

УДК 547.832.54-39.547.832

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

В. Дутка¹, Г. Мідяна², О. Пальчикова², Ю. Дутка², Г. Галечко¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна.
e.mail: vdutka@ukr.net

Вивчено швидкість окиснення хіноліну (ХН) пероксидекановою кислотою (ПДК) у 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 у серії наших дослідів. Знайдено кореляційні рівняння, які зв'язують константи швидкості окиснення хіноліну з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

Ключові слова: хінолін, окиснення, пероксикули, енергія активації, кореляційні рівняння.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.449>

1. Вступ

Процеси окиснення ароматичних азотовмісних гетероциклічних сполук широко застосовують для різноманітних цілей. Реакцію окиснення хіноліну (ХН) та його похідних перекисом водню часто застосовують для повної деградації нітрогеновмісних сполук, оскільки ці речовини є одними із небезпечних забруднювачів навколишнього середовища [1, 2]. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикулими проходить м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів [3]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками вивчали [4, 5], однак вплив реакційного середовища на такі процеси маловивчений. Можна очікувати, що розчинник, який використовують у реакції, впливатиме на швидкість і на вихід продуктів. У працях [6, 7] зазначено, що спектральні характеристики похідних хіноліну суттєво залежать від природи розчинника в якому проводили дослідження, що очевидно пов'язано зі зміною реакційної здатності ароматичного аміну.

Мета нашої праці – вивчення швидкості окиснення хіноліну у різних органічних розчинниках пероксидекановою кислотою та пошук кореляційних рівнянь, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників з спостережуваними константами окиснення та енергетичними параметрами реакції. Результати такого дослідження можуть бути корисними під час вибору реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю хіноліну.

2. Матеріали та методика експерименту

У роботі використовували пероксидеканову кислоту (ПДК), яку одержували реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [8]. Після синтезу отриманий препарат декілька разів очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [9]. 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 [10, 11] і фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення хіноліну, 8-оксихіноліну, піридину та акридину проводили у скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру підтримували з точністю $\pm 0,05\text{K}$, усі досліди проводили в атмосфері аргону та інтервалі температур 303–323 К. Розчин хіноліну певної концентрації у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і витримували у заданій температурі. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПДК і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу та аналізували їх на вміст пероксикислоти, яка не прореагувала, йодометрично [9]. 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 [12], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників, такими як: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E_T), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії (δ), молярний об'єм (V_m) зі швидкістю реакції окиснення.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма, взяли з праць Макітри Р Г. [13, 14]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю термічного розкладу ПК 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_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;

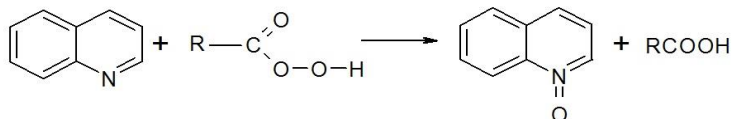
V_M – молярний об'єм розчинника, відображає можливий вплив структурних факторів. Параметри E і B ураховують специфічну сольватацію, тоді як Y і P – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником;

k – константа швидкості реакції в розчиннику;

a_0 – константа швидкості реакції в газовій фазі (приймаємо, 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.

3. 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 [4]. На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН–ПДК, яка, розпадаючись на другій стадії, дає продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення перебігає дуже швидко і характеризується константою рівноваги, а друга, яка визначає загальну швидкість реакції, – “істинною” константою швидкості. Як на першу, так і на другу стадії впливатиме розчинник, у якому проходить 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 наведено кінетичні криві реакції окиснення хіноліну ПДК в досліджуваних розчинниках.

