

УДК 542.943.7;541.127:541.12.038.2.:547.82

## ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ $\Delta^3$ -КАРЕНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

В. Дутка<sup>1</sup>, Г. Мідяна<sup>2</sup>, Ю. Дутка<sup>3</sup>, К. Лиходід<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка  
Національної академії наук України,  
вул. Наукова 3а, Львів, Україна;

<sup>3</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,  
вул. Клепарівська, 3, Львів, Україна  
\*e.mail: vdutka@ukr.net

Вивчено вплив органічних розчинників на швидкість реакції епоксидування  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою. Механізм реакції містить дві стадії. На першій стадії швидко формується проміжний інтермедіат пероксикислота  $\Delta^3$ -карен. Під час другої стадії проміжний інтермедіат розкладається даючи деканову кислоту та епоксид  $\Delta^3$ -карену. На першу та другу стадію впливає органічний розчинник, у якому проводять реакцію. Знайдено константи швидкості досліджуваної реакції та енергії активації процесу епоксидування. Енергії активації міняються у широких межах від 20,4 до 57,7 кДж/моль. Знайдені кореляційні рівняння які зв'язують константи швидкості реакції з основними властивостями органічних розчинників.

*Ключові слова:*  $\Delta^3$ -карен, пероксикислоти, константи швидкості, енергії активації, кореляційні рівняння.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6701.198>

### 1. Вступ

Як відомо, сполуки, які містять кратні зв'язки, вступають в реакцію окиснення органічними пероксикислотами, утворюючи при цьому на першій стадії відповідні епоксисполуки. Інтерес до цих реакцій обумовлений цікавими властивостями епоксидних сполук, які використовують у промисловості [1–3]. Інформація про механізм окиснення терпенів може бути корисна для прогнозування затвердження лакофарбових покриттів, які містять скипидар чи його складові [4–7]. Епоксидні сполуки на основі терпеноїдів можна використовувати в органічному синтезі.

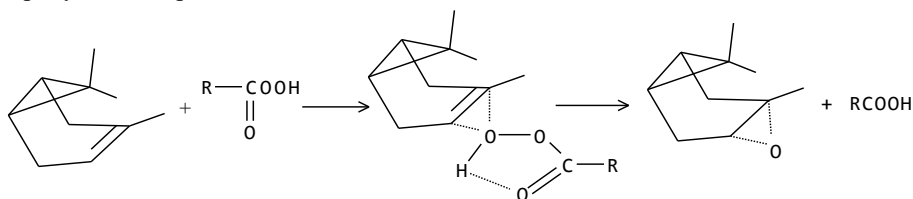
Вплив природи розчинників на досліджувану реакцію не вивчали. Тому мета нашої праці – вивчення впливу природи реакційного середовища на швидкість реакції окиснення  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою в різних органічних розчинниках.

### 2. Матеріали та методика експерименту

Синтез пероксидеканової кислоти (ПДК) вели за методикою із деканової кислоти та концентрованою перексиду водню у сірчано-кислотному середовищі [8].  $\Delta^3$ -Карен виділили зі скипидару. Розчинники, які використовували у роботі, очищували згідно з [9–10].

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Епоксидування  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою проводили в інтервалі температур 303–323 К. Як і у випадку  $\alpha$ -пінену, кінетика епоксидування  $\Delta^3$ -карену добре описують кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку за ПДК [5]. Сьогодні чітко зазначено, що реакція терпеноїдів з пероксидами містить дві стадії. На першій стадії формується проміжна сполука терпеноїд – ПК, яка, розпадаючись на другій стадії, дає відповідну карбонову кислоту та оксид. Реакція  $\Delta^3$ -карену з ПДК проходить згідно зі схемою:



Атака пероксикислоти на подвійний зв'язок терпеноїду проходить з  $\alpha$ -області, оскільки об'ємні замісники чинять суттєві перешкоди атаці окисника з  $\beta$ -області.

