

УДК 547.832.54-39.547.832

Володимир ДУТКА, Марія МАЦЮК, Наталія МАЦЮК, Галина ЗАСТАВСЬКА

ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

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

Вивчено швидкість окиснення хіноліну (ХН) пероксидекановою кислотою (ПДК) в 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 вказує на наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. На сумарні константи швидкості та енергію активації впливає як сольватація хіноліну так і ПДК. Сумарні константи швидкості окиснення зростають в ряду 8-оксихінолін <піридин<хінолін<акридин.

Ключові слова: перокси кислоти, окиснювальні реакції, константи швидкості, хінолін, 8-оксихінолін, енергія активації.

Вступ

Процеси окиснення ароматичних нітрогенвмісних гетероциклічних сполук широко застосовують для різноманітних цілей. Реакцію окиснення хіноліну (ХН) та його похідних пероксидом водню часто застосовують для повної деградації нітрогенвмісних сполук, оскільки ці речовини є одними із небезпечних забруднювачів довколишнього середовища [1, 2]. Автори роботи [3] використовували як окисник хіноліну ферати (VI) та запропонували механізм досліджуваного процесу. Окиснення ароматичних гетероциклічних сполук пероксидкислотами проходить м'яко та призводить до утворення відповідних N-оксидів [4]. Реакції окиснення піридину та його похідних пероксидними сполуками широко вивчали [5, 6], однак вплив реакційного середовища на такі процеси маловивчений, хоча можна очікувати, що розчинник який використовується у реакції буде впливати як на швидкість, так і на вихід продуктів. В роботах [7, 8] відзначено, що спектральні характеристики похідних хіноліну суттєво залежать від природи розчинника в якому проводили дослідження, що очевидно зв'язано зі зміною реакційної здатності досліджуваних сполук. Метою нашої роботи було дослідження впливу розчинників на реакції окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою (ПДК). Окиснювальні властивості ПДК практично не відрізняється від властивостей пероксиоцтової кислоти (ПОК), яку часто використовують в таких реакціях. Широке використання ПОК на практиці обмежене, що обумовлено високою вибухонебезпечністю цього окисника. Пероксидеканова кислота не є вибухонебезпечною, тому процеси окиснення за її

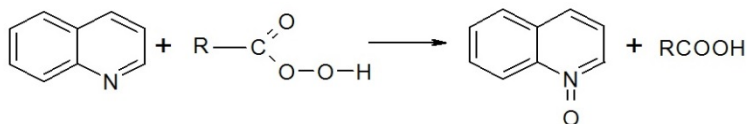
участь проходять керовано. Важливою перевагою пероксидеканової кислоти є її м'яка дія, крім того препарати ПДК досить легко очистити. Дослідження впливу органічних розчинників на швидкість окиснення ХН пероксидекановою кислотою може дати корисну інформацію для оптимального проведення окиснювальних реакцій.

Методика експерименту

У роботі використовували ПДК, яку одержували реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [9]. Після синтезу, отриманий препарат декілька раз очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препарату методом йодометрії [10]. 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 та хінолін очищували за методиками [11, 12] та фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення хіноліну, 8-оксихіноліну, піридину та акридину проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К в атмосфері аргону. Всі кінетичні досліди проводили в інтервалі температур 303–323 К. Розчин хіноліну певної концентрації у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і термостатували при заданій температурі. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПДК і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу та аналізували їх на вміст пероксику кислоти, яка не прореагувала, йодометрично [10]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення не перевищувала 4% відн.

Результати та їх обговорення

Процес окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою відбувається з утворенням *N*-оксиду хіноліну і деканової кислоти:



Окиснення ХН перебігає за механізмом подібним до реакції окиснення піридину [13]. На першій стадії процесу окиснення швидко формується проміжна сполука ХН-ПДК, яка розпадаючись на другій стадії дає продукти реакції. Перша стадія процесу окиснення перебігає дуже швидко і характеризується константою рівноваги, а друга стадія, яка визначає загальну швидкість реакції, – «істинною» константою швидкості. Як на першу, так і на другу стадію буде впливати розчинник в якому перебігає процес.

