

УДК 542.943.7:541.127:511.12.038.2:547.82

ОКИСНЕННЯ АКРИДИНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

В. Дутка^{1*}, Г. Мідяна², Ю. Дутка², О. Пальчикова²

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

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і
вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова 3а, 79060, м. Львів, Україна
e-mail: volodymyr.dutka@lnu.edu.ua

Вивчено швидкість окиснення акридину (АКН) пероксикислотами (ПК) у різних органічних розчинниках. Показано, що природа ПК практично не впливає на швидкість окиснення та енергію активації процесу. 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 акридину з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

Ключові слова: акридин, окиснення, пероксикислоти, енергія активації, кореляційні рівняння.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.330>

1. Вступ

Окиснення ароматичних азотовмісних гетероциклічних сполук пероксикислотами широко застосовують для одержання відповідних N-оксидів сполук, які застосовують в органічному синтезі для одержання фізіологічно активних речовин, антиоксидантів, агентів із специфічними властивостями та ін. [1 - 3]. Пероксикислоти часто використовують і в інших окиснювальних реакціях [4 - 6]. Під час окиснення похідних акридину простежується хемілюмінесценція. Це явище з успіхом застосовують для аналітичного визначення деяких йонів металів. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами проходить м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів [2]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками вивчали [7, 8], однак вплив реакційного середовища на такі процеси маловивчений. Можна очікувати, що розчинник, який застосовують у реакції, впливатиме як на швидкість, так і на вихід продуктів реакції. Ця робота є продовженням робіт [9, 10].

Мета нашої статті - вивчення швидкості окиснення акридину (АКН) у різних органічних розчинниках перокислотами (ПК) та пошук кореляційних рівнянь, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників зі спостережуваними константами окиснення та енергетичними параметрами реакції. Результати такого дослідження можуть бути корисними у виборі реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю акридину.

2. Матеріали та методика експерименту

У роботі використовували пероксикислоти: пероксипентанову, пероксиоктанову, пероксинанову, пероксидеканову, пероксидодеканову та пероксибензойну кислоти. Пероксикислоти одержували реакцією відповідної карбонової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [11]. Пероксибензойну кислоту отримували з пероксиду бензоїлу за методикою [3]. Після синтезу, отриманий препарат декілька разів очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [12]. У всіх кінетичних дослідках застосовували зразки ПК з вмістом активного кисню не менше 98.5 %. Основною домішкою в препаратах ПК була відповідна карбонова кислота. В більшості випадків використовували пероксидеканову кислоту (ПДК). Органічні розчинники очищували за методиками [13, 14] та фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення акридину проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К, усі досліді проводили в атмосфері аргону і в інтервалі температур 303 - 323 К. Розчин акридину 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 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 АКН застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [15], 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. [16, 17]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю реакції окиснення акридину з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння має вигляд:

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

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 електрофілну 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 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 розраховуються за лінійною регресією.

3. Експериментальні дані та їхнє обговорення

Кінетику окиснення акридину ПДК можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Усі кінетичні криві добре спрямляються в координатах $\ln C_0/C_t$ від t . На рис. 1 зображено кінетичні криві окиснення АКН пероксибензойною кислотою (ПБК). За тангенсом кута нахилу залежностей, наведених на рис. 1, розраховано числові величини k для досліджуваних розчинників за різних температур. Результати вивчення окиснення АКН в ацетоні різними ПК наведена в табл. 1. Отримані дані вказують на те, що природа ПК практично не впливає на швидкість окиснення. За температурною залежністю величин k розраховано сумарні енергії активації (E_a) процесу окиснення акридину ПК (табл. 1.). Числові значення E_a також мало відрізняються одне від одного.

Заміна реакційного середовища в процесі окиснення АКН приводить до суттєвої зміни величин k та E_a (рис. 2). Так в ацетоні при 313 К швидкість окиснення найменша, тоді як в діоксані константа швидкості окиснення (k) більш як в 10 разів вища. Розраховані числові значення величин k наведено в табл. 2.