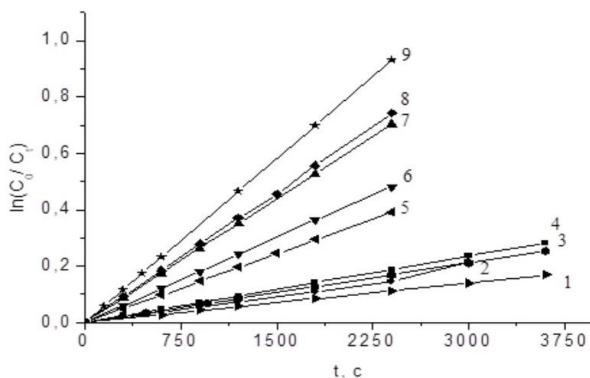


Рис. 1. Кінетичні криві реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою в різних розчинниках при 313 К. Розчинник: 1 – бутилацетат; 2 – оцтова кислота; 3 – пропанол-2; 4 – ацетон; 5 – тетрахлорметан; 6 – хлорбензен; 7 – хлороформ; 8 – нітробензен; 9 – бензен
Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acids at 313 K. Solvents: 1 – butylacetate; 2 – acetic acid; 3 – propanol-2; 4 – acetone; 5 – tetrachlormetane; 6 – chlorbenzene; 7 – chlorophorm; 8 – nitrobenzene; 9 – benzene

За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_T)$ від t знаходили ефективні константи швидкості окиснення (k). Збільшення температури приводить до збільшення швидкості реакцій. За температурною залежністю величин k розраховано ефективні енергії активації процесу ($E_{ак}$). Числові значення констант швидкості окиснення та $E_{ак}$ наведено у табл. 1. Значення $E_{ак}$ і перебувають у межах 28,3–63,0 кДж/моль. За отриманими експериментальними результатами розраховано параметри перехідного стану досліджуваної реакції (табл. 2).

Таблиця 1

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

Table 1

Apparent rate constants of the oxidation of quinoline by peroxydecanoic acid

№ з/п	Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					* $E_{ак}$, кДж/моль
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
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.	Тетрахлормет.	10,2	14,8	16,3	28,2	39,7	53,9

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

Таблиця 2

Активаци́йні параметри процесу окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою у вивчених розчинниках

Table 2

Energies of activation and transition state for the oxidation quinoline by peroxidecanoic acid

№ з/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	216,4	111,6
2.	Бензен	42,0	39,3	210,9	107,4
3.	Оцтова кислота	29,6	26,9	232,3	101,9
4.	Пропанол - 2	63,0	60,4	126,2	101,1
5.	Хлорбензол	28,3	25,6	224,8	98,2
6.	Хлороформ	87,2	84,5	31,6	94,7
7.	Бутилацетат	43,5	41,0	190,9	102,5
8.	Нітробензол	32,8	30,1	208,1	97,3
9.	Тетрахлорметан	53,9	51,3	143,7	97,7

Між величинами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійний взаємозв'язок, тобто у багатьох наших дослідах простежується компенсаційний ефект [15]. Пропонована праця є продовженням дослідження [15]. За подібним механізмом перебігає реакція епоксидування монотерпенових вуглеводнів ПДК у різних органічних розчинниках [16].

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення хіноліну при 303 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R=0,9899$:

$$\lg k = 0,2103 + (11,2719 \pm 1,7750) f(n) + (1,2126 \pm 0,3906) f(\epsilon) + (0,0002 \pm 0,0008) B - (0,0209 \pm 0,0079) E_T - (0,0019 \pm 0,0007) \delta^2 - (0,0130 \pm 0,0018) V_M \quad (2)$$

$N = 9; R = 0,9899; S = 0,0591; F = 119,4348,$

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

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: 0,8652; -0,3398; -0,8429; -0,5644; -0,2201; 0,0418.

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

$$\lg k = -0,6398 + (11,6711 \pm 0,9941) f(n) - (0,0016 \pm 0,0004) \delta^2 - (0,0102 \pm 0,0019) V_M \quad (3)$$

$N = 9; R = 0,9737; S = \pm 0,0950; F = 30,3963.$

Рівняння (3) засвідчує, що збільшення поляризованості реакційного середовища сприяє росту k , тоді як зростання структурних факторів δ^2 та V_M гальмує швидкість окиснення.

Кореляційне рівняння реакції окиснення хіноліну ПДК при 308 К характеризується множинним коефіцієнтом кореляції 0,9843 і має вигляд:

$$\lg k = 0,8484 + (7,2572 \pm 1,8280) f(n) + (0,4635 \pm 0,4023) f(\epsilon) - (0,0002 \pm 0,0008) B - (0,0300 \pm 0,0081) E_T + (0,0000 \pm 0,0007) \delta^2 - (0,0078 \pm 0,0019) V_M \quad (4)$$

$N = 9; R = 0,9843; S = \pm 0,0608; F = 10,3968.$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: 0,8999; -0,3835; -0,8260; -0,6433; -0,1909; 0,1385.