Кінетичні криві для досліджуваної реакції окиснення ХН у всіх розчинниках лінійні в координатах $\ln(C_0/C_T)$ від τ , що вказує на те, що кінетику процесу можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. На рис. 1 наведені кінетичні криві реакції окиснення хіноліну ПДК в середовищі оцтової кислоти. За тангенсом кута нахилу залежностей $\ln(C_0/C_T)$ від τ знаходили ефективні константи швидкості окиснення (*k*). Збільшення температури призводить до збільшення швидкості реакцій. За температурною залежністю величин *k* було розраховано ефективні енергії активації процесу ($E_{ак}$). Числові значення констант швидкості окиснення та $E_{ак}$ наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

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

№ п/п	Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					* $E_{ак}$, кДж/моль
		303К	308К	313К	318К	323К	
1.	Ацетон	4,68	6,10	7,85	8,70	13,3	44,4
2.	Бензен	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	42,0
3.	Оцтова кислота	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

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

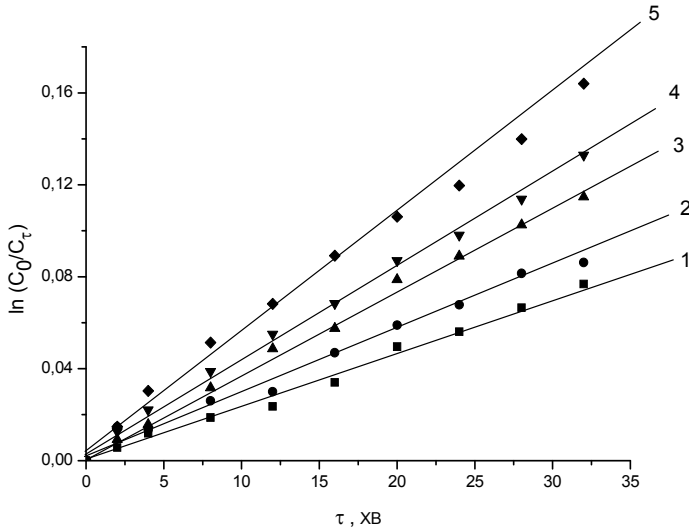


Рис. 1. Кінетичні криві процесу окиснення хіноліну ПДК в розчині оцтової кислоти. Вихідні концентрації ХН та ПДК рівні 0,05 моль/л. Температура, К: 1 – 303 К; 2 – 308 К; 3 – 313 К; 4 – 318 К; 5 – 323 К.

Отримані результати вказують на те, що середовище в якому проводять реакцію впливає на швидкість окиснення. Так, у бутилацетаті при 303 К числове значення k найменше і складає $2,00 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, тоді як в нітробензені числове значення k у десять раз вище. Енергії активації ($E_{ак}$) процесів окиснення лежать в межах 28,3 – 87,2 кДж/моль і суттєво залежать від природи реакційного середовища, в якому проводили реакцію. Таким чином, реакційне середовище впливає як на числові

значення (k), так і ($E_{ак}$). Розчинник, який застосовували для проведення реакції, змінює реакційну здатність обох реагентів ПДК та ХН. Як відомо, реакційна здатність ПДК в окиснювальних реакціях найвища в тих розчинниках, в яких О-О група пероксикислоти утворює п'ятичленний цикл з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Розчинники, які можуть утворювати асоціати з молекулами пероксикислот, утворюючи міжмолекулярні водневі зв'язки, суттєво зменшують швидкість окиснювальних реакцій. В умовах наших дослідів для ПДК спостерігається подібна залежність. В розчинах тетрахлорметану, нітробензену, бензену, хлорбензені та хлороформу швидкість окиснення ХН – висока. В середовищах, здатних утворювати асоціати з молекулами ПДК, а саме: ацетоні, оцтовій кислоті, пропанолі-2 та бутилацетаті швидкість реакції – менша. Дослідження ІЧ-спектрів розчинів ПДК підтверджує висновок про існування молекул в «інертних» розчинниках у вигляді п'ятичленного циклу з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком (рис. 2).

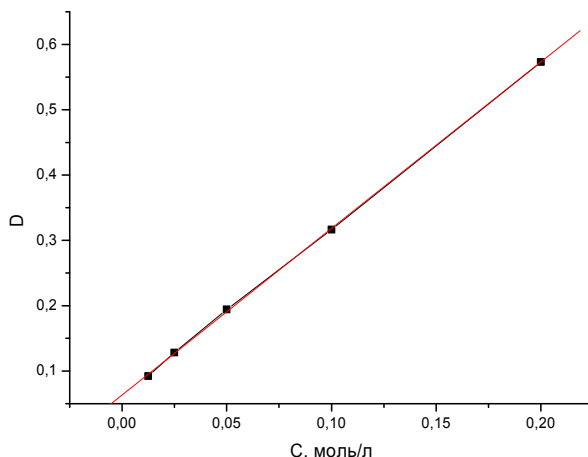


Рис. 2. Залежність значення оптичної густини D при $\lambda = 3280 \text{ см}^{-1}$ від концентрації ПДК.

