

УДК 543.878:541.127:542.943+541.12.038.2

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ СУЛЬФОКСИДІВ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

В. С. Дутка^{1*}, Г. Г. Мідяна², Ю. В. Дутка², О. Я. Пальчикова³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, 79001 Львів, Україна;

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

³Інститут геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net

Вивчено реакцію взаємодії сульфоксидів з пероксикислотами (ПК) у різних органічних середовищах. Реакційне середовище суттєво впливає на швидкість окиснення. Визначені активаційні параметри процесу окиснення свідчать про наявність компенсаційного ефекту у досліджуваній реакції. Отримано кореляційні рівняння, які зв'язують основні фізико-хімічні параметри розчинників з ефективними константами швидкості окиснення диметилсульфоксиду ПК.

Ключові слова: сульфоксиди, пероксикислоти, константи швидкості окиснення, вплив розчинників, енергія активації, кореляційні рівняння.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.478>

1. Вступ

Окиснення сульфідів до сульфоксидів пероксидними сполуками часто використовують в органічному синтезі [1, 2]. Сульфоксиди своєю чергою можуть окиснюватись до сульфонів. Ефективними окиснювачами органічних сульфідів, азотовмісних ароматичних сполук, етиленових похідних є пероксикислоти, які мають чимало переваг перед традиційними окисниками [3–5]. При окисненні сульфоксидів пероксикислотами (ПК) з великими виходами утворюються сульфони. Розчинник, який використовують для проведення реакції, впливає як на швидкість реакції, так і на вихід продуктів. У процесі окиснення сульфоксидів можна застосовувати різні окисники, наприклад, пероксид бензоїлу чи пероксид водню [6–8].

Особливості окиснення сульфоксидів пероксидними сполуками розглянуто у працях [9–11], де доведено, що такі процеси є типовими електрофільними реакціями. Роль реакційного середовища у таких процесах маловивчена, а інформація про вплив розчинника в процесах окиснення дасть можливість ефективно керувати реакцією.

2. Матеріали та методика експерименту

Пероксикислоти синтезували з відповідної карбонової кислоти і пероксиду водню (60 %) у середовищі концентрованої сульфатної кислоти за методикою [12]. Після синтезу отримані препарати декілька разів перекристалізували. У дослідах з окиснення сульфоксидів використовували зразки ПК з вмістом основної речовини не нижче 99,0 %. Основною домішкою у зразках ПК була відповідна карбонова кислота. В роботі використовували пероксидеканову (ПДК), пероксидодеканову (ПДДК), пероксипентанову (ППК) та пероксинанову (ПНК) кислоти. Ароматичну пероксибензойну кислоту (ПБК) отримували з пероксиду бензоїлу за методикою [11]. Всі органічні розчинники, які використовували в роботі, очищували згідно з методиками [13–14] та фракціонували в атмосфері аргону, відбираючи фракції, фізико-хімічні параметри яких відповідали літературним даним. Диметилсульфоксид (ДМСО) очищували перекристалізацією в атмосфері аргону. Дибутилсульфоксид (ДБСО) та дифенілсульфоксид (ДФСО) фракціонували в атмосфері аргону. Дослідження окиснення сульфоксидів проводили у скляному реакторі в атмосфері аргону в інтервалі температур 298–318 К. Реактор з розчином ПК певної концентрації поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю до $\pm 0,05$ К. У термостат швидко додавали розчин сульфоксиду і відбирали проби, відмічаючи початок процесу. Через певні проміжки часу відбирали проби, аналізуючи їх на вміст ПК, яка не прореагувала, йодометрично за методикою [15].

Попередні дослідження показали, що кінетичний порядок реакції за кожним компонентом дорівнює одиниці, а загальний порядок процесу окиснення – другий. Похибка у визначенні констант швидкості окиснення не перевищувала 3 % відн.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції окиснення ДМСО застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [16], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників, такі 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 Р. Г. Макітри [17, 18]. 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 у 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 у розчиннику;

a_0 – константа швидкості реакції в газовій фазі (прийнято, 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 розраховують за лінійною регресією.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження швидкості окиснення в етилацетаті зазначених сульфоксидів різними пероксикислотами в інтервалі температур 298–318 К наведено в табл. 1. Отримані результати свідчать про те, що природа сульфоксиду та пероксикислоти практично не впливає на швидкість та енергію активації досліджуваної реакції. Реакцію окиснення сульфоксидів пероксикислотами в різних органічних розчинниках досліджували на прикладі ДМСО та ПДК.