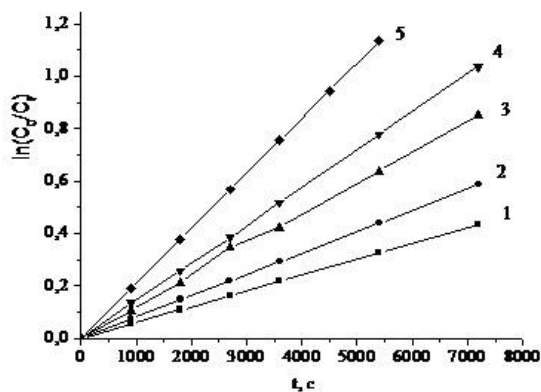


Рис.1. Кінетичні криві окиснення акридину (АКН) пероксибензойною кислотою (ПБК) в ацетоні за температур, К: 1 - 303; 2 - 308; 3 - 313; 4 - 318; 5 - 323.

(Вихідні концентрації АКН та ПБК – 0,05 моль/л)

Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation of acridine by peroxybenzoic acid in acetone. Temperature, K: 1 - 303; 2 - 308; 3 - 313; 4 - 318; 5 - 323.

(Initial concentration acridine and peroxy benzoic acid – 0.05 mol/l)

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості окиснення акридину різними пероксикислотами. Розчинник – ацетон. (Вихідні концентрації АКН та ПК рівні - 0.05 моль/л).

Table 1

Apparent rate constants of the oxidation of acridine by peroxyacids. Solvent – acetone.
(Initial concentration acridine and peroxy acids – 0.05 mol/l)

Пероксикислота	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}, \Delta k = \pm 0,04k$					* E_a , кДж/моль
	303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
Пероксипентанова	6,17	8,75	12,8	15,3	21,9	50,2
Пероксиоктанова	6,15	8,72	12,0	14,8	21,5	50,3
Пероксинонанова	6,18	8,65	12,1	14,7	21,6	50,6
Пероксидеканова	6,15	8,70	12,2	14,9	21,5	50,1
Пероксидодеканова	6,19	8,75	12,5	15,2	21,7	50,1
Пероксибензойна	6,05	8,15	11,8	14,4	21,0	50,6

*Похибка у визначенні E_a становила $\pm 5,0$ кДж/моль.

За температурною залежністю величин k розраховано енергії активації E_a процесу окиснення АКН пероксидекановою кислотою (ПДК). Числові значення E_a лежать у широких межах від 16,2 до 50,1 кДж/моль. Розрахунок параметрів перехідного стану (табл. 3) свідчить про наявність компенсаційного ефекту у серії наших дослідів.

