

УДК 547.832.54-39.547.832

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.090>

Володимир ДУТКА¹, Галина МІДЯНА², Юрій ДУТКА², Олена ПАЛЬЧИКОВА²

N-ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ 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 імені Л.М. Литвиненка
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

Вивчено вплив різних органічних розчинників на швидкість окиснення хіноліну (ХН) пероксикислотами. Механізм процесу окиснення охоплює швидке формування проміжної сполуки хінолін-пероксикислота, яка розкладається, утворюючи N-оксид хіноліну та відповідну карбонову кислоту. Розчинник, в якому відбувається процес окиснення, впливає на першу та другу стадію. Визначені сумарні константи швидкості реакції окиснення (k) і енергії активації ($E_{ак}$) в органічних середовищах. Природа пероксикислоти практично не впливає на швидкість окиснення хіноліну. Знайдено кореляційні рівняння, які зв'язують сумарні константи швидкості окиснення хіноліну з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

Ключові слова: хінолін, окиснення, пероксикислоти, енергія активації, кореляційні рівняння, механізм.

Вступ

Окиснення ароматичних нітрогеновмісних гетероциклічних сполук широко використовують на практиці. Залежно від окисника процес окиснення відбувається за різними механізмами з утворенням цінних продуктів реакції. Реакцію окиснення хіноліну (ХН) та його похідних пероксидом водню часто використовують для повної деградації нітрогеновмісних сполук, бо ці речовини є одними з небезпечних забруднювачів води [1, 2]. Використання для окиснення нітрогеновмісних гетероциклічних сполук перманганату калію дає змогу отримувати багато цінних продуктів [3, 4]. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксикислотами (ПК) перебігає м'яко та приводить до утворення відповідних N-оксидів [5–9]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками описані в [10–13], однак вплив реакційного середовища на ці процеси маловивчені. В останніх працях з вивчення окиснення ХН та інших органічних сполук процес проводили у водних розчинах як окисних, здебільшого застосовували пероксиоцтову кислоту [14–17]. Розчинник, який застосовують в реакції, буде впливати на швидкість і на вихід

продуктів окиснення. В працях [18, 19] зазначено, що спектральні характеристики похідних хіноліну залежать від природи розчинника, в якому проводять дослідження, що пов'язано зі зміною реакційної здатності ароматичної сполуки. Розчинник впливає на реакційну здатність пероксикислоти [20, 21].

Мета нашої праці – вивчити швидкості окиснення хіноліну в різних органічних розчинниках пероксикислотами, пошук кореляційних рівнянь, які зв'язують фізико-хімічні властивості розчинників з константами швидкості окиснення та енергетичними параметрами реакції. Результати такого дослідження можуть бути корисними у виборі реакційного середовища для окиснювальних процесів за участю ХН.

Експериментальна частина

Пероксикислоти одержували за реакцією відповідної карбонової кислоти з пероксидом водню (60 %) за наявності концентрованої сульфатної кислоти [22]. Після синтезу отриманий препарат кілька разів очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [23]. У всіх кінетичних дослідах використовували зразки ПК з вмістом активного кисню не менше 99,0%. Основною домішкою у препаратах ПК були відповідні карбонові кислоти. Пероксидензойну кислоту отримували за методикою [8]. Органічні розчинники та хінолін очищували за методиками [24–26], фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення хіноліну проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К, всі досліди проводили в атмосфері аргону та в інтервалі температур 303–323 К. Розчин ХН в органічному розчиннику визначеної концентрації вводили у реактор та витримували за заданої температури. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПК та відзначали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу, аналізували їх на вміст пероксикислоти, яка не прореагувала, йодометрично [23]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення ХН не перевищувала 3 % відн.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції окиснення ХН застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [27], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників: 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. [28, 29]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю реакції окиснення хіноліну з переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння набуло вигляду

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

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 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.

