключення з розгляду цього розчинника привело до росту R до 0,9813, що відповідає добрій кореляції. У цьому випадку отримано рівняння:

$$k = -147,2002 - (102,7472 \pm 68,7338)f(n) - (113,6285 \pm 34,6133)f(\varepsilon) - \\ - (0,1562 \pm 0,0224)B + (4,4369 \pm 1,1037)E_T + (0,1066 \pm 0,0282)\delta^2 + \\ + (0,3876 \pm 0,1523)V_M \quad (2)$$

$$N = 11; R = 0,9813; S = 1,9332; F = 2,7196.$$

Тут, N – кількість розчинників взятих до уваги, R – множинний коефіцієнт кореляції, S – критерій Стюдента, F – критерій Фішера.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i) відповідно, становлять 0,5836, 0,3908, -0,5630, 0,3295, 0,1822, 0,0626.

Аналіз залежності (2) виявив, що параметр $f(n)$ практично не впливає на процес окиснення. Виключення цього параметра незначно зменшив величину R до 0,9771. Подальше виключення малозначущого параметра V_M привело до зменшення R до 0,9687, а виключення параметра $f(\varepsilon)$ зменшило множинний коефіцієнт кореляції до 0,9607, однак у цьому випадку отримали трипараметрове рівняння:

$$k = -43,2013 - (0,1205 \pm 0,0118)B + (1,0138 \pm 0,3432)E_T + \\ + (0,0808 \pm 0,0179)\delta^2 \quad (3)$$

$$N = 11; R = 0,9607; S = 2,2922; F = 1,2922.$$

Отже, на процес окиснення піридину впливають специфічна сольватація, а саме: основність (B) і електрофільність (E_T) та параметр δ^2 . Збільшення E_T та δ^2 збільшує швидкість окиснення, а ріст параметра B гальмує процес.

Для даних, отриманих за 313 К, одержали кореляційне рівняння з низьким коефіцієнтом множинної кореляції (R) 0,8574. Аналіз одержаної залежності виявив, що найбільше відхилення вносять дані отримані в пропанолі-2 та дихлоретані. Виключення з розгляду цих розчинників привело до росту R до 0,9908, що відповідає відмінній кореляції. У цьому випадку отримали рівняння:

$$k = -418,6833 - (580,4603 \pm 82,7014)f(n) - (453,2688 \pm 47,6337)f(\varepsilon) - \\ - (0,4139 \pm 0,0289)B + (14,9936 \pm 1,5711)E_T + (0,2934 \pm 0,0326)\delta^2 + \\ + (1,3132 \pm 0,1877)V_M \quad (4)$$

$$N = 10; R = 0,9908; S = 2,2035; F = 3,3849.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i) відповідно рівні: 0,5146, 0,2786, -0,4672, 0,2413, 0,2014, 0,0425.

За 313 К всі параметри впливають на процес окиснення.

Отож на процес окиснення піридину впливають специфічна і неспецифічна сольватація, а також структурні параметри.

Для даних, отриманих за 323 К одержали кореляційне рівняння з низьким коефіцієнтом множинної кореляції (R) 0,8564. Аналіз одержаної залежності виявив, що найбільше відхилення вносять дані, які отримали в хлороформі. Ігнорування даними, отриманими в цьому розчиннику, привело до росту R до 0,9645, що відповідає задовільній кореляції. Проте отримали рівняння:

$$k = -116,5024 + (164,6886 \pm 163,5056)f(n) + (178,1280 \pm 39,649)f(\varepsilon) - (0,1747 \pm 0,0551)B - (5,5803 \pm 1,5303)E_T + (0,2240 \pm 0,0752)\delta^2 - (0,4772 \pm 0,2682)V_M \quad (5)$$

$N = 11$; $R = 0,9645$; $S = 5,5760$; $F = 12,00$.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,7788, 0,2010, $-0,5205$, $-0,0595$, 0,1111, 0,3384.

Аналіз залежності (5) довів, що параметр $f(n)$ практично не впливає на процес окиснення. Виключення цього параметра незначно зменшило величину R до 0,9608. Подальше виключення малозначущого параметра V_M привело до зменшення R до 0,9528, проте отримали чотирипараметрове рівняння:

$$k = 102,2406 + (163,1674 \pm 42,4384)f(\varepsilon) - (0,2068 \pm 0,0295)B - (5,4907 \pm 1,2237)E_T + (0,2758 \pm 0,0752)\delta^2 \quad (6)$$

$N = 11$; $R = 0,9528$; $S = 6,4070$; $F = 0,5140$.