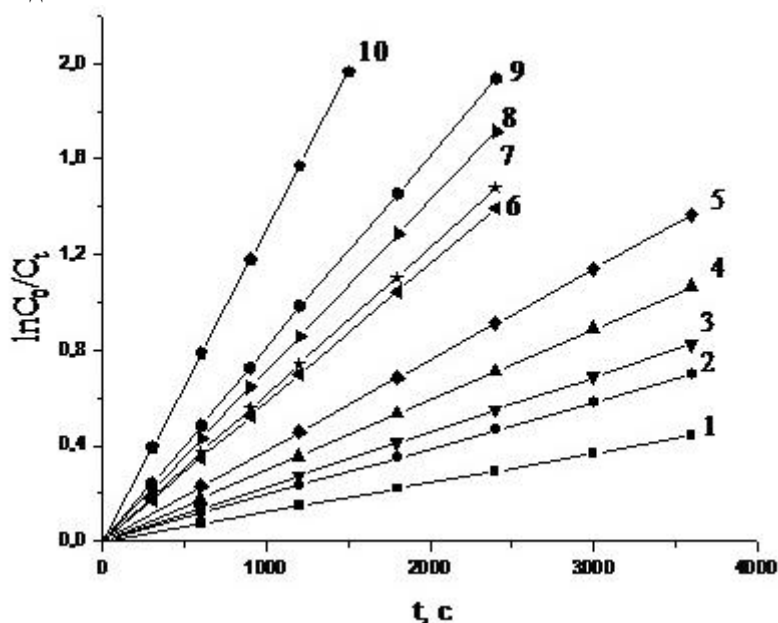


Рис. 2. Кінетичні криві реакції окиснення акридину пероксидекановою кислотою при 313 К.

Розчинники: 1- ацетон; 2 – етилацетат; 3 – толуен; 4 – оцтова кислота;

5 – етилметилкетон; 6 – бензен; 7 – хлорбензен; 8 – пропанол-2; 9 – хлороформ;

10 – діоксан. (Вихідні концентрації АКН та ПДК однакові – 0,05 моль/л).

Fig. 2. Kinetic curves of the oxidation of acridine by peroxidecanoic acids at 313 K. Solvents:

1 – acetone; 2 – ethylacetate; 3 – toluene; 4 – acetic acid; 5 – ethylmethylketone; 6 – benzene;

7 – chlorobenzene; 8 – propanol-2; 9 – chloroform; 10 – dioxane.

(Initial concentration acridine and peroxidecanoic acid – 0.05 mol/l)

Таблиця 2

Ефективні константи швидкості окиснення акридину пероксидекановою кислотою у досліджуваних розчинниках. (Вихідні концентрації ПДК та АКР - 0,05 моль/л)

Table 2

Apparent rate constants of the oxidation of acridine by peroxidecanoic acid..
(Initial concentration acridine and peroxidecanoic acid – 0.05 mol/l)

№ з.п.	Розчинник	$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}, \Delta k = \pm 0,04k$					$E_a,$ кДж/моль $\Delta E = \pm 5,0$
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
1.	Ацетон	6,15	8,70	12,2	14,9	21,5	50,1
2.	Бензен	37,8	48,6	58,0	75,5	94,0	40,5
3.	Етилметилкетон	20,2	33,2	38,0	54,9	65,9	46,8
4.	Хлорбензен	42,8	52,7	61,6	73,9	84,4	27,5
5.	Етилацетат	10,7	15,9	19,4	24,8	25,7	35,9
6.	Пропанол-2	57,2	63,9	71,5	92,1	118	29,3
7.	Хлороформ	55,5	66,9	80,7	114	135	37,7
8.	Толуен	19,7	20,6	22,9	24,8	29,7	16,2
9.	Оцтова кислота	20,9	23,3	29,6	41,5	68,2	47,1
10.	Діоксан	88,0	110	131	178	214	36,6

Похибка у визначенні E_a не перевищувала $\pm 5,0$ кДж/моль.

Таблиця 3

Активационні параметри окиснення акридину пероксидекановою кислотою у вивчених розчинниках. (Вихідні концентрації ПДК та акридину – 0,05 моль/л)

Table 3

Energies of activation and transition state for the oxidation acridine by peroxidecanoic acid.
(Initial concentration acridine and peroxidecanoic acid – 0.05 mol/l)

№ з.п.	Розчинник	$E_a,$ кДж/моль	$\Delta H^\ddagger,$ кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger,$ Дж/моль К	$\Delta G^\ddagger,$ кДж/моль
1.	Ацетон	50,1	47,4	160	99,3
2.	Бензен	40,5	37,8	178	95,3
3.	Етилметилкетон	46,8	44,1	161	96,3
4.	Хлорбензен	27,5	24,8	219	95,6
5.	Етилацетат	35,9	33,2	203	98,8
6.	Пропанол-2	29,3	26,6	210	94,7
7.	Хлороформ	37,7	35,0	183	94,2
8.	Толуен	16,2	13,5	262	98,4
9.	Оцтова кислота	47,1	46,4	160	97,8
10.	Діоксан	36,7	34,0	202	99,3

Значення ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger та ΔG^\ddagger знайдені для 323 К.