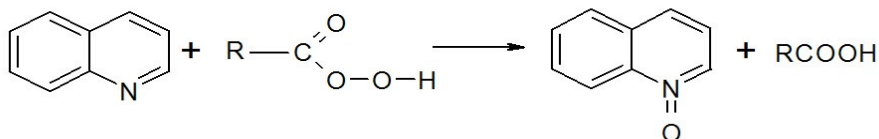
Параметри E і B враховують специфічну сольватацію, тоді як Y і P – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником;

k – константа швидкості реакції в розчиннику;

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

Процес окиснення ХН пероксикислотою відбувається з утворенням N – оксиду хіноліну та відповідної карбонової кислоти:



Кінетичні криві досліджуваної реакції окиснення ХН в органічних розчинниках лінійні в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t , що свідчить про те, що кінетику процесу можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку (рис. 1). За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_t)$ від t знаходили ефективні константи швидкості окиснення (k). Під час наших дослідів не спостерігалось витрати ПК на інші реакції. Термічний розклад пероксикислот спостерігається за значно вищих температур [30, 31].

Збільшення температури приводить до зростання швидкості реакції. За температурною залежністю величин k розраховані ефективні енергії активації процесу (E_a). Числові значення констант швидкості окиснення і E_a наведені у табл. 1. Значення E_a є межах 28,3–87,2 кДж/моль і близькі до відповідних величин окиснення ненасичених сполук або сульфоксидів пероксикислотами [32, 33].

На підставі експериментальних даних розраховано параметри перехідного стану досліджуваної реакції (табл. 2).

Між величинами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, тобто у серії наших дослідів спостерігається компенсаційний ефект [34]. Вивчення впливу природи пероксикислоти на швидкість окиснення ХН в ацетоні подано у табл. 3. На швидкість окиснення ХН в ацетоні природа пероксикислоти практично не впливає.

На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН-ПДК, яка розкладається на другій стадії, утворюючи продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення проходить швидко і характеризується константою рівноваги (K), а друга стадія, яка визначає загальну швидкість реакції, – «істинною»

константою швидкості (k_2). На першу та другу стадію впливає розчинник, в якому відбувається процес. Враховуючи ці схеми, можна отримати кінетичне рівняння, яке буде описувати процес окиснення хіноліну пероксикислотою. Першу стадію реакції окиснення ХН можна описати константою рівноваги K

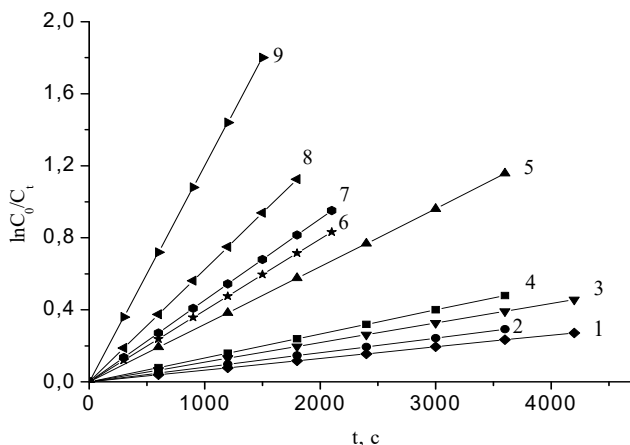
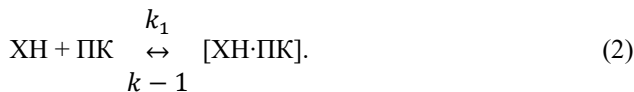


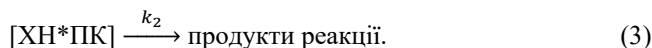
Рис. 1. Кінетичні криві реакції окиснення хіноліну за 323 К.

Розчинник: 1 – бутилацетат; 2 – оцтова кислота; 3 – пропанол-2; 4 – ацетон; 5 – хлорбензен; 6 – тетрахлорметан; 7 – нітробензен; 8 – бензен; 9 – хлороформ; (вихідні концентрації ХН і ПДК рівні 0,05 моль/л).

Fig. 1. Kinetic curves of the quinoline oxidation at 323 K.

Solvents: 1 – butyl acetat; 2 – acetic acid; 3 – propanol-2; 4 – acetone; 5 – chlorobenzene; 6 – tetrachloromethane; 7 – nitrobenzene; 8 – benzene; 9 – chloroform; (initial concentrations of quinoline and peroxydecanoic acid are 0.05 mol/l).