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості окиснення досліджуваних сульфоксидів пероксикислотами в етилацетаті

Table 1

Apparent rate constants of the oxidation of sulfoxides by peroxy acids in ethylacetate

Сульфоксид	Перокси-кислота	$k \cdot 10^3, \text{ л/моль с, } \Delta k = \pm 0,03k$			*Енергія активації, $E_{ак}, \text{ кДж/моль}$
		298 К	308 К	318 К	
ДМСО	ПДК	29,8	48,0	80,0	39,4
ДМСО	ПНК	29,2	46,6	78,4	39,5
ДМСО	ПБК	28,3	45,6	75,2	39,2
ДМСО	ПКК	29,5	47,5	72,2	36,0
ДБСО	ПДК	30,1	48,5	81,6	40,2
ДФСО	ПДК	28,0	45,1	76,0	40,1
ДФСО	ПБК	26,8	44,2	71,2	39,3
ДМСО	ПДДК	28,3	45,2	75,2	39,4

* Похибка у визначенні $E_{ак}$ становить $\pm 5,0$ кДж/моль.

Заміна етилацетату на інші розчинники приводить до зміни ефективних констант швидкості окиснення (табл. 2). З найменшою швидкістю окиснення ДМСО ПДК при 298 К перебігає в оцтовій кислоті, тоді як в бензені за цих же умов швидкість процесу в більш як десять разів вища.

Між величинами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійний взаємозв'язок, тобто у наших дослідах простежується компенсаційний ефект. За подібним механізмом перебігає реакція епоксидування монотерпенових вуглеводнів ПДК у різних органічних розчинниках [19]. Під час пошуку кореляційних залежностей порядок величин k до уваги не брали.

Таблиця 2

Ефективні константи швидкості окиснення ДМСО пероксидекановою кислотою
у досліджуваних розчинниках за різних температур

Table 2

Apparent rate constants of the oxidation of dimethylsulfoxide by peroxydecanoic acid

Розчинник	$k \cdot 10^3$, л/моль·с ($\Delta k = \pm 0,03 k$)				
	298 К	303 К	308 К	313 К	318 К
Оцтова кислота	5,24	7,08	9,70	13,5	16,3
Пропанол–2	8,46	12,5	17,4	23,0	36,8
ДМФА	18,9	24,4	33,0	43,8	54,6
Ацетон	27,2	35,6	45,2	56,0	66,6
Хлороформ	27,8	37,2	51,6	68,6	97,8
Етилацетат	29,8	37,6	48,0	64,0	80,0
Дихлоретан	33,8	45,0	62,8	–	107
Нітробензен	35,2	48,4	69,4	98,4	133
Тетрахлорметан	38,4	52,0	68,0	98,4	130
Хлорбензен	40,4	57,8	78,8	109	152
Діоксан	46,8	53,2	71,8	94,6	121
Бензен	55,2	68,0	87,6	106	145

Таблиця 3

Активаційні параметри реакції окиснення диметилсульфоксиду
ПДК у досліджуваних розчинниках

Table 3

Energies of activation and transition state for the oxidation dimethylsulfoxide by peroxydecanoic acid

Розчинник	Енергія активації, $E_{ак}$, кДж/моль; $\Delta E = \pm 5,0$	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
Оцтова кислота	44,9	42,4	146	85,8
Пропанол–2	53,9	51,4	112	84,6
ДМФА	43,2	40,7	141	82,7
Ацетон	36,1	33,6	162	81,8
Хлороформ	48,0	45,5	121	81,7
Етилацетат	39,4	36,9	150	81,5
Дихлоретан	46,7	44,2	124	81,2
Нітробензен	52,2	49,7	105	81,1
Тетрахлорметан	44,7	42,2	130	80,9
Хлорбензен	52,3	49,8	104	80,8
Діоксан	42,7	40,2	135	80,4
Бензен	37,7	35,2	150	80,0

Примітка: величини ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger розраховано для 308 К.