Експериментальні дані свідчать про те, що у випадку окиснення  $\Delta^3$ -карену найповільніше реакція проходить у діоксані, а в дихлоретані процес епоксидування проходить найшвидше. Кінетичні криві реакції окиснення  $\Delta^3$ -карену ПДК наведено на рис. 1. Варто зазначити, що окиснення  $\Delta^3$ -карену проходить дещо швидше, ніж  $\alpha$ -пінену, за винятком дослідів в етилацетаті та діоксані.

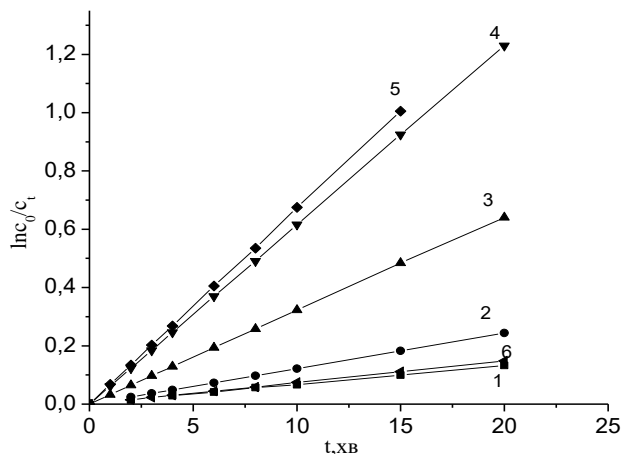


Рис. 1. Кінетичні криві епоксидування  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою за температури 303 К. Розчинник: 1 – діоксан; 2 – ацетон; 3 – толуол; 4 – тетрачлорметан; 5 – дихлоретан; 6 – етилацетат. Вихідні концентрації  $\Delta^3$ -карену та ПДК – 0,05 моль/л

Fig. 1. Kinetic curves of epoxidation of  $\Delta^3$ -carene with peroxycarboxylic acid at a temperature of 303 K. Solvent: 1 – dioxane; 2 – acetone; 3 – toluene; 4 – tetrachloroethane; 5 – dichloroethane; 6 – ethyl acetate. Initial concentrations of  $\Delta^3$ -carene and PDA – 0.05 mol/l

Числові значення констант швидкості епоксидування в інтервалі температур 303–323 К наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Сумарні константи епоксидування  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою в досліджуваних розчинниках. (Вихідні концентрації реагентів 0,05 моль/л)

Table 1

Total constants of epoxidation of  $\Delta^3$ -carene by peroxydecanoic acid in the studied solvents. (Initial concentrations of reagents 0.05 mol/l)

№ з/п	Розчинник	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}, \Delta k = \pm 0.03 k$					$E_{\text{ак}},$ кДж/моль
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
1	Дихлоретан	113	128	146	165	185	20,4
2	Бензен	99,5	123	157	205	253	40,4
3	Хлорбензен	88,2	114	145	188	240	39,5
4	Тетрахлорметан	103	111	135	149	175	23,2
5	Нітробензен	85,6	108	132	169	206	35,5
6	Оцтова кислотата	85,1	102	128	152	183	31,6
7	Толуен	54,1	72,9	104	136	168	49,6
8	м-Ксилол	55,7	69,0	86,3	103	120	32,0
9	Ацетон	20,3	25,2	33,4	41,6	55,2	39,5
10	Пропанол-2	19,6	24,4	32,3	40,3	53,3	39,5
11	Етилацетат	12,5	16,7	25,6	34,5	52,7	57,1
12	Діоксан	11,9	15,3	20,0	25,7	33,6	40,9

Енергію активації визначено з похибкою  $\pm 5,0$  кДж/моль.

За температурними залежностями сумарних констант швидкості епоксидування було обчислено сумарні енергії активації процесу (табл. 2).

