

УДК 542.943.7:541.127:511.12.038.2:547.82

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.022>

Володимир ДУТКА¹, Галина МІДЯНА², Юрій ДУТКА², Олена ПАЛЬЧИКОВА³

ОКИСНЕННЯ АКРИДИНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vdutka@ukr.net

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

³Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

Вивчено швидкість окиснення акридину (АН) 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 засвідчує наявність компенсаційного ефекту в 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.

Вступ

Процеси окиснення ароматичних азотовмісних гетероциклічних сполук широко застосовують для одержання різноманітних сполук, які використовують в органічному синтезі для одержання фізіологічно активних речовин, антиоксидантів, агентів зі специфічними властивостями та ін. [1, 2]. Під час окиснення похідних акридину часто спостерігається хемілюмінесценція. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами відбувається м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів [3]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками вивчали в [4, 5], однак вплив реакційного середовища на такі процеси маловивчений. Можна очікувати, що розчинник, який використовується у реакції, буде впливати на швидкість і на вихід продуктів реакції.

Мета нашої праці – вивчити швидкість окиснення акридину (АН) у різних органічних розчинниках пероксидекановою кислотою та шукати кореляційні рівняння, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників з спостережуваними константами окиснення й енергетичними параметрами реакції. Результати такого

дослідження можуть бути корисними у виборі реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю акридину.

Матеріали та методика експерименту

Ми використовували пероксидеканову кислоту (ПДК), яку одержували реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [6]. Після синтезу отриманий препарат кілька разів очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [7]. 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 очищали за методиками [8, 9] 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, всі досліди проводили в атмосфері аргону і в інтервалі температур 303–323 К. Розчин акридину з концентрацією 0,05 моль/л у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і витримували за заданої температури. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПДК концентрацією 0,05 моль/л і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу й аналізували їх на вміст пероксикислоти, яка не прореагувала, йодометрично [7]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення не перевищувала 4 % відн.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції окиснення АН застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [10], 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) із швидкістю реакції окиснення.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма, взяли з праць Макітри Р.Г. [11, 12]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю реакції окиснення акридину з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння набуває вигляду

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

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 чинників;

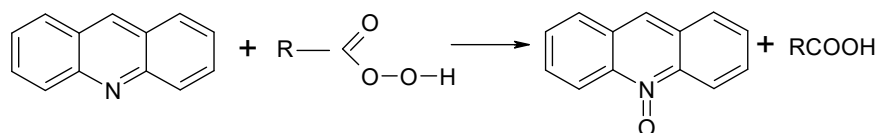
параметри E_T і B враховують специфічну сольватацію, тоді як Y і P – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником;

k – константа швидкості реакції в розчиннику;

a_0 – константа швидкості реакції в газовій фазі (приймається, що в газовій фазі $Y = P = E_T = B = 0$); 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.

Експериментальні дані та їхнє обговорення

Акридин, взаємодіючи з пероксидекановою кислотою (ПДК), утворює N -оксид акридину. Реакція перебігає за схемою:



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 (див. рис. 1).

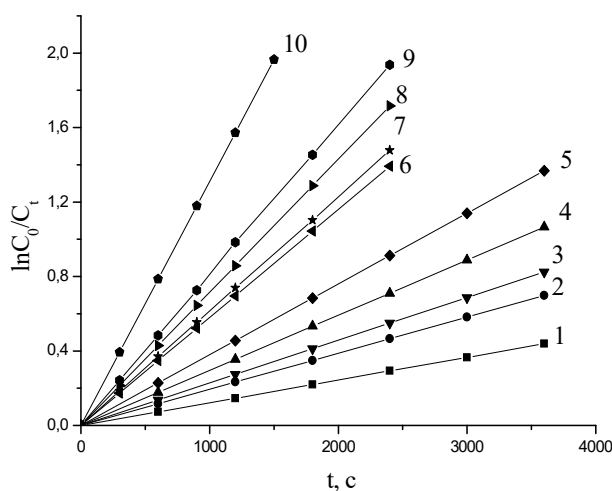


Рис. 1. Кінетичні криві реакції окиснення акридину пероксидекановою кислотою при 313К. Розчинник: 1 – ацетон; 2 – етилацетат; 3 – толуол; 4 – оцтова кислота; 5 – етилметилкетон; 6 – бензен; 7 – хлорбензен; 8 – пропанол-2; 9 – хлороформ; 10 – діоксан.

Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation of acridine by peroxydecanoic acids at 313 K. Solvents: 1 – acetone; 2 – ethylacetat; 3 – toluen; 4 – acetic acid; 5 – ethylmethylketon; 6 – benzene; 7 – chlorbenzene; 8 – propanol-2; 9 – chloropfhorm; 10 – dioksane.

В ацетоні за 313 К швидкість окиснення найменша, тоді як в діоксані константа швидкості окиснення (k) понад 10 разів вища. За тангенсом кута нахилу залежностей, отриманих за різних температур, розраховані числові величини k для досліджуваних розчинників за цих температур (табл. 1).

Таблиця 1

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

Table 1

Apparent rate constants of the oxidation of acrydine by peroxydecanoic acid (initial concentrations of PDK and AN – 0.05 mol/l)

Номер за/п	Розчинник	$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}, \Delta k = \pm 0,04k$					$E_a,$ кДж/моль $\Delta E = \pm 5,0$
		303K	308K	313K	318K	323K	
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	Толуол	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.

За температурною залежністю величин k розраховано сумарні енергії активації (E_a) процесу окиснення акридину ПДК. Числові значення E_a наведено в табл. 2.

Таблиця 2

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

Table 2

Energies of activation and transition state parameters for the oxidation acrydine by peroxydecanoic acid (initial concentrations of PDK and AN – 0.05 mol/l)

Номер за/п	Розчинник	$E_{ак},$ 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	Толуол	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.

Пошук кореляційних залежностей, які зв'язують ефективні константи швидкості окиснення акридину ПДК для температури 303 К привів до рівняння з дуже низьким множинним коефіцієнтом кореляції (R), який дорівнює 0,7886, що свідчить про незадовільну кореляцію. Найбільше відхилення від залежності вносять дані, одержані в хлороформі та етилацетаті. Виключення із розрахунків цих даних привело до зростання R до 0,9999 і кореляційного рівняння

$$k = -543,0103 + (2151,3271 \pm 23,1157) f(n) - (16,7150 \pm 2,7811) f(\varepsilon) + (0,6881 \pm 0,0066) B + (1,5557 \pm 0,0755) E_T - (0,0422 \pm 0,0048) \delta^2 - (1,3285 \pm 0,0273) V_M \quad (2)$$

$$N = 8; S = 0,3683; F = 188,0414;$$

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

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,1678; -0,3953; 0,3060; -0,1851; 0,3799; -0,1020. Виключивши параметри, які не впливають на швидкість процесу, а саме: $f(\varepsilon)$, δ^2 , E_T , отримуємо трипараметрове рівняння регресії

$$k = -433,0056 + (1997,7335 \pm 1101,3334) f(n) + (0,6354 \pm 0,0295) B - (1,5953 \pm 0,1415) V_M \quad (3)$$

$$N = 8; R = 0,9928; S = 3,1560; F = 2,6385.$$

Збільшення числових значень параметрів $f(n)$ та B буде приводити до росту k , а ріст V_M гальмуватиме реакцію.

Пошук кореляційного рівняння для реакції окиснення акридину ПДК за 308 К привів до шестипараметрового рівняння з низьким значенням $R = 0,7602$. Виключення з розгляду даних, отриманих у хлороформі, привело до зростання R (0,9472), а ігнорування даними, отриманими в толуолі, збільшило числове значення R до 0,9980, що свідчить про відмінну кореляцію. Кореляційне рівняння, яке отримали, набуло вигляду

$$k = -465,1656 + (1335,4585 \pm 80,5739) f(n) - (192,1579 \pm 15,5757) f(\varepsilon) + (0,5610 \pm 0,0282) B + (3,0483 \pm 0,4387) E_T - (0,0049 \pm 0,0245) \delta^2 + (0,4485 \pm 0,1291) V_M \quad (4)$$

$$N = 8; R = 0,9980; S = 2,0489; F = 41,9588;$$

коефіцієнти парної кореляції (r_i) 0,3910; -0,5939; 0,2011; -0,3091; 0,3062; 0,1779. Зауважимо, що ігнорування даними, отриманими в хлороформі та толуолі, привело до зменшення R від 0,9972 до 0,9590.