Виключивши параметри, які не впливають на швидкість процесу, а саме: B , δ^2 та $f(\epsilon)$, рівняння регресії матиме такий вигляд:

$$\lg k = 0,6053 + (7,7561 \pm 0,7836) f(n) - (0,0239 \pm 0,0053) E_T - (0,0074 \pm 0,0014) V_M \quad (5)$$

$N = 9; R = 0,9814; S = \pm 0,0663; F = 43,48.$

Отже, на величини k впливають поляризація, мольний об'єм та електрофільність середовища.

Для результатів реакції окиснення хіноліну ПДК при 318 К отримали рівняння з низьким коефіцієнтом множинної кореляції $R = 0,9469$. Аналіз отриманої залежності показав, що найбільше відхилення від кореляційної залежності дають результати, отримані в розчині бензену. Неврахування результатів, отриманих у цьому розчиннику, привело до зростання R до 1,0 та рівняння:

$$\lg k = 3,3035 - (12,6966 \pm 0,1513) f(n) + (3,6824 \pm 0,0319) f(\epsilon) - (0,0105 \pm 0,0001) B - (0,0367 \pm 0,0004) E_T + (0,0046 \pm 0,0000) \delta^2 + (0,0059 \pm 0,0001) V_M \quad (6)$$

$N = 8; R = 1,000; S = \pm 0,0032; F = 41 488.$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: 0,7784; -0,2184; -0,8360; -0,5284; -0,1248; 0,0700.

На окиснення хіноліну при 318 К не впливають параметри розчинників $f(n)$, V_M . Виключення цих факторів з розгляду приводить до деякого зниження R (до 0,9581) та отримано рівняння:

$$\lg k = 1,1126 + (1,6770 \pm 0,8751) f(\epsilon) - (0,0049 \pm 0,0007) B - (0,0186 \pm 0,0118) E_T + (0,0018 \pm 0,0009) \delta^2$$

$$N = 8; R = 0,9581; S = \pm 0,1163; F = 30,02.$$

Отже, специфічна та неспецифічна сольватація та структурні фактори впливають на швидкість окиснення хіноліну при 318 К. Причому збільшення полярності сприятиме збільшенню швидкості окиснення, а основність (B) та електрофільність (E_T) у зростанні гальмують процес.

Підвищення температури до 323 К привело до одержання шестипараметрового кореляційного рівняння, однак множинний коефіцієнт кореляції виявився дуже низьким $R=0,9343$. Як і у випадку результатів при 318 К, найбільше відхилення простежуються для бензену. Неврахування величин k для цього розчинника приводить до значного росту R (0,9987) та кореляційного рівняння реакції окиснення хіноліну ПДК при 323 К :

$$\lg k = 4,9451 - (19,0323 \pm 1,0557) f(n) + (4,7160 \pm 0,2229) f(\epsilon) - (0,0131 \pm 0,0005) B - (0,0502 \pm 0,0029) E_T + (0,0058 \pm 0,0003) \delta^2 + (0,0073 \pm 0,0010) V_M$$

$$N = 8; R = 0,9987; S = \pm 0,022; F = 899,42.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: 0,6679; -0,2485; -0,8107; -0,5255; -0,1665; 0,0027.

Аналіз залежності (8) показує, що такий параметр, як мольний об'єм розчинників, не впливає на швидкість окиснення хіноліну.

Виключивши параметр (V_M), отримуємо кореляційне рівняння:

$$\lg k = 4,7257 - (12,4533 \pm 1,7681) f(n) + (3,9841 \pm 0,6028) f(\epsilon) - (0,0099 \pm 0,0008) B - (0,0556 \pm 0,0086) E_T + (0,0041 \pm 0,0006) \delta^2$$

$$N = 8; R = 0,9885; S = \pm 0,0663; F = 99,71$$

Кореляційний аналіз реакції окиснення ХН при 323 К свідчить про те, що з ростом температури зростає і кількість параметрів, які впливають на процес.