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення ДМСО при 298 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9608$:

$$k = 54,8664 + (399,4283 \pm 99,5244) f(n) + (20,5073 \pm 23,5428) f(\epsilon) + (0,1064 \pm 0,0350) V - (1,6982 \pm 0,5030) E_T - (0,1197 \pm 0,0420) \delta^2 - (0,3698 \pm 0,1995) V_M \quad (2)$$

$N = 12; R = 0,9608; S = 4,0475; F = 0,8915,$

де N – кількість розчинників; S – критерій Стюдента; F – критерій Фішера. Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, однакові: 0,6201; –0,6428; –0,4454; –0,8928; –0,5626; 0,6701.

Параметр $f(\varepsilon)$ реакційного середовища не впливає на досліджуваний процес, тому ігнорування цим параметром привело до рівняння регресії, яке має вигляд:

$$k = 45,6704 + (372,4283 \pm 97,6417)f(n) + (0,0978 \pm 0,0347)B - \\ - (1,4261 \pm 0,5212)E_T - (0,1058 \pm 0,0402)\delta^2 - (0,2646 \pm 0,1701)V_M \quad (3) \\ N = 12; R = 0,9608; S = 4,0475; F = 0,8915.$$

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення ДМСО, отриманих при 303 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9696$:

$$k = 60,1054 + (465,5246 \pm 109,3654)f(n) + (39,9248 \pm 25,8787)f(\varepsilon) + (0,0986 \pm 0,0385)B - \\ - (2,0890 \pm 0,6517)E_T - (0,1323 \pm 0,0462)\delta^2 - (0,3451 \pm 0,2192)V_M \quad (4) \\ N = 12; R = 0,9608; S = 4,0475; F = 0,8915.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, однакові: 0,7001; –0,5800; –0,5411; –0,8987; –0,5740; 0,6736.

Параметри $f(\varepsilon)$ та V_M реакційного середовища не впливають на швидкість досліджуваного процесу, а тому ігнорування цими параметрами привело до чотирипараметрового рівняння регресії, яке має вигляд:

$$k = 29,3624 + (381,0797 \pm 109,9451)f(n) + (0,0788 \pm 0,0416)B - \\ - (1,3578 \pm 0,5671)E_T - (0,1050 \pm 0,0484)\delta^2 \quad (5) \\ N = 12; R = 0,9608; S = 5,0366; F = 0,7162.$$

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення ДМСО, отриманих при 308 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9698$:

$$k = 56,1541 + (664,4703 \pm 144,9717)f(n) + (57,6383 \pm 34,2887)f(\varepsilon) + (0,1285 \pm 0,0510)B - \\ - (2,5671 \pm 0,8637)E_T - (0,1740 \pm 0,0612)\delta^2 - (0,4389 \pm 0,2906)V_M \quad (6) \\ N = 12; R = 0,9698; S = 5,8950; F = 0,6958.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, однакові: 0,7460; –0,5410; –0,5590; –0,8760; –0,5423; 0,7501.

Параметри $f(\varepsilon)$ та V_M реакційного середовища не впливають на швидкість досліджуваного процесу, тому ігнорування цим параметром привело до чотирипараметрового рівняння регресії, яке має вигляд:

$$k = 16,7289 + (554,5920 \pm 146,6529)f(n) + (0,1011 \pm 0,0555)B - \\ - (1,5892 \pm 0,7564)E_T - (0,1348 \pm 0,0646)\delta^2 \quad (7) \\ N = 12; R = 0,9606; S = 6,7182; F = 0,5357.$$

Отримані результати свідчать про те, що на процес окиснення ДМСО при 298, 303 та 308 К не впливають полярність ($f(\varepsilon)$) та молекулярний об'єм (V_M).

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення ДМСО, одержаних при 313 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9857$:

$$k = 24,2400 + (814,8135 \pm 133,3169)f(n) + (50,4131 \pm 31,5365)f(\varepsilon) + (0,1479 \pm 0,0469)B - \\ - (2,6453 \pm 0,7944)E_T - (0,2038 \pm 0,0563)\delta^2 - (0,1346 \pm 0,2672)V_M \quad (8) \\ N = 12; R = 0,9857; S = 5,4218; F = 1,0943.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, однакові: 0,7855; -0,5322; -0,5777; -0,8836; -0,5328; 0,8125.