Розклад проміжної сполуки $[\text{ХН}\cdot\text{ПК}]$ буде стадією процесу, яка визначає загальну швидкість процесу. Її можна охарактеризувати «істинною» константою швидкості (k_2) реакції окиснення



Швидкість процесу можна описати рівнянням

$$W = -\frac{d[\text{ПК}]}{dt} = \frac{k_2[\text{ХН}]_0}{K_n + [\text{ХН}]_0} \cdot [\text{ПК}], \quad (4)$$

де

$$K_n = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}, \quad (5)$$

а $[XH]_0$ – вихідна концентрація хіноліну у розчині. Позаяк псевдомомолекулярна константа дорівнює

$$k'_{эф} = \frac{k_2[XH]_0}{K_n + [XH]_0}, \quad (6)$$

то за залежностями в координатах $1/k$ від $1/[XH]$ можна отримати числові значення k_2 та K_n . Величина зворотна до K_n , позначається як K і є константою рівноваги утворення комплексу (проміжної сполуки) ПК з хіноліном. У цьому випадку величиною k_2 в рівнянні (4) можна знехтувати порівняно з k_1 . Для перевірки запропонованих рівнянь (2–6) були проведені досліди за постійної концентрації ПДК і з різним вмістом хіноліну у розчині.

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості окиснення хіноліну пероксидеканою кислотою (ПДК) у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації ПДК і ХН – 0,05 моль/л)

Table 1

Effective rate constants of quinoline oxidation by peroxydecanoic acid in the studied solvents (initial concentrations of peroxydecanoic acid and quinoline are 0.05 mol/l)

Номер за п/п	Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,03k$					* $E_{ак}$, кДж/моль
		303К	308К	313К	318К	323К	
1.	Ацетон	4,68	6,10	7,85	8,70	13,3	42,1
2.	Бензол	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	42,0
3.	Оцтова к-та	3,95	4,45	6,00	6,65	8,10	29,6
4.	Пропанол-2	2,05	4,70	7,06	8,08	10,9	63,0
5.	Хлорбензен	15,6	18,2	20,1	25,2	32,0	28,3
6.	Хлороформ	14,9	17,6	29,3	61,5	120	87,2
7.	Бутилацетат	2,00	3,83	4,68	5,35	6,50	43,5
8	Нітробензен	21,6	24,6	30,9	42,8	45,3	32,8
9.	Тетрахлорметан	10,2	14,8	16,3	28,2	39,7	53,9

* $E_{ак}$ визначена з похибкою $\pm 5,0$ кДж/моль.

Таблиця 2

Активацийні параметри процесу окиснення хіноліну пероксидеканою кислотою (ПДК) в органічних розчинниках

Table. 2

Activation parameters of quinoline oxidation by peroxydecanoic acid in organic solvents

Номер за п/п	Розчинник	$E_{ак}$, кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
1.	Ацетон	42,1	39,4	216,4	111,6
2.	Бензол	42,0	39,3	210,9	107,4
3.	Оцтова к-та	29,6	26,9	232,3	101,9
4.	Пропанол-2	63,0	60,4	126,2	101,1
5.	Хлорбензен	28,3	25,6	224,8	98,2
6.	Хлороформ	87,2	84,5	31,6	94,7
7.	Бутилацетат	43,5	41,0	190,9	102,5
8.	Нітробензен	32,8	30,1	208,1	97,3
9.	Тетрахлорметан	53,9	51,3	143,7	97,7

Таблиця 3

Ефективні константи швидкості окиснення хіноліну різними пероксикислотами.
Розчинник – ацетон. Вихідні концентрації ХН і ПДК 0,05 моль/л

Table 3

Effective rate constants of quinoline oxidation by different peroxy acids.
Solvent – acetone. Initial concentrations of quinoline and peroxy acids are 0.05 mol/l

Пероксикислота	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}, \Delta k = \pm 0,04k$					$*E_a,$ кДж/моль
	303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
Пероксипентанова	4,87	6,37	8,18	11,1	13,8	43,1
Пероксиоктанова	4,59	5,67	7,67	8,70	13,8	45,6
Пероксинонанова	4,82	6,22	8,06	10,5	13,6	45,7
Пероксидеканова	4,68	6,10	7,83	10,0	13,3	42,1
Пероксидеканова	4,77	6,22	8,06	10,2	13,6	42,2
Пероксибензойна	4,40	5,80	7,36	9,50	12,6	42,3