Для узагальнення отриманих результатів використали рівняння Коппеля-Пальма. Для кінетичних даних з окиснення АКН ПДК при 303 К отримали кореляційне рівняння. Однак множинний коефіцієнт кореляції (R) виявився дуже низьким 0,7639. Аналіз показав, що найбільше відхилення від залежності вносять результати, отримані в хлороформі. Виключення з розгляду цих даних привело до суттєвого зростання R до 0,9455. Виключення кінетичних даних, отриманих у толуені привело до зростання R до 0,9943, що відповідає «відмінній» кореляції. Отже, отримано рівняння (2):

$$\lg k = -6,5772 + (16,0336 \pm 1,6094)f(n) - (2,8496 \pm 0,3111)f(\varepsilon) + (0,0053 \pm 0,0006)B + (0,0731 \pm 0,0088)E_T + (0,0001 \pm 0,0005)\delta^2 + (0,0141 \pm 0,0026) \quad (2)$$

$$N = 8; R = 0,9943; S = 0,0409; F = 213,4099;$$

де: N - кількість розчинників узятих до уваги; R - множинний коефіцієнт кореляції; S - критерій Стьюдента; F - критерій Фішера. Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, рівні: 0,5210; -0,5407; -0,0183; -0,1613; 0,3860; 0,1513.

Виключення параметра δ^2 , який практично не впливає на процес окиснення, привело до п'ятипараметрового кореляційного рівняння (величина R тут практично не змінилася). Параметр V_m також не впливає на процес окиснення, однак виключення цього параметра з розгляду приводить до зменшення величини множинного коефіцієнта кореляції ($R = 0,9695$) та отримано чотирипараметрове рівняння:

$$\lg k = -5,3181 + (18,8191 \pm 2,2947)f(n) - (1,6479 \pm 0,5069)f(\varepsilon) + (0,0058 \pm 0,0008)V + (0,0429 \pm 0,0083)E_T \quad (3)$$

Отримане співвідношення (3) засвідчує, що на окиснення АН чинить вклад специфічна та неспецифічна сольватація, а структурні фактори не впливають. Причому зростання параметрів $f(n)$, V , E_T приводить до росту k , тоді як $f(\varepsilon)$ гальмує процес окиснення.

Для констант k , отриманих при 308 К, кореляційне рівняння характеризувалось дуже низьким коефіцієнтом множинної кореляції ($R = 0,6964$). Виключення з розгляду даних, отриманих в ацетоні, привело до росту R до 0,9587, а наступне виключення констант, отриманих у бензені привело до $R = 1,000$ та кореляційного рівняння:

$$\lg k = 5,3919 + (8,8991 \pm 0,913)f(n) + (3,0581 \pm 0,0223)f(\varepsilon) + (0,0015 \pm 0,0000)V + (0,1237 \pm 0,0006)E_T + (0,0029 \pm 0,0000)\delta^2 + (0,0403 \pm 0,0002)V_m \quad (4)$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, рівні: 0,1834; -0,1334; 0,1619; -0,0681; 0,4125; -0,1762. $N = 8$; $R = 1,00$; $S = 0,0027$; $F = 45\,467$.

У цьому випадку на окиснення АН не впливає основність розчинників і виключення з розгляду параметра V , приводить до п'ятипараметрового рівняння:

$$\lg k = 6,4117 + (4,4241 \pm 0,9924)f(n) + (2,6579 \pm 0,4546)f(\varepsilon) + (0,1303 \pm 0,0127)E_T + (0,0042 \pm 0,0004)\delta^2 + (0,0373 \pm 0,0038)V_m \quad (5)$$

При цьому множинний коефіцієнт кореляції знижується до 0,98.