Ефективні енергії активації процесу епоксидування  $\Delta^3$ -карену ПДК, як і у випадку реакції пероксикислоти з  $\alpha$ -піненом, лежать в межах 20,4–57,1 кДж/моль і близькі до величин  $E_{\text{ак}}$  процесів електрофільного окиснення сірко-, азотовмісних сполук та ненасичених етиленових вуглеводнів. Варто зазначити, що числові значення енергій активації окиснення  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою дещо нижчі, ніж відповідні параметри для процесів епоксидування  $\alpha$ -пінену. Отримані результати свідчать про те, що процес епоксидування  $\Delta^3$ -карену перебігає легше, ніж  $\alpha$ -пінену.

На основі ефективних енергій активації, визначених для процесів епоксидування в різних органічних розчинниках, було розраховано параметри епоксидування досліджуваних терпенів пероксидекановою кислотою. Розраховували величини  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  та  $\Delta G^\ddagger$  перехідного стану, чисельні значення яких наведено в табл. 2. Варто зазначити, що у всіх випадках значення  $\Delta S^\ddagger$  перехідного стану – від'ємні, що демонструє більшу впорядкованість перехідного стану порівняно з вихідним. Наведена закономірність характерна для всіх окислювальних процесів за участю пероксикислот.

Наголосимо, що розчинники, які здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки з молекулами пероксикислоти, суттєво збільшують як  $E_{ак}$ , так і  $\Delta H^\ddagger$ . Чисельні значення параметра  $\Delta G^\ddagger$  для процесу епоксидування пінену практично однакові і знаходяться в межах 98,0–91,3 кДж/моль. Отримані результати засвідчують, що між величинами перехідного стану  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  існує лінійна залежність, тобто в умовах наших дослідів простежується компенсаційний ефект.

Таблиця 2

Активаційні параметри епоксидування  $\Delta^3$ -карену пероксидекановою кислотою в досліджуваних розчинниках. Вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л

Table 2

Activation parameters of epoxidation of  $\Delta^3$ -carene by peroxydecanoic acid in the studied solvents. Initial concentrations of reagents – 0.05 mol/l

№ з/п	Розчинник	$E_{ак}$ , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль К	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль
1	Дихлоретан	20,4	17,8	236	89,4
2	Бензен	40,4	37,8	169	89,3
3	Хлорбензен	39,5	36,9	173	89,4
4	Тетрахлорметан	23,2	20,8	225	89,1
5	Нітробензен	35,5	32,9	183	91,3
6	Оцтова кислота	31,6	29,0	199	89,2
7	Толуен	49,6	47,0	146	91,1
8	м-Ксилол	32,0	29,4	199	92,6
9	Ацетон	39,5	36,9	186	93,2
10	Пропанол-2	39,5	36,9	184	92,7
11	Етилацетат	57,1	54,6	130	93,9
12	Діоксан	40,9	28,4	185	97,4

Чисельні значення ефективних енергій активації процесу епоксидування  $\Delta^3$ -карену ПДК знаходяться в межах 20,4–57,1 кДж/моль, параметр перехідного стану  $\Delta H^\ddagger$  змінюється від 17,8 до 54,6 кДж/моль (табл. 2). Як і для процесу епоксидування  $\alpha$ -пінену, величини  $\Delta S^\ddagger$  – від'ємні для реакції окиснення  $\Delta^3$ -карену пероксикислотою в досліджуваних розчинниках. Чисельні значення величин  $\Delta G^\ddagger$  перехідного стану знаходяться в межах 89,1–97,4 кДж/моль і дещо менші, ніж для реакції епоксидування пінену, що підтверджує висновок про те, що епоксидування карену перебігає легше. Між параметрами перехідного стану  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  існує лінійний взаємозв'язок, отже, в умовах наших дослідів простежується компенсаційний ефект (рис. 2).