Отже, на процес окиснення піридину впливають неспецифічна сольватація, а саме: основність (B) та електрофільність (E_T) та параметр δ^2 . Збільшення E_T та δ^2 збільшує швидкість окиснення, а ріст параметра B гальмує процес.

Дослідження впливу фізико-хімічних параметрів розчинників на енергію активації процесу для досліджуваних розчинників виявили, що дані для хлорбензену та хлороформу сильно знижують множинний коефіцієнт кореляції. Виключення з розгляду значень $E_{ак}$, одержаних в цих розчинниках привело до зростання R до 0,9920 та отримано кореляційне рівняння:

$$E_{ак} = 88,8329 + (191,5182 \pm 49,8746)f(n) + (101,7768 \pm 10,7549)f(\varepsilon) + (0,0318 \pm 0,0185)B - (0,2010 \pm 0,3931)E_T + (0,0792 \pm 0,0220)\delta^2 + (0,1932 \pm 0,0354)V_M \quad (7)$$

$N = 10$; $R = 0,9920$; $S = 1,3664$; $F = 5,2990$.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять $-0,0735$, $-0,3273$, 0,5540, $-0,1654$, 0,1056, 0,5621.

Аналіз залежності (7) довів, що параметр E_T практично не впливає на процес окиснення, а тому виключення цього параметру з розгляду привело до зменшення величини R до 0,9918. Виключення малозначущого параметра B також незначно зменшило множинний коефіцієнт кореляції до 0,9862 і кореляційного рівняння:

$$E_{ак} = 89,3888 + (252,1450 \pm 21,9776)f(n) + (110,0989 \pm 19,2279)f(\varepsilon) + (0,1011 \pm 0,0090)\delta^2 + (0,2540 \pm 0,0206)V_M \quad (8)$$

$N = 10$; $R = 0,9862$; $S = 1,7897$; $F = 3,3801$.

Дослідження впливу реакційного середовища на величини ΔS^\ddagger перехідного стану привели до рівняння з дуже низьким коефіцієнтом кореляції всього 0,6796. Аналіз виявив, що найбільший вклад у зменшення величини R дають результати, отримані в нітробензені та пропанолі-2. Виключення результатів, отриманих у цих

розчинниках, привело до різкого зростання множинного коефіцієнта кореляції до 0,9841 та кореляційного рівняння:

$$\Delta S^{\#} = 296,8442 + (445,7120 \pm 122,7502)f(n) + (157,0840 \pm 56,7289)f(\varepsilon) + (0,3306 \pm 0,0451)B - (3,7373 \pm 1,6143)E - (0,3780 \pm 0,0541)\delta^2 - (0,9433 \pm 0,0906)V_M \quad (9)$$

$N = 10$; $R = 0,9841$; $S = 1,3664$; $F = 5,2990$.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять $-0,5609$, $0,0542$, $-0,1333$, $0,0249$, $-0,2663$, $-0,6426$.

Незначущими параметрами в цьому випадку виявилися E_T та $f(\varepsilon)$. Виключення їх з розгляду призвело до невеликого зменшення R до 0,9700 та чотирипараметрового кореляційного рівняння:

$$\Delta S^{\#} = 220,3641 + (397,0728 \pm 126,2586)f(n) + (0,3323 \pm 0,0541)B - (0,3833 \pm 0,0509)\delta^2 - (0,8922 \pm 0,1154)V_M \quad (10)$$

$N = 10$; $R = 0,9700$; $S = 4,7226$; $F = 0,8717$.

На величину перехідного стану $\Delta S^{\#}$ впливають специфічна та неспецифічна сольватація та структурні фактори.

Вивчення впливу реакційного середовища на величини перехідного стану $\Delta G^{\#}$ реакції окиснення піридину привело до кореляційного рівняння з величиною R 0,9030. Зниження величини R обумовлено результатами одержаними в диметилформаміді. Виключення з розгляду результату, отриманому в цьому розчиннику, привело до зростання R до 0,9853 та рівняння:

$$\Delta G^{\#} = 110,8201 - (38,0590 \pm 13,4613)f(n) + (2,4720 \pm 3,4319)f(\varepsilon) + (0,0187 \pm 0,0048)B - (0,5353 \pm 0,1652)E_T - (0,0195 \pm 0,0080)\delta^2 - (0,0018 \pm 0,0096)V_M \quad (11)$$

$N = 11$; $R = 0,9853$; $S = 0,3696$; $F = 15,4156$.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять $-0,4985$, $0,1100$, $0,9056$, $0,2075$, $0,2833$, $-0,3701$.

