

Фізична хімія

УДК 544.41:[544.146.5;547.551.1;54-39]

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ АНІЛІНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

Н. Мацюк, В. Дутка

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: natalya_macyuk@mail.ru*

Вивчено вплив реакційного середовища на процес окиснення аніліну пероксидекановою кислотою. Знайдено кінетичні та активаційні параметри досліджуваного процесу. Виявлено, що реакційне середовище чинить суттєвий вплив на швидкість окиснення. З'ясовано, що в серії наших дослідів простежується компенсаційний ефект. Отримано кореляційні рівняння, які пов'язують швидкість реакції з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

Ключові слова: анілін, пероксидеканова кислота, окиснення, реакційне середовище, компенсаційний ефект, кореляційні рівняння.

Окиснення нітрогеновмісних органічних сполук привертає велику увагу завдяки можливості отримувати різноманітні продукти окиснення – нітросполуки, азокси-, азо- або нітросполуки. Окиснення аніліну (АН) є типовим електрофільним процесом, його досліджувало багато вчених. Доведено, що механізм реакції відбувається через низку послідовних стадій [1–3], однак сьогодні особливостей цієї реакції не з'ясовано. Вплив реакційного середовища на досліджуваний процес вивчений мало, а результати, наведені в літературі, часто є неповними і суперечливими. Дослідження впливу органічних розчинників на швидкість окиснення АН пероксидекановою кислотою (ПДК) може дати корисну інформацію для оптимального проведення процесів. Пероксидеканова кислота, на відміну від її низькомолекулярного аналога – пероксиоцтової кислоти, стійка до детонації, тому цей окисник зручно використовувати в кінетичних дослідях.

Наша мета – вивчення впливу органічних розчинників на швидкість окиснення АН пероксидекановою кислотою.

Органічні розчинники та АН очищали згідно з методиками [4, 5]. ПДК отримано за реакцією деканової кислоти з концентрованим пероксидом водню в середовищі концентрованої сульфатної кислоти [6]. Отриману ПДК висушували, перекристалізували з гексану та визначали вміст основної речовини йодометрично [7]. У кінетичних дослідях використовували зразки ПДК, які містили не менше ніж 98,5 % основної речовини. Швидкість окиснення АН вивчали у скляному реакторі в атмосфері аргону [8].

Окиснення аніліну ПДК задовільно описує кінетичне рівняння швидкості реакції першого порядку. Типові кінетичні криві окиснення АН ПДК у бензені показані на рис. 1.

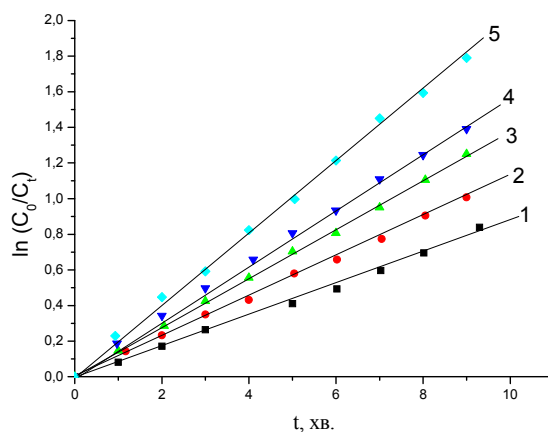


Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих процесу окиснення аніліну пероксидекановою кислотою в бензені.
Температура, К: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323.

Отримані залежності в координатах $\ln(C_0/C_t)$ – t – лінійні, що дало змогу за тангенсом кута нахилу розрахувати ефективні константи швидкості досліджуваного процесу (табл. 1). Процес окиснення АН найшвидше відбувається в пропанолі-2, тоді як у діоксані швидкість реакції є найнижчою. Перебіг реакцій окиснення АН в інших розчинниках не змінює кінетичного порядку реакції, однак впливає на сумарні константи швидкості досліджуваного процесу (див. табл. 1).

За температурними залежностями значень констант швидкості процесу (k) в аренісівських координатах розраховано сумарну енергію активації досліджуваного процесу (див. табл. 1).