Аналіз отриманої залежності свідчить про те, що виключення параметрів $f(\varepsilon)$ та V_m реакційного середовища зменшує множинний коефіцієнт кореляції до $R=0,9820$. Параметри розчинників B та δ^2 також чинять невеликий вплив на досліджуваний процес, тому ігнорування цими параметрами привело до зниження множинного коефіцієнта кореляції R до 0,9679 двопараметрового рівняння регресії, яке має вигляд:

$$k = 105,5243 + (449,2757 \pm 86,1378)f(n) - (3,7569 \pm 0,5031)E_T \quad (9)$$

$$N = 12; R = 0,9679; S = 8,0810; F = 0,4926.$$

На швидкість окиснення ДМСО пероксикислотою при 313 К впливає лише специфічна та неспецифічна сольватація.

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують константи швидкості окиснення ДМСО при 318 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9800$:

$$k = 17,1292 + (1027,5613 \pm 216,2400)f(n) + (45,5329 \pm 51,1522)f(\varepsilon) + (0,1208 \pm 0,0761)B - (3,2629 \pm 1,2885)E_T - (0,2047 \pm 0,0913)\delta^2 - (0,0605 \pm 0,4335)V_m \quad (10)$$

$$N = 12; R = 0,9800; S = 8,7942; F = 0,5715.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, однакові: 0,8237; -0,5135; -0,6280; -0,8552; -0,5178; 0,8091.

Параметр V_m реакційного середовища не впливає на швидкість досліджуваного процесу, тому ігнорування цим параметром привело до п'ятипараметрового рівняння, причому коефіцієнт множинної регресії не змінився. Наступне виключення параметра $f(\varepsilon)$, який практично не впливає на процес окиснення, привів до незначного зменшення $R = 0,9782$. Виключення з розгляду параметра B також незначно зменшило множинний коефіцієнт кореляції до 0,9744. Параметр розчинників δ^2 , виключений з розгляду, зменшує R до 0,9691. Отже, на процес окиснення, як і для даних, отриманих при 313 К, впливають лише два параметри – $f(n)$ та E_T . Кореляційне рівняння має вигляд:

$$k = 97,2415 + (712,2864 \pm 116,2349)f(n) - (4,6593 \pm 0,6789)E_T \quad (11)$$

$$N = 12; R = 0,9691; S = 10,9046; F = 0,3717.$$

Згідно з отриманим рівнянням, зростання полярності реакційного середовища веде до зростання швидкості окиснення, тоді як збільшення E_T призводить до гальмування процесу.

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують числові значення енергії активації ($E_{ак.}$) з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з дуже низьким множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,8541$. Розрахунки засвідчують, що найбільше відхилення вносять результати з вивчення швидкості окиснення ДМСО, отримані в хлороформі. Виключення з розгляду даних, отриманих в хлороформі, привів до зростання $R = 0,9956$, що відповідає відмінній кореляції. Причому отримано шестипараметрове кореляційне рівняння:

$$E_{ак.} = 202,1328 - (602,640 \pm 44,0645)f(n) - (55,0200 \pm 8,6642)f(\varepsilon) - (0,1146 \pm 0,0224)B - (2,5559 \pm 0,1536)E_T + (0,2726 \pm 0,0140)\delta^2 + (0,2988 \pm 0,0360)V_m \quad (12)$$

$$N = 11; R = 0,9956; S = 1,1282; F = 14,7462.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, однакові: -0,3987; -0,1079; 0,3729; -0,0617; 0,1897; -0,0254.

Аналіз отриманої залежності засвідчує, що параметр B (основність) реакційного середовища не впливає на досліджуваний процес, тому ігнорування цим параметром привело до зменшення множинного коефіцієнта кореляції R до 0,9790. Виключення з розгляду параметра V_M реакційного середовища привів до зменшення R до значення 0,9514, при цьому отримано рівняння регресії:

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

$$N = 11; R = 0,9514; S = 3,7139; F = 0,8743.$$

Отже, на величини енергії активації впливають специфічна, неспецифічна сольватації та структурні фактори.