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

Залежність величин k від концентрації хіноліну в ацетоні, бензені, пропанолі-2, хлороформі і тетрахлорметані за температури 323 К наведена у табл. 4. Збільшення концентрації хіноліну у реакційному середовищі приводить до росту ефективних псевдомомолекулярних констант (k) швидкості окиснення. Для розчину ацетону зі зміною концентрації (С) хіноліну з 0,015 до 0,2 моль/л приводить до росту k з $4,20 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ до $45,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, або більше ніж в 10 разів. У цих самих умовах з такою ж зміною концентрації ХН в тетрахлорметані константа швидкості зростає в меншій мірі всього у 7,1 раза (табл. 4). Залежності $1/k$ від $1/[ХН]$ лінійні (рис. 2), що дало змогу визначити числові значення K і k_2 . Як і варто було очікувати, величини K і k_2 залежать від природи розчинника, в якому проходить процес окиснення (табл. 4). Пропанол-2 і ацетон утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки з молекулами пероксикислоти, тому реакційна здатність окисника суттєво змінюється. Можливість утворення асоціатів ПК-розчинник приводить до зменшення величини K (табл. 4). Для розчинників, у яких не відбувається така взаємодія, числові значення K перебувають в інтервалі значень 5,1–7,8. Числові значення величин констант k_2 для пропанолу-2, ацетону та тетрахлорметану близькі (табл. 4). Проведення процесу у бензені і хлороформі приводить до росту величини k_2 .

Таблиця 4

Залежність ефективних констант швидкості окиснення (k) хіноліну пероксидекановою кислотою ($C_0 = 0,05$ моль/л)

Table 4

Dependence of the effective rate constants (k) of quinoline oxidation by peroxydecanoic acid ($C_0 = 0.05 \text{ mol/l}$)

Розчинник	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}; \Delta k = 0,03 k$							k_2 $10^4,$ c^{-1}	K
	Концентрація хіноліну, моль/л								
	0,015	0,030	0,050	0,065	0,100	0,150	0,200		
Пропанол-2	3,34	3,67	10,9	13,9	20,7	29,6	37,7	20,9	1,1
Ацетон	4,2	8,17	13,3	17,0	25,2	35,9	45,5	23,5	1,2
Тетрахлорметан	13,6	25,5	39,7	55,2	64,9	83,2	96,9	19,2	5,1
Бензен	22,5	41,5	62,5	75,9	101	127	–	26,3	6,2
Хлороформ	45,7	81,1	120	143	187	–	–	42,7	7,8

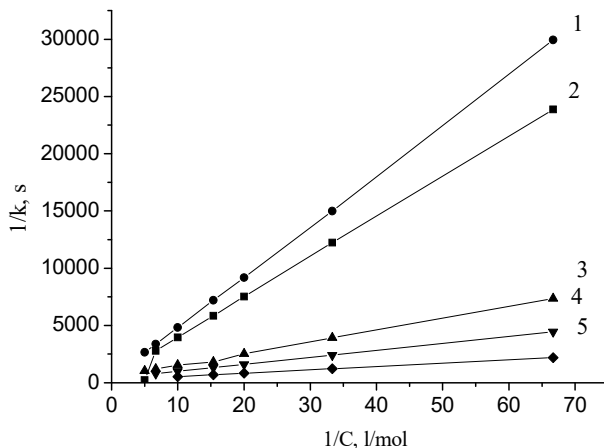


Рис. 2. Залежності $1/k$ від $1/C$ за температури 323 К. Розчинник: 1 – пропанол-2; 2 – ацетон; 3 – тетрачлорметан; 4 – бензен; 5 – хлороформ.

Fig. 2. Dependence of $1/k$ on $1/C$ at 323 K. Solvent: 1 – propanol-2; 2 – acetone; 3 – tetrachloromethane; 4 – benzene; 5 – chloroform.