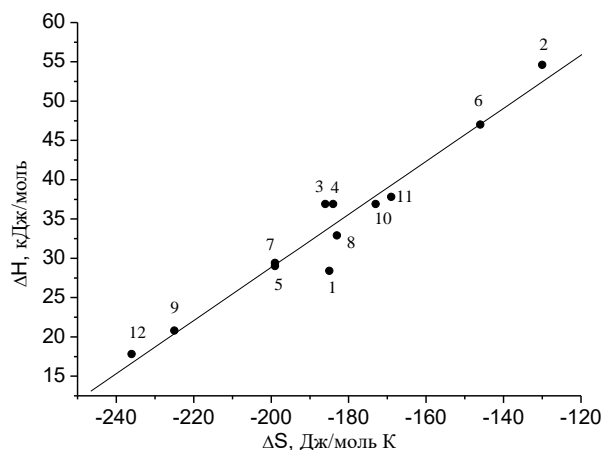


Рис. 2. Взаємозв'язок між параметрами  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  перехідного стану процесу епоксидування  $\Delta^3$ -карєну пероксидекановою кислотою в різних органічних розчинниках.

(Номери точок відповідають номерам табл. 2)

Fig. 2. Relationship between the parameters  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  of the transition state of the epoxidation process of  $\Delta^3$ -carene with peroxydecanoic acid in various organic solvents.

(The point numbers correspond to the numbers in Table 2)

Для знаходження залежності псевдомолекулярної константи швидкості процесу окиснення ( $k$ ) від основних параметрів розчинників було використано відоме рівняння, яке застосовували у працях Р. Макітри [12, 13].

Методику розрахунків було проведено згідно з рекомендації Групи з кореляційного аналізу в хімії при ІЮПАК [11].

Узагальнення за рівнянням результатів даних епоксидування  $\Delta^3$ -карєну при 308 К в 12 розчинниках (табл. 1) приводить до шестипараметрового рівняння з коефіцієнтами парної кореляції  $r_1$ , 0,6577, -0,1117, -0,2286, -0,8808, -0,1054, 0,1483, і досить високим числовим значенням множинного коефіцієнтом кореляції  $R = 0,9929$  та середньоквадратичним відхиленням  $S = 0,0430$ .

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

Значимість вкладу окремих членів рівняння (1) на значення  $\lg k$  проводили шляхом їхнього почергового виключення. Причому щоразу визначали зниження  $R$  для отриманих рівнянь з меншим числом складових. Як наслідок, отримали  $R = 0,9928$  без основності ( $V$ ),  $R = 0,9859$  без мольного об'єму розчинника ( $V_M$ ) і  $R = 0,9709$  без показника заломлення ( $n$ ). Швидкість окиснення  $\Delta^3$ -карєну задовільно описуємо двошпараметровим рівнянням.

$$\lg k = 1,2685 + (-4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \cdot E_T + (0,0259 \pm 0,0058) \cdot \delta^2 \quad (2)$$

$$N = 12; R = 0,9593; S = 0,1021.$$

Значення  $\lg k$  і їхнє відхилення від експериментальних даних

$$\Delta \lg k = \lg k_{\text{розрах.}} - \lg k_{\text{експ.}}$$

наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Експериментальні та розраховані за рівнянням (3) логарифми констант швидкості реакції епоксидування  $\Delta^3$ -карену пероксидеканою кислотою

Table 3

Experimental and calculated according to equation (3) logarithms of the rate constants of the reaction of epoxidation of  $\Delta^3$ -carene by peroxydecanoic acid