Таблиця 1

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

Розчинник	$k_{\text{еф}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}, \Delta k = \pm 0,05$					$E_{\text{ак}},$ кДж/моль
	303К	308К	313К	318К	323К	
Оцтова кислота	1,40	1,78	3,15	4,14	6,46	63,3
Тетрахлорметан	1,83	1,93	2,20	2,53	2,90	19,7
Пропанол-2	4,39	5,39	6,0	7,24	11,93	42,1
Толуен	1,47	1,88	2,82	4,05	4,28	47,9
Ацетон	1,61	1,84	2,03	2,29	2,78	21,3
Бензен	1,46	1,84	2,27	2,54	3,29	32,5
Хлороформ	3,78	4,07	4,62	4,80	5,54	15,2
Діоксан	1,23	1,81	1,98	2,81	3,03	36,2
Гексан	1,31	1,75	2,20	2,92	3,48	40,1
Етилацетат	1,58	1,98	2,61	3,04	3,73	30,0
Бутилацетат	1,43	1,93	2,64	3,44	4,10	43,4
Метилгилкетон	2,68	3,06	3,52	4,15	4,62	24,4
Диметилформамід	1,48	1,87	2,44	3,32	4,24	43,0

Похибка у визначенні $E_{\text{ак}}$ не перевищувала $\pm 5,0$ кДж/моль.

Вплив температури на сумарні константи швидкості неоднаковий, тому числові значення $E_{ак}$ змінюються в широких межах – від 15,2 кДж/моль у хлороформі до 63,3 кДж/моль у випадку проведення процесу окиснення в оцтовій кислоті. Отже, реакційне середовище впливає як на числові значення k , так і на числові значення енергії активації.

На підставі кінетичних досліджень розраховано параметри перехідного стану (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) (табл. 2). Від'ємні числові значення ΔS^\ddagger свідчать про більшу впорядкованість перехідного стану порівняно з вихідним.

Таблиця 2

Кінетичні та активаційні параметри окиснення аніліну пероксидекановою кислотою у вивчених розчинниках (вихідні концентрації ПДК та азотовмісної сполуки – 0,05 моль/л)

Розчинник	$E_{ак}$, кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
Оцтова кислота	63,3	60,6	92	90,2
Тетрахлорметан	19,7	16,9	233	92,3
Пропанол-2	42,1	39,4	152	88,5
Толуен	47,9	45,2	143	91,3
Ацетон	21,3	18,6	229	92,4
Бензен	32,5	29,8	192	91,9
Хлороформ	15,2	12,5	242	90,6
Діоксан	36,2	33,5	182	92,2
Гексан	40,1	37,4	168,5	91,8
Етилацетат	30,0	27,3	199,2	91,6
Бутилацетат	43,4	40,7	157,2	91,5
Метилетилкетон	24,4	21,7	214,7	91,1
Диметилформамід	43,0	40,3	157,9	91,3

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

Між параметрами ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger існує лінійний взаємозв'язок (рис. 2), що свідчить про наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. Лінійність залежності $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ може означати складний характер впливу розчинників на досліджуваний процес.

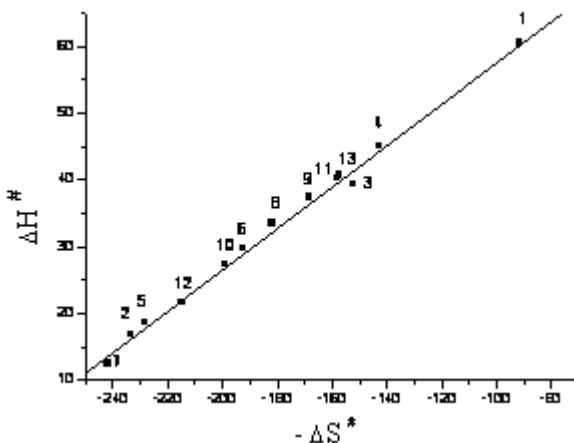


Рис. 2. Залежність між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger . (Номери точок відповідають номерам розчинників у табл. 2).

З отриманих даних випливає, що числові значення k та $E_{ак}$ відповідають першій стадії окиснення, у ході якої формується фенілгідроксиламін [9]. Отриманий на першій стадії продукт окиснення АН пероксикислотою може вступати в подальші реакції окиснення. Числові значення енергії активації процесу окиснення АН близькі до відповідних значень, які наводять у літературі для такого типу реакцій [1–3, 8].