Результати окиснення АН ПДК при 313 К подібні до результатів окиснення за температури 308 К. Для отримання рівняння потрібно виключити з розгляду дані, отримані в ацетоні та бензені. Під час аналізу залежностей, незначимим параметром є основність розчинника V . П'ятипараметрове рівняння для даних, одержаних при 313 К, має вигляд:

$$\lg k = 6,6586 + (4,3758 \pm 0,9974)f(n) + (2,6446 \pm 0,4569)f(\varepsilon) - (0,1302 \pm 0,0128)E_T + (0,0040 \pm 0,0004)\delta^2 + (0,0383 \pm 0,0039)V_m \quad (6)$$

$N = 8$; $R = 0,9795$; $S = 0,0587$; $F = 84,4644$.

Результати окиснення акридину ПДК при 318 К подібні до результатів, отриманих при 308 та 313 К. Для одержання кореляційного рівняння з розгляду було виключено результати, одержані в ацетоні та бензині причому отримали суттєве зростання множинного коефіцієнта кореляції з 0,6478 до 0,9988, а виключення з розгляду основності середовища привело до п'ятипараметрового рівняння:

$$\lg k = 7,6543 + (4,0472 \pm 1,1519)f(n) + (3,0903 \pm 0,5276)f(\varepsilon) + (0,1427 \pm 0,0148)E_T + (0,0039 \pm 0,0005)\delta^2 + (0,0433 \pm 0,0045)V_m \quad (7)$$

$N = 8$; $R = 0,9755$; $S = 0,0678$; $F = 66,9699$.

При узагальненні даних з окиснення АН при температурі 323 К отримано рівняння з низьким коефіцієнтом R всього 0,7018. Виключення констант швидкості окиснення в ацетоні приводить до зростання R до 0,9682, а виключення результатів отриманих в бензені дає значення 0,9999. При цьому одержано рівняння:

$$\lg k = 5,9708 + (10,4369 \pm 0,1769)f(n) - (3,2259 \pm 0,0432)f(\varepsilon) + \\ + (0,0020 \pm 0,0001)B - (0,1204 \pm 0,0012)E_T + (0,0021 \pm 0,0001)\delta^2 - \\ - (0,0476 \pm 0,0004)V_M. \quad (8)$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно рівні: 0,0484; -0,0421; 0,2173; 0,1652; 0,4730; -0,4452. $N = 8$; $R = 0,9999$; $S = 0,0053$; $F = 600,6504$.

Аналіз наведеної залежності (8) засвідчує, що параметр δ^2 не впливає на процес окиснення. Вилучення цього параметра з розгляду приводить до деякого зниження R з 0,9999 до 0,9709 і п'ятипараметрового рівняння:

$$\lg k = 4,7169 + (14,7818 \pm 1,9305)f(n) - (3,4465 \pm 0,6137)f(\varepsilon) + \\ + (0,0035 \pm 0,0005)B - (0,1005 \pm 0,0150)E_T - (0,0488 \pm 0,0052)V_M \quad (9) \\ N = 8; R = 0,9709; S = 0,0755; F = 55,2895.$$

На процес окиснення АКН впливає специфічна та неспецифічна сольватація та структурний фактор V_M .

Кореляційне рівняння реакції окиснення акридину ПДК для енергії активації (E_a) має вигляд:

$$\lg E_a = 2,3684 + (0,8980 \pm 0,1848)f(n) + (0,5411 \pm 0,0424)f(\varepsilon) + \\ + (0,0008 \pm 0,0001)B - (0,0033 \pm 0,0010)E_T - (0,0014 \pm 0,0001)\delta^2 - \\ - (0,0075 \pm 0,0003)V_M. \quad (10) \\ N = 8; R = 0,9984; S = 0,0054; F = 4909,8110.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, рівні: -0,6489; 0,2187; 0,2463; 0,2628; -0,3297; -0,5463.