Пошук кореляційних залежностей для енергій активації реакції окиснення хіноліну ПДК привів до рівняння з низьким коефіцієнтом кореляції $R = 0,8809$, причому найбільше відхилення від залежності дають результати отримані в бензені. Виключення результатів дослідження у цьому розчиннику, привела до суттєвого росту R до 0,9982 та рівняння:

$$\lg E_{ак} = 4,8998 - (18,7772 \pm 0,4915) f(n) + (1,8883 \pm 0,1038) f(\epsilon) - (0,0077 \pm 0,0002) B - (0,0304 \pm 0,0014) E_T + (0,0050 \pm 0,0001) \delta^2 + (0,0108 \pm 0,0005) V_M$$

$$N = 8; R = 0,9982; S = \pm 0,0103; F = 1513,94.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: -0,2772; -0,2147; -0,0381; -0,1868; -0,0684; -0,1010.

Аналізуючи рівняння (10), можна зробити висновок про вплив усіх параметрів реакційного середовища на величину енергії активації процесу окиснення.

Оскільки числові значення ΔS^\ddagger – від'ємні (табл. 2), то в розрахунках знак цієї величини не враховували. Пошук кореляційного рівняння для величин ΔS^\ddagger перехідного стану для реакції окиснення хіноліну ПДК привів до рівняння з низьким коефіцієнтом кореляції ($R = 0,8321$). Після виключення даних для хлороформу отримуємо таке рівняння з високим значенням R (1,00):

$$\begin{aligned} \lg \Delta S^\# = & 1,1129 + (6,4362 \pm 0,0037)f(n) + (0,4290 \pm 0,0007) f(\varepsilon) + \\ & + (0,0022 \pm 0,0000)V + (0,0157 \pm 0,0000) E_T - (0,0029 \pm 0,0000) \delta^2 - \\ & - (0,0046 \pm 0,0000) V_M \end{aligned} \quad (11)$$

N = 8; R = 1,00; S = $\pm 0,0001$.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: 0,1956; 0,0965; -0,2023; 0,0387; -0,2815; -0,0531.

Аналіз отриманого рівняння засвідчує, що полярність середовища не впливає на числове значення $\Delta S^\#$. Виключивши параметр $f(\varepsilon)$, рівняння регресії матиме такий вигляд:

$$\begin{aligned} \lg \Delta S^\# = & 0,8402 + (7,3402 \pm 0,7506) f(n) + (0,0027 \pm 0,0004) V + \\ & + (0,0190 \pm 0,0026) E_T - (0,0029 \pm 0,0003) \delta^2 - (0,0045 \pm 0,0007) V_M \end{aligned} \quad (12)$$

N = 8; R = 0,9761; S = $\pm 0,0211$.

Отже, на величину $\Delta S^\#$ впливає специфічна ($f(n)$) і неспецифічна сольватація (V , E_T) та структурні фактори (V_M , δ^2).

Пошук кореляційного рівняння для величин $\Delta G^\#$ перехідного стану реакції окиснення хіноліну ПДК привів до виразу:

$$\begin{aligned} \lg \Delta G^\# = & 2,0326 + (0,9776 \pm 0,0832) f(n) - (0,0156 \pm 0,0183) f(\varepsilon) + \\ & + (0,0007 \pm 0,0000) V - (0,0019 \pm 0,0004) E_T - (0,0004 \pm 0,0000) \delta^2 - \\ & - (0,0013 \pm 0,0001) V_M \end{aligned} \quad (13)$$

N=9; R=0,9924; S= $\pm 0,0028$; F= 2933,79.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: -0,4646; 0,0584; 0,5515; 0,1094; -0,0222; -0,2011.

Аналіз залежності (13) свідчить про те, що параметри реакційного середовища $f(\varepsilon)$ і E_T не впливають на величини $\Delta G^\#$ і, виключивши їх з розрахунків, отримуємо чотирипараметрове кореляційне рівняння:

$$\begin{aligned} \lg \Delta G^\# = & 1,9450 + (1,1180 \pm 0,1818) f(n) + (0,0007 \pm 0,0001) V - \\ & - (0,0005 \pm 0,0001) \delta^2 - (0,0012 \pm 0,0002) V_M \end{aligned} \quad (14)$$

N=9; R=0,9583; S= $\pm 0,0064$; F= 544,67

Таким чином, на величину перехідного стану $\Delta G^\#$ впливають поляризованість, основність, параметр δ^2 та мольний об'єм розчинників.