Характеристичною смугою в ІЧ-спектрі є смуга поглинання при 3280 см^{-1} , яка відповідає частоті поглинання ОН групи, зв'язаної внутрішньомолекулярним водневим зв'язком [14, 15]. Слабка смуга поглинання О-О зв'язку в спектрі розчину ПДК у тетрахлорметані простежується за довжини хвилі 865 см^{-1} . Зазначимо що, згідно з отриманими даними внутрішньомолекулярний водневий зв'язок має значну міцність. Спектроскопічні дослідження в інтервалі довжин хвиль від 4000 до 2500 см^{-1} для розчинів ПДК з різною концентрацією практично не змінює положення і характеру смуги поглинання при 3280 см^{-1} . Зміна концентрації ПДК від $0,0125$ до $0,2$ моль/л у розчині тетрахлорметану приводить до пропорційного зростання оптичної густини смуги 3280 см^{-1} (рис. 2). Це свідчить, що за помірних концентрацій молекули пероксикислоти існують у мономерному стані з внутрішньо-

молекулярним водневим зв'язком. При збільшенні концентрації пероксикислоти в розчині можуть утворюватись асоціати з декількох молекул ПК. У цьому разі закон Ламберта–Бугера–Бера порушуватиметься. У розчинниках, які можуть утворювати з ПК міжмолекулярні водневі зв'язки спектр у ділянці 3280 см^{-1} суттєво змінюватиметься при чому водночас буде змінюватися реакційна здатність пероксикислот. Дослідження спектрів ПДК у розчині ацетону, етилацетату та діоксані засвідчує, що положення смуги при 3280 см^{-1} дещо зміщається та розмивається, а це є ознакою утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між пероксикислотою та розчинником. Середовище може змінювати реакційну здатність хіноліну. Розчинники, які мають кислий характер, можуть утворювати асоціати з молекулами ХН, які характеризуються значною основністю. Тому в таких розчинниках швидкість окиснення буде зменшуватися в порівнянні з «інертними» розчинниками.

На основі отриманих результатів були розраховані параметри перехідного стану реакції окиснення. В ході розрахунків отримано термодинамічні параметри ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger і ΔG^\ddagger , які приведені у табл. 2. Числові значення величин ΔH^\ddagger лежать в межах $25,60\text{--}84,50\text{ кДж/моль}$. Від'ємні значення величин ΔS^\ddagger свідчать про більшу впорядкованість перехідного стану порівняно з вихідним. Слід відзначити, що величини ΔG^\ddagger змінюються у значно менших межах $94,70\text{--}111,60$. Вказані залежності можуть свідчити про наявність компенсаційного ефекту у серії наших дослідів. Побудова залежності між параметрами ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger підтверджує цей висновок (рис. 3). Наявність компенсаційного ефекту вказує на складний характер впливу розчинника на досліджуваний процес.

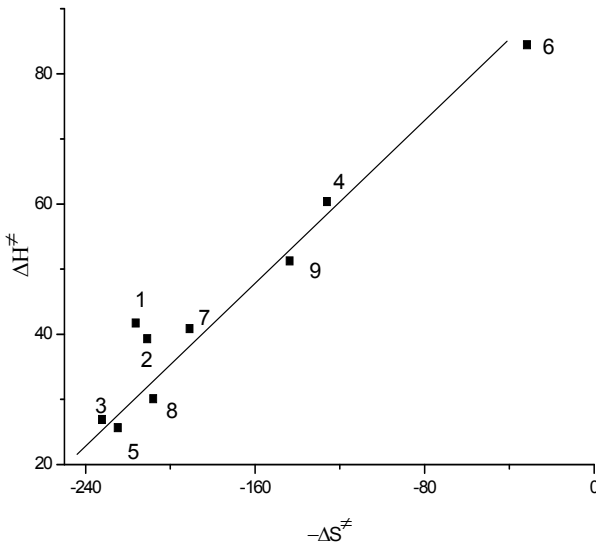


Рис. 3. Залежність між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger .
(Номери точок відповідають номерам розчинників у табл. 2).