Для одержання залежності (10) необхідно було виключити з розгляду результати отримані в толуені та бензені. Аналіз залежності (10) вказує, що такі параметри розчинників, як E_T , $f(n)$ та $f(\varepsilon)$, не значно впливають на процес окиснення АКН. Поступове виключення цих параметрів приводить до зменшення R з 0,9984 до 0,9526 та рівняння:

$$\lg E_a = 2,4901 + (0,0006 \pm 0,0001)B - (0,0013 \pm 0,0002)\delta^2 - \\ - (0,0058 \pm 0,0009)V_M \quad (11)$$

Отримане рівняння свідчить про те, що на енергетичний параметр E_a впливає основність середовища та структурні параметри.

Оскільки числові значення ΔS^\ddagger - від'ємні, то знак цієї величини не враховували під час пошуку кореляційного рівняння. Розраховане рівняння характеризується низьким значенням R . Виключення з огляду результатів, отриманих у бензині, привело до зростання R та рівняння:

$$\lg \Delta S^\ddagger = 1,9688 - (1,1731 \pm 0,4143)f(n) - (0,5709 \pm 0,0804)f(\varepsilon) - \\ - (0,0005 \pm 0,0001)B + (0,0021 \pm 0,0022)E_T + (0,0009 \pm 0,0001)\delta^2 + \\ + (0,0055 \pm 0,0007)V_M. \quad (12) \\ N = 9; R = 0,9856; S = 0,0124; F = 457,08925.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно рівні: 0,7099; -0,6160; -0,3426; 0,5801; -0,0770; 0,7356.

Аналіз рівняння (12) засвідчує, що на параметр ΔS^\ddagger реакції окиснення АКН практично не впливають такі властивості розчинників, як E_T та $f(n)$, а ігнорування цими параметрами приводить до рівняння (13):

$$\lg \Delta S^\ddagger = 1,8550 - (0,3907 \pm 0,0849)f(\varepsilon) - (0,0002 \pm 0,0001)B + \\ + (0,0007 \pm 0,0001)\delta^2 + (0,0038 \pm 0,0005)V_M \quad (13)$$

Отже, на параметр впливає специфічна та неспецифічна сольватація та структурні фактори. Пошук кореляційної залежності для параметра перехідного

стану ΔG^\ddagger привів до рівняння з дуже низьким значенням R - усього 0,7731. Виключення з розгляду результатів, одержаних в ацетоні, привело до росту $R=0,9631$ та кореляційного рівняння (14):

$$\lg \Delta G^\ddagger = 1,9160 + (0,2519 \pm 0,0962)f(n) + (0,0086 \pm 0,0187)f(\varepsilon) + (0,0002 \pm 0,0000)V + (0,0016 \pm 0,0004)E_T - (0,0002 \pm 0,0000)\delta^2 + (0,0001 \pm 0,0001)V_M. \quad (14)$$

$N = 9; R = 0,9631; S = 0,0025; F = 4,624.$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно рівні: - 0,3786; - 0,1208; 0,4857; - 0,1004; - 0,2527; 0,0280.

Аналіз рівняння (14) свідчить про те, що параметри реакційного середовища $f(\varepsilon)$ і V_M малозначимі, і виключення їх з розрахунку привело до чотирипараметрового рівняння:

$$\lg \Delta G^\ddagger = 1,9350 + (0,2348 \pm 0,0803)f(n) + (0,0002 \pm 0,0000)V + (0,0014 \pm 0,0004)E_T - (0,0002 \pm 0,0000)\delta^2 \quad (15)$$

4. Висновки

Процес N-окиснення акридину ПК залежить від багатьох параметрів реакційного середовища. Складний характер впливу розчинників на досліджувану реакцію свідчить про сольватацію як акридину, так і перекислоти, причому цей вплив залежить від температури.