№ з/п	Розчинник	308 K			318 K		
		5+lgk	$\Delta$ lgk	5+lgk	5+lgk	$\Delta$ lgk	5+lgk
		розрах.		експ.	розрах.		експ.
1	Дихлоретан	2,1046	-0,0026	2,1074	2,2600	0,0425	2,2175
2	Бензен	2,0445	-0,0454	2,0899	2,2211	-0,0907	2,3118
3	Хлорбензен	2,0747	0,0178	2,0569	2,2751	0,0009	2,2742
4	Тетрахлорметан	2,0675	0,0221	2,0453	2,2165	0,0433	2,1732
5	Нітробензол	2,0533	0,0199	2,0334	2,2521	0,0242	2,2279
6	Оцтова к-та	2,0212	0,0126	2,0086	2,1948	0,0129	2,1818
7	Толуен	1,9009	0,0381	1,8627	2,1119	-0,0216	2,1335
8	м-Ксилен	1,1625	-0,0764	1,8388	2,0013	-0,0116	2,0128
9	Ацетон	1,3346	-0,0668	1,4014	1,5768	-0,0423	1,6191
10	Пропанол-2	1,3747	-0,0127	1,3874	1,5722	-0,0331	1,6053
11	Етилацетат	1,2868	0,0641	1,2227	1,5459	0,0081	1,5378
12	Діоксан	1,2138	0,0291	1,1847	1,4773	0,0673	1,4099

Як наслідок, фактором, який визначає і збільшує інтенсивність процесу, є електрофільність середовища ( $E_T$ ). Для досягнення величини множинного коефіцієнта кореляції  $R > 0,9859$  потрібно брати до уваги густину енергії когезії середовища  $\delta^2$ , який збільшує швидкість процесу, її поляризованості  $p$  і електрофільності  $E_T$ , які знижують швидкість. Основність  $B$  та мольний об'єм розчинника  $V_M$  у цьому випадку є незначними.

Подібно до попереднього випадку, отримано багатопараметрові рівняння для епоксидування  $\Delta^3$ -карену (318 K).

$$\lg k = 0,4027 + (5,2529 \pm 1,0826) \cdot f_1(n^2) + (-0,5337 \pm 0,2209) f_2(\epsilon) + (-0,8 \pm 0,5) \cdot 10^3 \cdot B + (3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \cdot E_T + (0,0351 \pm 0,0061) \cdot \delta^2 + (-4,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-3} \cdot V_M \quad (3)$$

$N = 12; R = 0,9914; S = 0,0434.$

Визначаючим швидкість фактором є полярність середовища і показник заломлення, під час виключення яких коефіцієнт кореляції зменшується до 0,9550 і це приводить до двохпараметрового рівняння. При цьому фактори  $B$  і  $V_M$  незначимі.

$$\lg k = 1,5852 + (-4,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \cdot E_T + (0,0219 \pm 0,0056) \cdot \delta^2 \quad (4)$$

$N = 12; R = 0,9550; S = 0,0983.$

#### 4. Висновки

Вивчено кінетику епоксидування  $\Delta^3$ -карену ПДК у різних органічних розчинниках. Швидкості реакції та енергії активації досліджуваного процесу залежать від природи реакційного середовища у якому перебігає процес. Між параметрами  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  перехідного стану існує лінійна залежність, що вказує на наявність компенсаційного ефекту. Знайдено кореляційні рівняння, які пов'язують основні параметри розчинників з константами швидкості реакції епоксидування.

#### 5. Подяка

Дутка В. вдячний Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD-Ukraine-00014574).