Оскільки величини ΔS^\ddagger перехідного стану від'ємні, то знак під час розрахунку до уваги не брали. Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують величини ΔS^\ddagger перехідного стану з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з дуже низьким множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,8432$. Найбільше відхилення вносять константи швидкості окиснення ДМСО, отримані в діоксані та хлорбензені. Виключення з розгляду даних, отриманих у цих розчинниках, привів до зростання R (0,9900), що відповідає відмінній кореляції. Отже, отримано шестипараметрове кореляційне рівняння:

$$\Delta S^\ddagger = 217,9789 + (628,7638 \pm 7,2209)f(n) + (10,3125 \pm 16,5034)f(\varepsilon) + (0,4232 \pm 0,0303)B - (0,7838 \pm 0,4058)E_T - (0,3918 \pm 0,0314)\delta^2 - (1,2367 \pm 0,1316)V_M \quad (14)$$

$$N = 10; R = 0,9900; S = 2,6119; F = 2,7724.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, однакові: $-0,5113$; $-0,2161$; $0,2784$; $-0,0928$; $-0,2942$; $-0,3046$.

Аналіз отриманої залежності засвідчує, що параметр $f(\varepsilon)$ реакційного середовища не впливає на досліджуваний процес, тому ігнорування ним привело до зменшення множинного коефіцієнта кореляції $R = 0,9896$. Виключення з розгляду параметра δ^2 реакційного середовища привів до зменшення R до значення 0,9857, при цьому отримано рівняння регресії:

$$\Delta S^\ddagger = 174,0998 + (692,9562 \pm 81,1678)f(n) - (0,4477 \pm 0,0328)B - (0,4259 \pm 0,0284)\delta^2 - (1,0976 \pm 0,1242)V_M \quad (15)$$

$$N = 10; R = 0,9857; S = 3,1262; F = 1,8987.$$

Отже, параметр ΔS^\ddagger перехідного стану залежить лише від чотирьох параметрів, які відповідають за неспецифічну та специфічну сольватації та структурні фактори.

Пошук кореляційних залежностей, які пов'язують величини ΔG^\ddagger перехідного стану з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9761$, що відповідає добрій кореляції. Отже, отримано шестипараметрове кореляційне рівняння:

$$\Delta G^\ddagger = 72,8405 - (31,8600 \pm 9,1955)f(n) - (9,1160 \pm 2,1752)f(\varepsilon) - (0,0088 \pm 0,0032)B + (0,3456 \pm 0,0548)E_T + (0,0100 \pm 0,0039)\delta^2 + (0,0437 \pm 0,0184)V_M \quad (16)$$

$$N = 12; R = 0,9761; S = 0,3740; F = 12,2985.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють: $-0,5938$; $0,4709$; $0,4173$; $0,9145$; $0,5145$; $-0,7454$.

Аналіз отриманої залежності свідчить про те, що параметри V_M , δ^2 та B реакційного середовища не впливають на досліджуваний процес, тому ігнорування ними привело до поступового зменшення множинного коефіцієнта кореляції R з 0,9896 до 0,9524. Виключення з розгляду цих параметрів привів до рівняння регресії:

$$\Delta G^\ddagger = 72,1647 - (6,1299 \pm 5,7681)f(n) - (5,2946 \pm 2,3376)f(\varepsilon) + (0,3283 \pm 0,0463)E_T \quad (17)$$

$$N = 12; R = 0,9524; S = 0,5241; F = 6,2617.$$

На величину перехідного стану ΔG^\ddagger впливають параметри розчинників, які відповідають за неспецифічну сольватацію та параметр E_T .

4. Висновки

Отже, на реакцію окиснення диметилсульфоксиду пероксидекановою кислотою впливає специфічна та неспецифічна сольватація сульфоксиду та перокси-кислоти і структурні фактори. Отримані кореляційні рівняння можна використувати для прогнозування швидкостей реакції у розчинниках, експериментальних даних для яких немає.