Пошук кореляційних залежностей, які зв'язують константи швидкості окиснення хіноліну за 303 К з основними фізико-хімічними властивостями розчинників, привів до шестипараметрового рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $R=0,9899$

$$\lg k = 0,2103 + (11,2719 \pm 1,7750)f(n) + (1,2126 \pm 0,3906)f(\epsilon) + (0,0002 \pm 0,0008)B - (0,0209 \pm 0,0079)E_T - (0,0019 \pm 0,0007)\delta^2 - (0,0130 \pm 0,0018)V_M \quad (7)$$

$$N = 9; R = 0,9899; S = 0,0591; F = 119,4348,$$

де N – кількість розчинників; S – критерій Стьюдента; F – критерій Фішера.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють 0,8652; $-0,3398$; $-0,8429$; $-0,5644$; $-0,2201$; $0,0418$.

Аналіз отриманої залежності засвідчує, що параметри B , E_T і $f(\epsilon)$ реакційного середовища не впливають на досліджуваний процес, тому ігнорування цими параметрами приводить до рівняння

$$\lg k = -0,6398 + (11,6711 \pm 0,9941)f(n) - (0,0016 \pm 0,0004)\delta^2 - (0,0102 \pm 0,0019)V_M \quad (8)$$

$$N = 9; R = 0,9737; S = \pm 0,0950; F = 30,3963.$$

Рівняння (8) свідчить про те, що збільшення поляризованості реакційного середовища приводить до росту k , тоді як ріст структурних факторів δ^2 і V_M гальмує швидкість окиснення.

Збільшення температури до 323 К привело до одержання шестипараметрового кореляційного рівняння, однак множинний коефіцієнт кореляції виявився низьким $R = 0,9343$. Найбільше відхилення спостерігається для бензену. Виключення величин

k для цього розчинника приводить до значного росту R (0,9987) та кореляційного рівняння (9)

$$\lg k = 4,9451 - (19,0323 \pm 1,0557)f(n) + (4,7160 \pm 0,2229) f(\varepsilon) - (0,0131 \pm 0,0005)B - (0,0502 \pm 0,0029) E_T + (0,0058 \pm 0,0003) \delta^2 + (0,0073 \pm 0,0010) V_M \quad (9)$$

$$N = 8; R = 0,9987; S = \pm 0,022; F = 899,42.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють 0,6679; -0,2485; -0,8107; -0,5255; -0,1665; 0,0027.

Аналіз залежності (9) засвідчує, що мольний об'єм розчинників не впливає на швидкість окиснення хіноліну, а тому, виключивши параметр V_M із розгляду, отримуємо кореляційне рівняння

$$\lg k = 4,7257 - (12,4533 \pm 1,7681)f(n) + (3,9841 \pm 0,6028) f(\varepsilon) - (0,0099 \pm 0,0008)B - (0,0556 \pm 0,0086)E_T + (0,0041 \pm 0,0006)\delta^2 \quad (10)$$

$$N = 8; R = 0,9885; S = \pm 0,0663; F = 99,71.$$

Кореляційний аналіз реакції окиснення ХН за 323 К свідчить про те, що з ростом температури збільшується й кількість параметрів, які впливають на процес.

Пошук кореляційних залежностей для енергії активації реакції окиснення хіноліну ПДК привів до рівняння з низьким коефіцієнтом кореляції $R = 0,8809$, де найбільше відхилення від залежності дають результати, одержані у бензені. Виключення їх приводить до значного росту R (0,9982) і рівняння

$$\lg E_{ак} = 4,8998 - (18,7772 \pm 0,4915) f(n) + (1,8883 \pm 0,1038) f(\varepsilon) - (0,0077 \pm 0,0002)B - (0,0304 \pm 0,0014)E_T + (0,0050 \pm 0,0001) \delta^2 + (0,0108 \pm 0,0005) V_M \quad (11)$$

$$N = 8; R = 0,9982; S = \pm 0,0103; F = 1513,94.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють -0,2772; 0,2147; -0,0381; -0,1868; -0,0684; -0,1010.

Аналіз цього рівняння засвідчує, що всі параметри реакційного середовища впливають на величину енергії активації процесу окиснення.