1. *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.
DOI: <https://doi.org/10.1088/10.1134/S0036024411010079>
2. *Prilezhaeva E. N.* Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974. 332 p. (in Russian).
3. *Antonovskii V. L.* Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya, 1972. 448 p. (in Russian).
4. *Hsieh S. Y., Grotty Yu. S, Aston, E, Miller S.* Catalytic enantioselective pyridine N-oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. P. 18624–18629.
DOI: <https://doi.org/10.1088/10.1021/jacs9b1010414>
5. *Andrus M. B., Poehlen B. W.* Epoxidation of olefins with peracids at low temperature with cooper catalysis. *Tetrahedron Letters* Vol. 41, No. 7 P.1013–1014.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00070-8)
6. *Sitko M., Szelwicka A., Wojewodka A., Skwarek A.* Perdecanoic acid as safe and stable medium chain peracids for Baeyer – Villiger oxidation of cyclic ketones to lactones. *RSC Advances* 2019. Vol. 9. P.30012–30018.
DOI: <https://doi.org/10.1088/10.1039c9ra06087a>
7. *Tolstikov G. A.* Reaction of Hydroperoxide Oxidation. Moscow. Nauka 1976. (in Russian).
8. *Dutka V., Midyana G., Pal'chikova O., Dutra Yu., Nagornyak 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.
DOI: <https://doi.org/10.1088/0.37827/ntsh.chem.2019.56089>

11. 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. DOI: <https://doi.org/10.1088/10.23939/chcht13.03.334>
12. Dutka V., Matsyuk N., Zastavska G., Matsyuk M. Effect of solvent on the oxidation of acridine peroxycarboxylic acid. *Visnyk of the Lviv Univ. Series Chemistry.* 2015. Iss. 56, Pt 2. P. 313–318.
13. 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/10.1088/10.1021/ja01620a023>
14. Antonovskii V. L., Buzulanova M. M. *Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds.* Moscow: Khimiya. 1978. 308 p. (in Russian).
15. Weinberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A. and Toops E. E. *Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications,* New York: Intersci. 1955. 2nd ed. 520 p.
16. Gordon F. J. and Ford R. F. *The chemist's Companion.* New York: Wiley, 1972. 541 p.
17. 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.
18. Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov E. E. *Correlation Analysis in Chemistry of Solution - Utrecht-Boston: VSP.* 2003. 319 p. DOI: <https://doi.org/10.1088/10.1201/b12185>
19. Makitra R. G., Pirig Ja. N., Kivelyuk R. Available from VINITI. Moscow., 1986. No. 628. B86. (in Russian).

OXIDATION OF THE ACRIDINE BY PEROXY ACIDS IN VARIOUS ORGANIC SOLVENTS

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

¹*Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine,
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 NAN Ukraine,
Lviv, 79060 Ukraine*

e-mail: volodymyr.dutka@lnu.edu.ua

The rate of oxidation reaction of the acridine with peroxy acids in various organic solvents was studied. It has been found the effective rate constants (k) and the activation energy (E_a) of studied process. The rate of oxidation of acridine does not depend on the nature of peroxy acid. 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 of solvation of peroxy acid and acridine 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 318 K has the form:

$$\lg k = 4,37169 + (14,7818 \pm 1,9305) f(n) - (3,4465 \pm 0,6137) f(\varepsilon) + \\ + (0,0035 \pm 0,0005) B - (0,1005 \pm 0,0150) E_T - (0,0488 \pm 0,0052) V_M. \\ N=8; R=0,9755; S=0,0678; F=66,9699.$$

The polarizability, polarization, basicity V_M and of solvent have effect on the oxidation process. 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:

$$\lg E_{ak} = 2,4901 + (0,0006 \pm 0,0001) B - (0,0013 \pm 0,0002) \delta^2 - (0,0058 \pm 0,0009) V_M \\ N=8; R=0,9984; S=0,0054; F=4909,8110.$$

The basicity, molar volume and Hildebrand's function 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 physico-chemical parameters of solvents.

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

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2020

Прийнята до друку 18.05.2021