Аналіз отриманого рівняння (4) виявив, що параметри δ^2 , V_M та E_T не впливають на процес окиснення. Виключивши ці параметри, отримуємо рівняння регресії

$$k = -291,7702 + (1182,5940 \pm 206,3027) f(n) - (109,8478 \pm 46,3069) f(\varepsilon) + (0,5286 \pm 0,0754) B \quad (5)$$

$$N = 8; R = 0,9590; S = 9,2311; F = 0,3823.$$

Кореляційне рівняння для реакції окиснення акридину ПДК за 313 К привело до виразу з низьким множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,7548$. Аналіз свідчить про те, що найбільше відхилення вносять результати, отримані в хлороформі. Виключення з розгляду даних, отриманих у цьому розчиннику, привело до

росту R (0,9416). Наступне виключення результатів окиснення в етилацетаті привело до зростання R до 0,9987 та одержання рівняння

$$k = -814,0869 + (3516,0203 \pm 120,4506)f(n) + (30,1068 \pm 14,4917)f(\varepsilon) + \\ + (1,1311 \pm 0,0343)B + (2,0746 \pm 0,3932)E_T - (0,2037 \pm 0,0250)\delta^2 - \\ - (2,5048 \pm 0,1420)V_M \quad (6)$$

$$N = 8; R = 0,9987; S = 1,9193; F = 9,8137.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,1550; -0,4064; 0,3204; -0,2353; 0,2820; 0,1044.

Аналіз рівняння (6) засвідчує, що на швидкість процесу окиснення практично не впливають параметри $f(\varepsilon)$, E_T , δ^2 . Виключивши ці параметри, отримуємо кореляційне рівняння

$$k = -611,4768 + (2802,2224 \pm 199,4105)f(n) + (0,9044 \pm 0,0581)B - \\ - (2,1910 \pm 0,2785)V_M \quad (7)$$

$$N = 8; R = 0,9862; S = 6,2106; F = 0,9734.$$

Аналіз даних для реакції окиснення акридину ПДК за 318 К, як і у всіх інших випадках, привів до рівняння з низьким значенням множинного коефіцієнта кореляції R всього 0,7261. Як і у випадку даних за нижчих температур, найбільше відхилення від залежності дають константи швидкості окиснення, одержані в хлороформі та толуолі. Виключення з розгляду цих результатів призвело до збільшення R (0,9982) і рівняння набуло вигляду

$$k = -708,7137 + (2148,4326 \pm 120,8386)f(n) - (325,9118 \pm 23,3593)f(\varepsilon) + \\ + (0,9461 \pm 0,0423)B + (5,2294 \pm 0,6580)E_T - (0,0991 \pm 0,0368)\delta^2 + \\ + (0,4949 \pm 0,1936)V_M \quad (8)$$

$$N = 8; R = 0,9982; S = 3,0727; F = 5,2713.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,3444; -0,6224; 0,2371; -0,3067; 0,2649; 0,1342.

Аналіз рівняння (8) виявив, що параметри E_T , δ^2 та V_M практично не впливають на константи швидкості окиснення, але послідовне їхнє виключення приводить до зменшення R до 0,9617 та кореляційного рівняння

$$k = -388,8034 + (1662,9800 \pm 313,4735)f(n) - (221,2833 \pm 70,3626)f(\varepsilon) + \\ + (0,8092 \pm 0,1145)B \quad (9)$$

$$N = 8; R = 0,9617; S = 5,2731; F = 0,3617.$$

Для реакції окиснення акридину ПДК за 323 К, як і у випадку для нижчих температур, отримано кореляційне рівняння з дуже низьким значенням $R = 0,7489$. Виключення з розгляду даних, отриманих у хлороформі та толуолі, призвело до зростання $R = 0,9990$ та кореляційного рівняння

$$k = -836,9227 + (2573,8362 \pm 1106,0714)f(n) - (415,1423 \pm 20,5047)f(\varepsilon) + \\ + (1,1183 \pm 0,0371)B + (6,9668 \pm 0,5776)E_T - (0,1194 \pm 0,0323)\delta^2 + \\ + (0,2849 \pm 0,1699)V_M \quad (10)$$

$$N = 8; R = 0,9990; S = 2,6972; F = 8,1400.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять 0,3013; -0,6123; 0,2542; -0,2115; 0,3253; 0,0215.