Оскільки числові значення ΔS^\ddagger - від'ємні (табл. 2), то у розрахунках знак цієї величини не враховували. Пошук кореляційного рівняння для величин ΔS^\ddagger перехідного стану для реакції окиснення хіноліну ПДК привів до виразу з низьким коефіцієнтом кореляції ($R = 0,8321$). Після виключення даних, отриманих під час окиснення ХН пероксикислотою у хлороформі, отримали рівняння з високим значенням R (1,00)

$$\lg \Delta S^\ddagger = 1,1129 + (6,4362 \pm 0,0037)f(n) + (0,4290 \pm 0,0007) f(\varepsilon) + (0,0022 \pm 0,0000)B + (0,0157 \pm 0,0000) E_T - (0,0029 \pm 0,0000) \delta^2 - (0,0046 \pm 0,0000) V_M \quad (12)$$

$$N = 8; R = 1,00; S = \pm 0,0001.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють 0,1956; 0,0965; -0,2023; 0,0387; -0,2815; -0,0531.

Аналіз отриманого рівняння засвідчує, що полярність середовища не впливає на числові значення ΔS^\ddagger . Виключивши цей параметр $f(\varepsilon)$ з розгляду, отримуємо рівняння регресії

$$\lg \Delta S^\ddagger = 0,8402 + (7,3402 \pm 0,7506) f(n) + (0,0027 \pm 0,0004) B + (0,0190 \pm 0,0026) E_T - (0,0029 \pm 0,0003) \delta^2 - (0,0045 \pm 0,0007) V_M \quad (13)$$

$$N = 8; R = 0,9761; S = \pm 0,0211.$$

Отже, на величину ΔS^\ddagger впливає неспецифічна ($f(n)$) та специфічна сольватація (B , E_T) і структурні фактори (V_M , δ^2).

Пошук кореляційного рівняння для величин ΔG^\ddagger перехідного стану реакції окиснення хіноліну ПДК привів до виразу

$$\lg \Delta G^\ddagger = 2,0326 + (0,9776 \pm 0,0832) f(n) - (0,0156 \pm 0,0183) f(\varepsilon) + (0,0007 \pm 0,0000) B - (0,0019 \pm 0,0004) E_T - (0,0004 \pm 0,0000) \delta^2 - (0,0013 \pm 0,0001) V_M \quad (14)$$

$$N = 9; R = 0,9924; S = \pm 0,0028; F = 2933,79.$$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють $-0,4646$; $0,0584$; $0,5515$; $0,1094$; $-0,0222$; $-0,2011$.

Аналіз залежності (14) свідчить про те, що параметри реакційного середовища $f(\varepsilon)$ і E_T не впливають на величину ΔG^\ddagger тому, виключивши їх з розрахунків, отримуємо чотирипараметрове кореляційне рівняння

$$\lg \Delta G^\ddagger = 1,9450 + (1,1180 \pm 0,1818) f(n) + (0,0007 \pm 0,0001) B - (0,0005 \pm 0,0001) \delta^2 - (0,0012 \pm 0,0002) V_M \quad (15)$$

$$N = 9; R = 0,9583; S = \pm 0,0064; F = 544,67.$$

Отже на величину перехідного стану ΔG^\ddagger впливає поляризованість, основність, параметр δ^2 і мольний об'єм розчинника.

ВИСНОВКИ

Отже, ми вивчили вплив середовища на швидкість окиснення хіноліну пероксикидотами. З'ясовано, що механізм процесу окиснення охоплює швидке формування проміжної сполуки хінолін-пероксикидота, яка, розкладаючись, утворює N-оксид хіноліну та відповідну карбонову кислоту. Розчинник, в якому відбувається процес окиснення, впливає на першу та другу стадії. Визначені сумарні константи швидкості реакції окиснення (k) і енергії активації ($E_{ак}$) в органічних середовищах. Одержані кореляційні рівняння, що зв'язують сумарні константи швидкості окиснення хіноліну з основними фізико-хімічними параметрами розчинників. Варто зауважити, що природа пероксикидоти практично не впливає на швидкість окиснення хіноліну.

ЛІТЕРАТУРА

1. Miller V.C, Valentine R.G. Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the presence of Aquifer Matherial. Water Reserch. 1995. Vol. 29(10). P. 2353–2359. ([https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00059-T](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00059-T)).