1. *Zukrovska M., Komarenska E.* Influence of reaction conditions on the selectivity of the process of epoxidation of oct-1-ene by tert-butyl hydroperoxide in the presence of MoB // *Chem. Technol. Appl. Subst.* 2023. Vol. 6, No. 1. P. 22–26.  
DOI: <https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.022>
2. *Li H., Jiang C., Chen C., Terentiev A.* Electrolyte olefin epoxidation for sustainable synthesis of epoxy compounds // *Green Chem.* 2025. Vol. 27, No. 11. P. 9414–9418.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/d5gc02487k>
3. *Levenese S., Tovalenes P., Russo V.* Catalytic epoxidation reaction – an overview // *Catalysis.* 2024. Vol. 14, No. 5. Art. 285. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal14050285>
4. *Dutka V., Derkach Yu., Savitska O., Stakhurska K.* Influence of reaction environment of rate of electrophilic oxidation reactions with participation of hydroxy acids // *Proc. Shevchenko Sci. Soc.* 2007. Vol. XVIII. P. 29–38.
5. *Dutka V. S.* Effect of solvents on the rate of epoxidation of pynene by peroxyacids // *Ukr. Chem. J.* 1997. Vol. 63, No. 2. P. 115–117.
6. *Ahmat Y., Madady S., Charbonneau L., Kaliaguine S.* Epoxidation of terpenes // *Catalysis.* 2021. Vol. 11, No. 7. P. 647–650.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11070847>
7. *Lyuta O.* Preparation of oxygen-containing compounds based on  $\Delta^3$ -carene // *Reports NASU.* 1996. No. 9. P. 133–135.
8. *Parker W. E., Rucciuti C. Ogg G. I., Swern D. II.* Preparation, characterization and polarographic behavior of long chain aliphatic peracids // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, No. 15. P. 1037–1041. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01620a023>
9. *Weisberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A. and Toops E. E. Jr.* *Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications.* New York: Interscience, 1955.
10. *Gordon F. J. and Ford R. F.* *The chemist's Companion, A Handbook of Practical Data Techniques and References.* New York: Wiley, 1972.
11. *Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // Quant. Struct. – Act. Relat.* 1985. Vol. 4, No. 1. P. 29.
12. *Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov G. E.* *Linear Energy Relationships to chemical kinetics.* Nova Science Publishers, Inc. New York. 2009. 82 p.
13. *Zaikov G. E., Makitra R. G., Midyana G. G., Bazyllyak L. I.* Influence of the Solvents on Some Radical Reactions, in *Chem. Research Appl. Series.* Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010. 130 p.

## INFLUENCE OF ORGANIC SOLVENTS ON THE RATE OF OXIDATION OF $\Delta^3$ -CARENE BY PEROXIDECANIC ACID

V. Dutka<sup>1</sup>, H. Midyana<sup>2</sup>, Yu. Dutka<sup>2</sup>, K. Likhodid<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>*Department of Physical Chemistry of Combustible Fossils,  
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry  
named after L. M. Lytvynenko NAS of Ukraine,  
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine;*

<sup>3</sup>*Lviv State University of Life Safety  
Kleparivska Str., 3, 79000 Lviv, Ukraine  
\*e.mail: vdutka@ukr.net*

The effect of organic solvents on the reaction rate of epoxidation of  $\Delta^3$ -carene by peroxydecanoic acid was studied. The reaction mechanism includes two stages. In the first stage, the radical intermediate  $\Delta^3$ -carene peroxyacid is rapidly formed. During the second stage, the intermediate decomposes to give decanoic acid and  $\Delta^3$ -carene epoxide. The first and second stages are influenced by the organic solvent in which the reaction is carried out. The rate constants of the studied reaction and the activation energy of the epoxidation process have been found. The activation energies vary within wide limits from 20.4 to 57.7 kJ/mol. Correlation equations were found that relate reaction rate constants to the basic properties of organic solvents. At 303 K, the equation was obtained:

$$\lg k = 0.4697 + (4.3915 \pm 1.0712) \cdot f_1(n^2) + (-0.6956 \pm 0.2186) f_2(\epsilon) + (-0.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \cdot B + (-3.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \cdot E_T + (0.0336 \pm 0.0061) \cdot \delta^2 + (-5.0 \pm 1.5) \cdot 10^{-3} \cdot V_M.$$

Excluding parameters that do not affect the oxidation rate from the review led to a two-parameter equation:

$$\lg k = 1.2685 + (-4.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \cdot E_T + (0.0259 \pm 0.0058) \cdot \delta^2.$$

N = 12; R = 0.9593; S = 0.1021.

The multiple correlation coefficient decreased slightly.

**Keywords:**  $\Delta^3$ -carene, peroxyacids, rate constants, activation energies, correlation equations

Стаття надійшла до редколегії 06.11.2025

Після доопрацювання 20.01.2026

Прийнята до друку 12.02.2026

Оприлюднена онлайн 29.05.2026