На процес окиснення не впливає параметр V_M середовища. Виключення цього параметра змінило величину R тільки до 0,9852. Виключення параметра $f(\varepsilon)$ також незначно змінило R до 0,9845. Послідовне виключення параметрів δ^2 та $f(n)$ зменшило R до 0,9544, що відповідає задовільній кореляції, де отримано двопараметрове рівняння:

$$\Delta G^{\#} = 94,0688 + (0,0262 \pm 0,0027)B - (0,1646 \pm 0,0516)E_T \quad (12)$$

$N = 11$; $R = 0,9544$; $S = 0,6447$; $F = 5,1975$.

Отже на величину $\Delta G^{\#}$ впливає тільки специфічна сольватація реакційного середовища.

Висновки

Отримані результати свідчать про складний вплив реакційного середовища на процеси окиснення нітрогеновмісних сполук пероксикислотами. На константи швидкості окиснення та параметри перехідного стану, в залежності від умов проведення процесу, чинить вплив як специфічна, так і неспецифічна сольватація, а також впливають і структурні фактори.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Prilezhaeva E.N.* Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974. 332 p. (in Russian).
2. *Antonovskii V.L.* Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya. 1972. 448 p.(in Russian).
3. *Tolstikov G.A.* Hydroperoxide Oxidation, Moscow, Nauka, 1974. 200 p. (in Russian).
4. *Haynes A.* (Ed). Methods of Oxidation of Organic Compounds. Academic Press Inc., London 1985.
5. *Keur N., Kishare D.* Peroxy Acids: Role in Organic Synthesis. Synth. Commun. 2014. Vol. 44(6). P. 721–747. (<https://doi.org/10.1080/00397911.2012.746369>).
6. *Kim J., Huang C.H.* Reactivity of Peracetic Acid with Organic Compounds: Critical Review. ACS EST Water 2021. Vol. 1(1). P. 15–33. (<https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00029>).
7. *Lokhov R.E.* Kinetics of N-oxidation of compounds of the quinoline series and isomeric benzoquinolines by perbenzoic acid in chloroform and aqueous dioxane. Chem. Heterocycl. Compd. 1981. Vol. 17. P. 72–76. (<https://doi.org/10.1007/BF00507096>).
8. *Dutka V.S., Zagorskaya V.V., Dutka Yu.V.* Catalytic Decomposition of Aliphatic Peroxy Acids. Kinet. Catal. 2010. Vol. 51(3). P. 364–369. (<https://doi.org/10.1134/S0023158410030067>).
9. *Dutka V.S., Midyna G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Influence of Solvents on the Rate of Thermal Decomposition of Peroxydecanoic Acid. Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88(2). P. 188–194. (<https://doi.org/10.1134/S1070363218020020>).
10. *Dutka V.S., Zagorskaya V.V., Dutka Yu.V., Savitskaya O.I.* Thermal Decomposition of Aliphatic Peroxy Acids. Kinet. Catal. 2011. Vol. 52(3). P. 347–351. (<https://doi.org/10.1134/S0023159411020054>).
11. *Dutka V.S., Matsyuk N.V., Dutka Yu.V.* Influence of a Reaction Medium on the Oxidation of Aromatic Nitrogen-containing Compounds by Peroxyacids. Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. - Vol. 85(1). P. 45–50. (<https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>).
12. *Dutka V., Midyana G., Pal'chikova O., Dutka Yu., Nagornyyak I.* Influence of organic solvents on rate of oxidation of the quinoline by peroxydecanoic acid. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2019. Vol. LVI. P. 89 – 100. (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56.089>).
13. *Dutka V., Kovalskiy Ya., Aksimentyeva O., Tkachuk N., Oshapovska N., Halechko H.* Molecular modeling of acridine oxidation by peroxyacids. Chem. Chem. Technol. 2019. Vol. 13(3). P. 334–340. (<https://doi.org/10.23939/chcht13.03.334>).
14. *Dutka V., Matsyuk N., Zastavska G., Matsyuk M.* Effect of solvent on the oxidation of acridine by peroxydecanoic acid. Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2015. Vol. 56. P. 313–318.
15. *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 -carene with peroxydecanoic acid. Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84(2). P. 298–303. (<https://doi.org/10.1134/S107036321402025X>).
16. *Klaig J., Kizja G., Rzepa H.S.* Epoxidation of Alkenes by Peracids: From Textbook Mechanisms to a Quantum Mechanically Derived Curly-Arrow Depiction. ChemistryOpen. 2019. Vol. 8(10). P. 1244–1250. (<https://doi.org/10.1002/open.201900099>).
17. *Okovytyy S.I., Zhurakovskiy O.A.* Stereochemistry of the epoxidation of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene and its 7-syn-substituted derivatives. A DFT study. Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem. 2014. Vol. 22(1). P. 52–58. (<https://doi.org/10.15421/081409>).
18. *Okovytyy S., Gorb L., Leszczynski J.* A reinvestigation of the mechanism of epoxidation of alkenes by peroxy acids. A CASSCF and UQCISD study. Tetrahedron Lett. 2002. Vol. 43(23). P. 4213–4219. ([https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)00747-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00747-5)).
19. *Blazheyevskiy M.* Application of derivatization by means of peroxy acid oxidation and perhydrolysis reaction in pharmaceutical analysis. Ivan Franko National Univ. Lviv. 2017 – 106 p.