2. *Thomsen A.* Degradation of quonoline by wet oxidation – kinetic aspects and reaction mechanismus. *Water Reserch.* 1998. Vol. 32(1). P. 136–148. ([https://doi.org/10.1016/S043-1354\(97\)00200-5](https://doi.org/10.1016/S043-1354(97)00200-5)).
3. *Soldatenkov A.T., Temsden A., Kolyadina N.W.* Oxidation of heterocyclic compounds by permanganate anion (Review). *Chem. of geterocyclyc compounds.* 2004. Vol. 50. P. 537–560. (<https://doi.org/10.1023/B:COHC.0000037309.88566.de>)
4. *Yuan J.-W., Qn L.-B.* KMnO₄ – ediate direct selective radical cross-coupling: An effective strategy for C2 arylation of quinoline N-oxide with arylboronic acids. *Chenese chemical Letters.* 2017. Vol. 28. P. 981–985. (<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2017.01.016>).
5. *Prilezhaeva E.N.* Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974 (in Russian).
6. *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>).
7. *Lokhov R.E.* Kinetics of N-oxidation of compounds of the quinoline series and isomeric benzoquinolines by perbenzoic acid in chloroform and aques dioxane. *Chemistry of Heterocyclyc Compaunds.* 1981. Vol. 17. P. 72–76. (<https://doi.org/10.1007/BF00507096>).
8. *Antonovskii V.L.* Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya, 1972 (in Russian).
9. *Tolstikov G.A.* Hydroperoxide Oxidation. Moscow, Nauka, 1974 (in Russian).
10. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya, Nagorniyak I.* Influence of the organic solvents on rate of oxidation of the quonoline by peroxdecanoic acid. *Proc. Shevchenko Sci. Chem. Sci.* 2019. Vol. 56. P. 89–100. (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2019.56089>).
11. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Oxidation of the acrydine by peroxydecanoic acid in various organic solvents. *Proc. Shevchenko Sci. Chem. Sci.* 2020. Vol. 60. P. 22–30. (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.022>).
12. *Dutka V., Kovalskyi Ya., Aksimentyeva O., Tkachuk N., Oshapovska N., Halechco H.* Molecular modeling of acrydine oxidation by peroxyacids. *Chem. Chem Technol.* 2019. Vol. 13(3) P. 334–340. (<https://doi.org/10.23939/chccht13.03.334>).
13. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Influence of the organic solvents on rate of oxidation of the quinoline by peroxydecanoic acid. *Visnyk Lviv University. Series Chemistry.* 2019 Vol. 60. P. 449–457. (<https://doi.org/10.30970/vch.6002.449>).
14. *Kim J., Huang C.* Reactivity of peracetic acid with organic compounds. *Critical Revie. ACS EST Water* 2021. Vol. 1(1). P. 15–33. (<https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c.00029>).
15. *Luukkonen T., Pehkonen S.O.* Peracids in water treatment: A critical revive. *Enviromental Science and technology.* 2017. Vol. 47(1). P. 1–39. (<https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1272343>).
16. *Zhang Y., Yue X., Duan Y., Rao Z.* A study of the mechanism oxidation quonoline remval from acid solution baset on persulfate-iron systems / *RSC Advances.* 2020. Vol. 10. P. 12504–12510. (<https://doi.org/10.1039/C9RA10556E>).
17. *Shulpin G., Shulpina L.* Oxidation of organic compounds wigh peroxides catalyzed by polynuclear methal compounds. *Catalusis.* 2021. Vol. 11(2). P. 1–37. (<https://doi.org/10.3390/catal11020186>).
18. *Naik L.R., Math N.N.* Photo Physical Properties of 8-Hydroxy Quonoline. *Indian Journal of Pure and Applied Physics.* 2005. Vol. 43(10). P. 793–749.
19. *Tukhvatullin F.H., Jumbaev A., Hushvaktov H., Absanov A.* Raman spectra and intermolecular hydrogen bond in solution of quonoline. *Ukr. J. Phys.* 2012. Vol. 57(2). P. 248–255. (<https://doi.org/10.15407/ujpe57.2.248>).
20. *Zukovskiy V.Ya.* IR-spectrums peroxy pelargonic asids in solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 57(9). P. 2353–2354.