Виключивши параметри, які не впливають на швидкість процесу, а саме δ^2 і V_M – рівняння регресії матиме вигляд

$$k = -711,9457 + (2336,6504 \pm 120,0899)f(n) - (396,6437 \pm 26,5260)f(\varepsilon) + (1,0164 \pm 0,0411)B + (4,9951 \pm 0,4322)E_T \quad (11)$$

$$N = 8; R = 0,9967; S = 4,9258; F = 2,5114.$$

Пошук кореляційних залежностей для енергії активації досліджуваного процесу призвів до рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9518$, що свідчить про «задовільну» кореляцію. Виключення з розгляду даних, отриманих для бензену, привело до росту R (0,9862) та рівняння

$$E_a = 104,7123 + (144,7151 \pm 60,4311)f(n) + (78,8403 \pm 11,7318)f(\varepsilon) + (0,0873 \pm 0,0180)B - (0,5772 \pm 0,0010)E_T - (0,1306 \pm 0,0192)\delta^2 - (0,8348 \pm 0,0983)V_M \quad (12)$$

$$N = 9; R = 0,9862; S = 1,8035; F = 3,1842.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять $-0,7453$; $0,5539$; $0,4216$; $0,5002$; $0,0360$; $-0,6954$.

Аналіз отриманої залежності (12) виявив, що параметр E_T мало впливає на енергію активації та виключення його з кореляційного рівняння, приводить до незначного зменшення R (0,9806), тоді як виключення ще й параметра $f(n)$ зменшує R до 0,9663 та приводить до чогирипараметрового рівняння

$$E_a = 104,6924 + (50,3320 \pm 12,6429)f(\varepsilon) + (0,0557 \pm 0,0137)B - (0,1201 \pm 0,0188)\delta^2 - (0,5573 \pm 0,0782)V_M \quad (13)$$

$$N = 9; R = 0,9663; S = 2,8058; F = 1,3842.$$

Оскільки величини ΔS^\ddagger від'ємні, то знак цієї величини у розрахунках ми не враховували. Пошук залежностей для параметра перехідного стану досліджуваної реакції ΔS^\ddagger привів до кореляційного рівняння з невисоким коефіцієнтом множинної кореляції всього 0,9264. Виключення з розгляду величини, отриманої в бензені, призвело до зростання R до 0,9738 та рівняння

$$\Delta S^\ddagger = 26,5437 - (485,6403 \pm 257,5634)f(n) - (267,6562 \pm 50,0021)f(\varepsilon) - (0,2236 \pm 0,0767)B + (1,5043 \pm 1,3704)E_T + (0,3599 \pm 0,0818)\delta^2 + (2,5629 \pm 0,4188)V_M \quad (14)$$

$$N = 9; R = 0,9738; S = 7,6867; F = 0,5478.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять $0,7139$; $-0,6224$; $-0,3560$; $-0,5788$; $-0,1045$; $0,7351$.

Аналіз залежності (14) свідчить про те, що параметри розчинників E_T та $f(n)$ суттєво не впливають на величину ΔS^\ddagger . Виключення цих параметрів з розгляду призвело до рівняння

$$\Delta S^\ddagger = 7,6853 - (180,4414 \pm 45,7226)f(\varepsilon) - (0,1142 \pm 0,0496)B + (0,3133 \pm 0,0672)\delta^2 + (1,7300 \pm 0,2828)V_M \quad (15)$$

$$N = 9; R = 0,9539; S = 10,1469; F = 0,3285.$$

Для параметра перехідного стану ΔG^\ddagger отримали рівняння з дуже низьким значенням $R = 0,7723$. Виключення з розгляду результатів, отриманих в метилетилкетоні, привело до росту R до 0,9629 та кореляційного рівняння

$$\Delta G^\ddagger = 81,5279 + (55,6629 \pm 21,5084)f(n) + (1,9464 \pm 4,1835)f(\epsilon) + (0,0451 \pm 0,0071)B + (0,3487 \pm 0,1001)E_T - (0,0524 \pm 0,0077)\delta^2 - (0,0184 \pm 0,0285)V_M \quad (16)$$

$$N = 9; R = 0,9862; S = 0,5596; F = 6,2871.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, становлять $-0,3806$; $-0,1198$; $0,4873$; $-0,1010$; $-0,2521$; $0,0272$.