1. *Kaczorowska K., Kolarska Z. K., Mitka K. and Kowalski P.* Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61. P. 8315–8327. DOI: <https://doi.org/10.1016/tet2005.05044>
2. *Bayat A., Shakouriar–Fard M., Mahnoody Hashem M.* Selective oxidation of sulphide to sulfoxides by molybdate – based catalyst using 30 % hydrogen peroxide // *Catalyst Commun.* 2014. Vol. 52, No. 5. P. 16–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.03.026>
3. *Kaur N., Kishore D.* Peroxy Acid: Role in Organic Synthesis // *Synthetic Commun.* – 2014. Vol. 44, No. 6. P. 721–747. DOI: <https://doi.org/10.1080/0397911.2012.74669>
4. *Pikh Z., Nebesniy R., Ivasiv V., Pikh A., Vynnytska S.* Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid // *Chem. & Chem. Technology* 2016. Vol. 10, No. 4. P. 401–411 DOI: <https://doi.org/10.23939/chch10/4/401>
5. *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, No. 1. P. 40–50. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>
6. *Lyavinets A. S., Marushchak N. T.* Kinetics and mechanism of oxidation of dimethyl sulfoxide with benzoyl peroxide in superbasic media // *Russian Journal of General Chemistry* 2004. Vol. 74, No. 6. P. 885–889. DOI: <https://doi.org/10.1023/BRUGC0000424.78088.7f>
7. *Choban A. F., Yurchuk I. R., Lyavinets A. S.* Effect of base nature on the oxidation of dimethyl sulfoxide with hydrogen peroxide in superbasic media // *Russian Journal of General Chemistry*. 2012. Vol. 82, No. 2. P. 247–250. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363212020144>
8. *Choban A. F., Yurchuk I. R., Lyavinets A. S.* Oxidation of dimethyl sulfoxid with hydrogen peroxide in the presens potasum hydroxide // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78, No. 11. P. 2071–2074. DOI: <https://doi.org/10/1134/S1070363212020144>
9. *Tolstikov G. A.* Reaction of Hydroperoxide Oxidation. Moscow, 1976. P. 200 (in Russian).
10. *Antonovskii V. L. and Khursan S. I.* Physical Chemistry of Organic Peroxides. Moscow: Akademkniga, 2003. 391 p. (in Russian).
11. *Antonovskii V. L.* Organic Peroxide Initiators. Moscow: Chimiya, 1972. 448 p. (in Russian).

12. *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.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01620a023>
13. *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).
14. *Gordon F. J. and Ford R. F.* The chemist's Companion. New York: Wiley, 1972. 541 p. (in Russian).
15. *Antonovskii V. L., Buzulanova M. M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow: Khimiya, 1978 (in Russian).
16. *Koppel I. A., Palm V. A.* Advances in Linear Free Energy Relationships. London; New York: Plenum Press, 1972. P. 203.
17. *Reichardt C.* Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: Wiley – VCH, 2003. P. 199.
18. *Aboud J. L. M., Notario R.* Pure Appl. Chem. 1999. Vol. 71, No. 4. P. 645.
DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199971040645>
19. *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, No. 2. P. 298–303.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S107036321402025X>

INFLUENCE OF ORGANIC SOLVENTS ON RATE OF OXIDIZATION OF SULFOXIDE BY PEROXY ACIDS

V. S. Dutka^{1*}, G. G. Midyana², Yu. V. Dutka³, E. Ya. Pal'chikova³

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 Lytvynenko
of the National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine;*

³*Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels,
National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net*

The rate of the oxidation reaction of sulfoxides with peroxy acid in various organic solvents was studied. In this work we used dimethyl sulfoxide, dibutyl sulfoxide and diphenyl sulfoxide as substrate and peroxydecanoic, peroxybenzoic, peroxydodecanoic, and peroxytanoic acids were taken as oxidant. The reaction mechanism involving the rapid formation of the sulfoxide-peroxyacid intermediate, which is decomposed during the second stage to form carboxylic acid and corresponding sulfone. The second stage is the rate-limiting step. It has been found the effective rate constants (k) and activation energy (E_{act}) for the studied process. Between the parameters of the transition state, ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is a linear relationship indicating the presence of the compensative effect in all series of experiments. The reaction medium affects the rate of oxidation. Correlation

equations between the rate constants of the reactions 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:

$$k = 17.1292 + (1027.5613 \pm 216.2400) f(n) + (45.5329 \pm 51.1522) f(\epsilon) + \\ + (0.1208 \pm 0.0761) B - (3.2629 \pm 1.2885) E_T - (0.2047 \pm 0.0913) \delta^2 - (0.0605 \pm 0.4335) V_m, \\ N = 12; R = 0.9800; S = 8.7942; F = 0.5715.$$

The polarizability, basicity, electrophilicity and Hilderbrand's function of solvent affects the oxidation process. The influence of polarization and molar volume on the rate of oxidation of the sulfoxide decay process is negligible. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar. The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the oxidation process and the physic-chemical parameters of solvents.

Keywords: sulfoxides, peroxy acids, the influence of solvents, correlation equations.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2019

Прийнята до друку 19.02.2020