20. *Blazheyevski M.* Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of the 2- and 10-disubstituted phenothiazines using peroxy acid oxidation. *Curr. Top. Anal. Chem.* 2019. Vol. 11. P. 67–80.
21. *Blazheyevskij M. Ye., Riabko D. N.* Application of peroxy acid as disinfectants and sterilization agent. LAP Lambert Academic Publishing 2014. 129 p.
22. *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(15). P. 4037–4041. (<https://doi.org/10.1021/ja01620a023>).
23. *Antonovskii V.L., Buzulanova M.M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow: Khimiya. 1978. 308 p. (in Russian).
24. Weinberger A, Proskauer E.S., Riddick J.A. and Toops E.E. *J. Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications*, New York: Intersci. 1955.- 2nd ed. 520 p.
25. *Gordon F.J., Ford R.F.* The chemist's Companion, New York: Wiley 1972. 541 p.
26. *Koppel I.A., Palm V.A.* The influence of solvent on organic reactivity. *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Springer, Boston, MA, 1972. P. 203–280. (https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8660-9_5).
27. *Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov E.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solution Utrecht-Boston: VSP. 2003. 319 p. (<https://doi.org/10.1201/b12185>).
28. *Makitra R.G., Pirig Ja.N., Kivelyuk R.* Available from VINITI. M., 1986. N 628–B86 (in Russian).
29. *Dutka V.S., Midyna G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Solvent Effects on the Rate Thermolysis of Lauroyl Peroxide. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85(12). P. 2703–2709. (<https://doi.org/10.1134/S1070363215120063>).
30. *Dutka V.S., Midyna G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Solvents Effekt on the Rate of Thermal Decomposition of Diacyl Diperoxides. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88(4). P. 632–640. (<https://doi.org/10.1134/S1070363218040047>).

SUMMARY

Volodymyr DUTKA¹, Galyna MIDYANA², Yuriy DUTKA², Olena PAL'CHIKOVA²

OXIDATION OF NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS BY PEROXY ACIDS IN VARIOUS ORGANIC SOLVENTS

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

²*Department of the Physical Chemistry of Fossil Fuels,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

The rate of oxidation reaction of pyridine, acridine, quinoline, 8-oxyquinoline by peroxy acids in benzene and acetone was studied. The rate of oxidation pyridine by peroxydecanoic acid in 12 organic solvents was studied. It has been found the effective rate constants (k) and the activation energy (E_a) of studied process. Between the parameters of the transition state ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is some linear relationship, indicating on the presence of the counteraction effect in our series of experiments. The rate of oxidation and activation energy inflation of solvation peroxy acid and pyridine was calculated. 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 313 K has the form

$$k = -418.6833 - (580.4603 \pm 82.7014)f(n) - (453.2688 \pm 47.6337)f(\epsilon) -$$

$$-(0.4139 \pm 0.0289)B + (14.9936 \pm 1.5711)E_T + (0.2934 \pm 0.0326)\delta^2 + \\ + (1.3132 \pm 0.1877)V_M$$

$N = 10$; $R = 0.9908$; $S = 2.2035$; $F = 3.3849$.

Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar.

The correlation equation for effective energies (E_a) of activation and the basic physicochemical parameters of solvents has the form:

$$E_{ak} = 89.3888 + (252.1450 \pm 21.9776)f(n) + (110.0989 \pm 19.2279)f(\epsilon) + \\ + (0.1011 \pm 0.0090)\delta^2 + (0.2540 \pm 0.0206)V_M$$

$N = 10$; $R = 0.9862$; $S = 1.7897$; $F = 3.3801$.

The molar volume, Hildebrand's function, $f(n)$ and $f(\epsilon)$ of solvent have effect on the energy of activation process. The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the oxidation process and the physic-chemical parameters of solvents.

Keywords: acrydine, oxidation reaction, peroxy acids, activation energy, correlation equation.

Стаття надійшла: 07.07.2021.
Після доопрацювання: 22.07.2021.
Прийнята до друку: 30.09.2021.