Аналіз залежності (16) виявив, що параметри $f(\epsilon)$ та V_M практично не впливають на величину ΔG^\ddagger і виключення з розгляду цих параметрів приводить до зменшення множинного коефіцієнта кореляції R до 0,9567 та кореляційного рівняння

$$\Delta G^\ddagger = 85,7173 + (51,6942 \pm 17,9137)f(n) + (0,0434 \pm 0,0065)B + (0,3079 \pm 0,0916)E_T - (0,0501 \pm 0,0075)\delta^2 \quad (17)$$

$$N = 9; R = 0,9567; S = 0,6034; F = 5,6938.$$

Отож, знайдено сумарні константи швидкості реакції окиснення та енергії активації в різних органічних середовищах. За допомогою кореляційних рівнянь, які зв'язують константи швидкості окиснення акридину з основними фізико-хімічними параметрами розчинників, можна зробити висновок, що за різних температур позитивний вплив на цей процес мають поляризованість і основність середовища. Між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, яка свідчить про наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Prilezhaeva E. N. Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974. 332 p. (in Russian).
2. Antonovskii V. L. Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya. 1972. 448 p. (in Russian).
3. 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 (<https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>).
4. Tolstikov G. A. Reaktsii gidroperekisnogo okisleniya (Hydroperoxide Oxidation), Moscow, Nauka, 1974. 200 p. (in Russian).
5. Dutka V., Kovalskiy Ya., Aksimentyeva O., Tkachuk N., Oshapovska N., Halechco H. Molecular modeling of acridine oxidation by peroxyacids. Chem. & Chem. Technol. 2019. Vol. 13(3). P. 334–340 (<https://doi.org/10.23939/chcht13.03.334>).
6. 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(15). P. 4037–4041 (<https://doi.org/10.1021/ja01620a023>).
7. Antonovskii V. L., Buzulanova M. M. Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow: Khimiya. 1978. 308 p. (in Russian).
8. Weinberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A. and Toops E. E. J. Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications, New York: Intersci. 1955. 2nd ed. 520 p. (in Russian).
9. Gordon F. J., Ford R. F. The chemist's Companion, New York: Wiley 1972. 541 p. (in Russian).

10. 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. (https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8660-9_5).
11. Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov E. E. *Correlation Analysis in Chemistry of Solution - Utrecht-Boston: VSP*. 2003. 319 p. (<https://doi.org/10.1201/b12185>).
12. Makitra R. G., Pirig Ja. N., Kivelyuk R. Available from VINITI. M., 1986. N 628–B86 (in Russian).

SUMMARY

Volodymyr DUTKA¹, Galyna MIDYANA², Yuriy DUTKA², Olena PAL'CHIKOVA³

**OXIDATION OF THE ACRYDINE BY PEROXYDECANIC ACID
IN VARIOUS ORGANIC SOLVENTS**

¹Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mehofdiy Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,
e-mail: vdutka@ukr.net

²Department of the Physical Chemistry of Fossil Fuels,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of UNAS,
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine

³Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of
National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova St. 3a, 79060 Lviv, Ukraine

The rate of oxidation reaction of the acrydine with peroxydecanoic acid in various organic solvents was studied. It has been found the effective rate constants (k) and the activation energy (E_a) of studied process. 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 inflation of solvation peroxyacid and acrydine 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:

$$k = -388.8034 + (1662.9800 \pm 313.4735)f(n) - (221.2833 \pm 70.3626)f(\epsilon) + (0.8092 \pm 0.1145)B$$

$$N = 8; R = 0.9982; S = 3.0727; F = 5.2713.$$

The polarizability, polarization and basicity, of solvent have effect on the oxidation process. The influence of electrophilicity polarization and molar volume on the rate of oxidation of acrydine decay process is negligible. 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:

$$E_a = 104.6924 + (50.3320 \pm 12.6429)f(\epsilon) + (0.0557 \pm 0.0137)B - (0.1201 \pm 0.0188)\delta^2 - (0.5573 \pm 0.0782)V_m$$

$$N = 9; R = 0.9663; S = 2.8058; F = 1.3842.$$

The polarizability, 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: acrydine, oxidation reaction, peroxyacids; rate constant, activation energy; correlation equation; effect of solvent.

Стаття надійшла 25.01.2020.
Після доопрацювання 13.02.2020.
Прийнята до друку 25.02.2020.