4. Висновки

Швидкість окиснення хіноліну в різних органічних розчинниках свідчить про сольватацію обох реагентів. Кореляційний аналіз реакції окиснення хіноліну ПДК дає можливість зробити висновок про вплив багатьох факторів на швидкість процесу. Знайдені кореляційні рівняння дають змогу прогнозувати швидкість та енергетичні параметри процесу.

1. Miller V. C, Valentine R. G. Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the presence of Aquiter Matherial // Water Reserch. 1995. Vol 29, No. 10. P. 2353–2359.
2. Thomsen A. Degradation of quinoline by wet oxidation – kinetic aspects and reaction mechanisms // Water Reserch. 1998. Vol. 32, No. 1. P. 136–148.

3. *Prilezhaeva E. N.* Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974 (in Russian).
4. *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, No. 1. P. 45–50.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>
5. *Antonovskii V. L.* Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya, 1972 (in Russian).
6. *Naik L. R., Math N. N.* Photo Physical Properties of 8-Hydroxy Quinolin // *Indian Journal of Pure and Applied Physics.* 2005. Vol. 43, No. 10. P. 793 – 749.
7. *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, No. 8. P. 248–255.
8. *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, No. 15. P. 4037–4041.
9. *Antonovskii V. L., Buzulanova M. M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow. Khimiya, 1978. (in Russian).
10. *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).
11. *Gordon F. J., Ford R. F.* The chemist's Companion. New York: Wiley, 1972. 541 p. (in Russian).
12. *Koppel I. A., Palm V. A.* Advances in Linear Free Energy Relationships. London: Plenum, 1972.
13. *Makitra R. G., Turovski A. A., Zaikov E. E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solution – Utrecht – Boston : VSP. 2003.
14. *Makitra R. G., Pirig Ja. N., Krivelyuk R.* Available from VINITI. – Moscow 1986. No. 628–B86 (in Russian).
15. *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).
16. *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 peroxydecanoic acid // *Russian Journal of General Chemistry.* 2014. Vol. 84, No. 2. P. 298–303.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S107036321402025>

INFLUENCE OF THE ORGANIC SOLVENTS ON RATE OF OXIDATION OF THE QUINOLINE BY PEROXYDECANIC ACID

V. Dutka^{1*}, G. Midyana², O. Pal'chikova², Yu. Dutka², G. Galechko¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the NAS of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine;
e.mail: vdutka@ukr.net*

The rate oxidation reaction of quinoline with peroxydecanoic acid in various organic solvents was studied. At 323 K, with the highest oxidation rate of quinoline, occurs in benzene, while in butyl acetate the rate of the process is 10 times smaller. It has been found effective rate constants (k) and activation energy (E_{ak}) studied process. Numerical values of E_{ak} lie within the limits of 28.3–87.2 kJ/mol and are close to the data given in the literature for such reactions. Between the parameters of the transition state ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is a linear relationship, indication the presence of compensation 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:

$$\lg k = 1.1126 + (1.6770 \pm 0.8751) f(\epsilon) - (0.0049 \pm 0.0007) B - (0.0186 \pm 0.0118) E_T - (0.0018 \pm 0.0009) \delta^2$$

N = 8; R = 0.9581; S = ±0.0515; F = 159.17.

The polarizability, basicity, electrophilicity and Hilderbrand's function of solvent have effect of oxidation 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. For the numerical values of the values of E_{ak} , we obtain the correlation equation:

$$\lg E_{ak} = 4.8998 - (18.7772 \pm 0.4915) f(n) + (1.8883 \pm 0.1038) f(\epsilon) - (0.0077 \pm 0.0002) B - (0.0304 \pm 0.0014) E_T + (0.0050 \pm 0.0001) \delta^2 + (0.0108 \pm 0.0005) V_M$$

N = 8; R = 0.9982; S = ±0.0103; F = 1513.94.

This value is influenced by all six parameters of the reaction medium.

The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the oxidation process and the physic-chemical parameters of solvents. The obtained correlation equations can be used to predict kinetic and activation parameters for environments for which there is no experimental data.

Keywords: peroxyacids, oxidation reaction, rate constant, quinoline, activation energy.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2018

Прийнята до друку 23.01.2019