Для знаходження залежностей констант швидкості процесу окиснення k від основних фізико-хімічних параметрів розчинників було використано рівняння

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

де n і ϵ – показник заломлення і діелектрична стала розчинників, що визначають їхню поляризованість ($P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$) і полярність ($Y = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$) та відповідають за

неспецифічну сольватацію [10]; B та E_T – основність та електрофільність, які визначають здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії, тобто специфічну сольватацію; δ – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний до енергії когезії середовища; V_M – мольний об'єм розчинників, що виражають вплив структурних факторів; $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ – величини, які відображають вплив кожного параметра розчинника на швидкість реакції, їх знаходять за лінійною регресією. Характеристики розчинників узяті з оглядів [11, 12] та наведено в табл. 3, а методику розрахунків – згідно з рекомендацією Групи із кореляційного аналізу в хімії при ЮПАК [13].

Таблиця 3

Числові значення фізико-хімічних параметрів розчинників

Розчинник	n	ϵ	δ^2	B	E_T	V_M
Оцтова кислота	1,3716	6,19	427,1	139	51,7	57,2449
Тетрахлорметан	1,46603	2,24	311,2	0	32,4	96,49
Пропанол-2	1,3776	19,52	563,5	236	48,4	76,51
Толуен	1,49693	2,3837	331,2	58	33,9	106,24
Ацетон	1,3588	21,24	397,2	193	42,2	73,55
Бензен	1,4979	2,284	349,7	48	34,3	88,85
Хлороформ	1,4433	4,796	353,1	14	39,1	80,5
Діоксан	1,42241	2,294	408	236	36	85,22
Гексан	1,37486	1,89	222	0	31	130,5
Етилацетат	1,37239	6,053	342,1	164	38,1	97,86
Бутилацетат	1,39406	5,01	302,8	158	38,5	131,67
Метилетилкетон	1,3785	18,51	361,7	209	41,3	89,52
Диметилформамід	1,4305	37,65	613,6	294	43,8	77,4

Узагальнення за рівнянням (1) результатів даних окиснення АН при 313 К в 13 розчинниках приводить до шестипараметрового рівняння з досить низьким числовим значенням вихідного множинного коефіцієнта кореляції $R = 0,7240$. Якщо з масиву даних вилучити результати кінетичних дослідів, отримані в оцтовій кислоті, то коефіцієнт кореляції збільшиться до 0,8868. Як відомо, анілін та оцтова кислота утворюють міцну сполуку, що може впливати на ефективну константу швидкості

окиснення та змінювати механізм процесу [14]. У разі вилучення з розгляду кінетичних даних, одержаних в ацетоні, отримаємо шестипараметрове рівняння з добрим вихідним множинним коефіцієнтом кореляції 0,9709 і середньоквадратичним відхиленням $s = 0,0359$:

$$\lg k = 0,4697 + (4,3915 \pm 1,0712) \cdot f_1(n^2) + (-0,6956 \pm 0,2186) f_2(\epsilon) + (-0,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \cdot V + (-3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \cdot E_T + (0,0336 \pm 0,0061) \cdot \delta^2 + (-5,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-3} \cdot V_M. \quad (2)$$

Як відомо, молекули ПДК в “інертних” розчинниках існують у вигляді циклічної сполуки з внутрішньомолекулярним водневим зв’язком [15]. Ацетон може створювати з молекулами ПДК комплекс з міжмолекулярним водневим зв’язком, у цьому випадку реакційна здатність пероксидної групи суттєво змінюється, що, очевидно, і виявляється в нашій реакції.

Вплив окремих складових рівняння (1) на значення $\lg k$ визначали їхнім почерговим вилученням. У ході розрахунків з’ясовано, що в нас полярність, поляризованість та мольний об’єм розчинників не впливають на швидкість процесу окиснення. Тому швидкість окиснення досліджуваної реакції добре описує трипараметрове рівняння (3) з коефіцієнтом кореляції $R = 0,9593$ та середньоквадратичним відхиленням $s = 0,04$

$$\lg k = -3,9817 + (-0,0011 \pm 0,0002) V + (0,0458 \pm 0,0053) \cdot E_T + (-0,0004 \pm 0,0002) \cdot \delta^2. \quad (3)$$

Визначальними чинниками, які впливають на константи швидкості реакції окиснення, є електрофільність E_T та основність середовища V . Зростання параметра V зменшує значення k , а збільшення E_T приводить до зростання швидкості окиснення. На швидкість процесу впливає також енергія когезії середовища δ^2 . Полярність та поляризованість середовища не впливають на процес. Отже, змінюючи реакційне середовище, у якому проводять реакцію окиснення, можна керувати швидкістю процесу.