21. *Shriner R., Fuson R., Curtin D., Morrill T.* The systematic identification of organic compounds. M. Mir 1983, 704 p. (in Russian).
22. *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>).
23. *Antonovskii V.L., Buzulanova M.M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow. Khimiya. 1978 (in Russian).
24. *Reichard C.* Solvents and solvent effects in organic chemistry. VCH. 1988.
25. *Weinberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Jr.* Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications, New York: Interscience, 1955.
26. *Gordon F.J., Ford R.F.* The chemist's Companion, A. Handbook of Practical Data/ Techniques and References. New York: Wiley, 1972.
27. *Koppel I.A., Palm V.A.* Advances in Linear Free Energy Relationships. London: Plenum. 1972.
28. *Makitra R.G., Turovski A.A., Zaikov E.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solution - Utrecht-Boston.: VSP. 2003. (<https://doi.org/10.1201/b12185>).
29. *Makitra R.G., Pirig Ja.N., Kriveľyuk R., Makitra R.G.* Available from VINITI - Moscow 1986, № 628–B86 (in Russian).
30. *Dutka V.S., Zagorskaya V.V., Dutka Yu.V., Savitskaya O.I.* Thermal Decomposition of Aliphatic Peroxy Acids. Kinetics and Catalysis. 2011. Vol. 52(3). P. 347–351. (<https://doi.org/10.1134/S0023159411020054>).
31. *Dutka V.S., Zagorskaya V.V., Dutka Yu.V.* Catalytic Decomposition of Aliphatic Peroxy Acids. Kinetics and Catalysis. 2010. Vol. 51(3). P. 364–369. (<https://doi.org/10.1134/S0023158410030067>).
32. *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 peroxydecanoic acid. *Russian Journal of General Chemistry*. 2014. Vol. 84(2), P. 298–303. (<https://doi.org/10.1134/S107036321402025X>).
33. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Effect of organic solvents on the rate of oxidation of sulfoxides with peroxy acids. *Russian Journal of general chemistry*. 2020. Vol. 90(3). P. 329–334. (<https://doi.org/10.1134/S1070363220030020>).
34. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Influence of Solvents on the Rate of Thermal Decomposition of Peroxydecanoic Acid. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018. Vol. 88(2). P. 188–194. (<https://doi.org/10.1134/S1070363218020020>).

SUMMARY

Volodymyr DUTKA¹, Galyna MIDYANA², Yuriy DUTKA², Olena PAL'CHIKOVA²

N-OXIDATION OF THE QUINOLINE BY PEROXY ACIDS IN THE ORGANIC SOLVENTS

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

²*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
of the Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

The rate oxidation reaction of quinoline with peroxy acid in various organic solvents was studied. It has been found effective rate constants (k) and activation energy (E_a) studied process. Between the parameters of the transition state ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is a linear relationship, indicating the presence of counteraction effect in our series of experiments. The rate of oxidation and activation energy inflation of solvation peroxyacids and quinoline. 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 303 K has the form

$$\lg k = 0.2103 + (11.2719 \pm 1.7750)f(n) + (1.2126 \pm 0.3906)f(\varepsilon) + (0.0002 \pm 0.0008)B - (0.0209 \pm 0.0079)E_T - (0.0019 \pm 0.0007)\delta^2 - (0.0130 \pm 0.0018)V_M \quad (1)$$

$$N = 9; R = 0.9899; S = 0.0591; F = 119.4348,$$

$$N = 9; R = 0.9737; S = \pm 0.0950; F = 30.3963.$$

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

$$\lg E_{ak} = 4.8998 - (18.7772 \pm 0.4915)f(n) + (1.8883 \pm 0.1038)f(\varepsilon) - (0.0077 \pm 0.0002)B - (0.0304 \pm 0.0014)E_T + (0.0050 \pm 0.0001)\delta^2 + (0.0108 \pm 0.0005)V_M \quad (2)$$

$$N = 8; R = 0.9982; S = \pm 0.0103; F = 1513.94.$$

The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the oxidation process and the physico-chemical parameters of solvents.

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

Стаття надійшла: 02.04.2022.

Після доопрацювання: 20.06.2022.

Прийнята до друку: 30.09.2022.