1. *Прилежаева А.И.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974.
2. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972.
3. *Толстикова Г.А.* Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
4. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. л-ры, 1958.
5. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
6. *Parker W.E., Rucchiuti C., Ogg G.L., Swern D.* Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. N 15. P. 4037–4041.
7. *Антоновский В.Л., Бузланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидов. М.: Химия, 1978.
8. *Dutka V., Matsyuk N., Dutka Yu.* Influence of a Reaction Medium on the Oxidation of Aromatic Nitrogen-Containing Compounds by Peroxyacids // Russian J. of Phys. Chem. 2011. Vol. 85. N 1. P. 45–50.

9. *Grossi L.* The mechanism of oxidation of aniline by peroxy-compounds: can E.P.R. spectroscopy help to discriminate between one-electron transfer and a nucleophilic substitution process // *Res. Chem. Intermed.* 1993. Vol. 19. N 8. P. 697–705.
10. *Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov E.E.* Correlation analysis in chemistry of solution // *Utrecht-Boston: VSP.* 2004. Vol. 1. N 9. P. 320.
11. *Abboud J.L.M., Notario R.* Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters// *Pure Appl. Chem.* 1999 Vol. 71. N 4. P. 645.
12. *Макутра Р.Г., Пуриг Я.Н., Кривелюк Р.В.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ // *Деп. ВИНТИ. М., 1986.* № 628. Вып. 86. С. 33.
13. *Quant. Struc. – Acta Relat.* 1985. Vol. 4. N 1. P. 29.
14. *Киреев А.П.* Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982.
15. *Дутка В., Мацюк Н.* Вплив розчинників на швидкість окиснення аніліну пероксидеканою кислотою // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2011. Вип. 52. С. 358–364.

FEATURES OF REACTION MEDIUM ON OXIDATION OF ANILINE BY PEROXYDECANOIC ACID

N. Matsyuk, V. Dutka

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail:natalya_macyuk@mail.ru*

The influence of the reaction medium on the process of aniline oxidation by peroxydecanoic acid was studied. It was found the total rate constant and energy of activation of the process. It was established that the process of aniline oxidation by peroxydecanoic acid satisfactorily described by the kinetic equation of the first order reaction rate. The process of aniline oxidation fastest occurs in propanol, whereas reaction rate in dioxane is the lowest. It was shown that the reaction medium has a significant effect on the rate of the oxidation process. Between the values of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger parameters of transient state is a linear relationship, which indicates on the presence of compensatory effect in series of our experiments. This shows the complexity of the effects of solvents on the study process. Kinetics patterns of the studied reactions indicate on the rapid formation of intermediate compound aniline – peroxydecanoic acid, which decompose is forming molecules of corresponding carboxylic acid and fenilhidroksylamin. The overall rate of the process of oxidation will be determined reaction of destruction intermediate compound.

The fenilhiroksylamin was obtained during the reaction can again oxidation by peroxydecanoic acid with the subsequent formation the corresponding compounds. As the process of aniline oxidation is multistage process, the numerical value of k and E_{ak} , according to the obtain data, corresponding to the first stage of the studied reaction. The equation of correlation, that linking the reaction rate with basic physico-chemical parameters was obtained. It was established that the rate of aniline oxidation is satisfactorily described by the three parameters equation with good multiple correlation coefficient (R) equal to 0.9593.

$$\lg k = -3,9817 + (-0,0011 \pm 0,0002) B + (0,0458 \pm 0,0053) E_T + (-0,0004 \pm 0,0002) \delta^2$$

The factor which determines and increases the intensity of the process is elektrophylity environment (E_T). To achieve the of multiple correlation coefficient $R > 0,9593$ necessary to take into account energy cohesion environment δ^2 , which increases the speed of the process, basicity (B) and elektrophylity E_T . Polarity and polarization environment does not affect the study process.

Key words: aniline, peroxydecanoic acid, oxidation, reaction medium, compensation effect, equation of correlation.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ АНИЛИНА ПЕРОКСИДЕКАНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Н. Мацюк, В. Дутка

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина,
e-mail: natalya_macyuk@mail.ru*

Изучено влияние реакционной среды на процесс окисления анилина пероксидекановой кислотой. Найдено кинетические и активационные параметры исследуемого процесса. Показано, что реакционная среда оказывает существенное влияние на скорость окисления. Подтверждено, что в серии наших опытов наблюдается компенсационный эффект. Получено корреляционные уравнения, связывающие скорость реакции с основными физико-химическими параметрами растворителей.

Ключевые слова: анилин, пероксидекановая кислота, окисление, реакционная среда, компенсационный эффект, корреляционные уравнения.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2013
Прийнята до друку 19.12.2013