Таблиця 2

**Активаци́йні параметри процесу окиснення хіноліну пероксидекановою кислотою
у вивчених розчинниках**

№ п/п	Розчинник	$E_{ак}^{\#}$, кДж/моль	$\Delta H^{\#}$, кДж/моль	$-\Delta S^{\#}$, Дж/моль К	$\Delta G^{\#}$, кДж/моль
1.	Ацетон	44,4	41,7	216	111,6
2.	Бензен	42,0	39,3	210	107,4
3.	Оцтова кислота	29,6	26,9	232	101,9
4.	Пропанол - 2	63,0	60,4	126	101,1
5.	Хлорбензен	28,3	25,6	224	98,2
6.	Хлороформ	87,2	84,5	31	94,7
7.	Бутилацетат	43,5	41,0	190	102,5
8.	Нітробензен	32,8	30,1	208	97,3
9.	Тетрахлорметан	53,6	51,3	143	97,7

Порівнюючи отримані результати окиснення хіноліну та акридину з результатами попередніх досліджень для процесу окиснення піридину пероксидекановою кислотою, встановлено, що реакція окиснення акридину відбувається найшвидше, хіноліну більш повільно, а піридин окиснюється найповільніше (табл. 3).

Таблиця 3

**Ефективні константи швидкості окиснення акридину, хіноліну, піридину та 8-оксихіноліну
пероксидекановою кислотою у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації ПДК та
нітрогеновмісної сполуки - 0,05 моль/л)**

№ за/п	Розчинник	$k_{эф}, 10^5 \text{ c}^{-1} \Delta k = \pm 0,03k$						$E_{акт.},$ кДж/моль $\Delta E = \pm 5,0$
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	328 К	
Акридин								
1	Ацетон	6,15	8,70	12,2	14,9	21,5	30,3	50,1
2	Бензен	37,8	48,6	58,0	75,5	94	126	40,5
3	Етилацетат	10,7	15,9	19,4	24,8	25,7	–	35,9
Хінолін								
1	Ацетон	4,68	6,10	7,85	8,70	13,30	16,0	44,4
2	Бензен	21,2	27,7	38,8	50,5	62,5	83,5	42,0
Піридин								
1	Ацетон	–	1,59	2,14	2,81	3,94	5,25	49,9
2	Бензен	4,00	5,75	6,90	8,91	12,50		44,8
3	Етилацетат	4,62	6,65	8,70	11,6	14,8	–	47,7
8-оксихінолін								
1	Ацетон	1,16	1,71	2,08	2,67	3,42	4,24	39,4
2	Бензен	11,8	14,6	18,7	24,3	29,5	36,5	37,9
3	Етилацетат	2,11	3,08	4,35	5,85	8,05	–	57,4

Очевидно із збільшенням молекулярної маси ароматичної гетероциклічної сполуки зростає електронна густина на атомі азоту, що і призводить до збільшення швидкості окиснення в ряду: 8-оксихінолін < піридин < хінолін < акридин. Окиснення 8-оксихіноліну перебігає у всіх розчинниках найповільніше. Вказаний факт можна пояснити тим, що в молекулі 8-оксихіноліну існує внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок між гідрогеном ОН групи та атомом азоту [16]. Блокування реакційного центру і приводить до зниження швидкості окислювального процесу.

Висновки

Розчинник в якому перебігає процес окиснення ХН пероксикислотою змінює реакційну здатність обох реагентів. Між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, яка свідчить про наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. З ростом молекулярної маси ароматичної гетероциклічної сполуки швидкість окиснення ПДК зменшується.

ЛІТЕРАТУРА

1. Miller C. M., Valentine R. L. Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the Presence of Aquifer Material // *Water Res.* – 1995. – Vol. 29, № 10. – P. 2353 – 2359.
2. Thomsen A. B. Degradation of quinoline by wet oxidation – kinetic aspects and reaction mechanisms // *Water Res.* – 1998. – Vol. 32, № 1. – P. 136 – 146.
3. Zhiyong Luo, Xueming Li, Jun Zhaj Kinetic investigations of quinoline oxidation by ferrate (VI) // *Environ. Technol.* – 2016. – Vol. 37. – № 10. – P. 1249 – 1256.
4. Прилежаева Е. Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 331 с.
5. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – 465 с.
6. Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения : [в 8 т.]. – М.: Изд-во иностр. лит., 1953 – 1969.
7. Naik L. R., Math N.N.. Photo Physical Properties of 8-Hydroxy Quinoline // *Indian J. Pure Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 43, № 10. – P. 793 – 749.
8. Tukhvatullin F.H., Jumbaev A., Hushvaktov H., Absanov A. Hudoyberdiev B. Raman spectra and intermolecular hydrogen bonds in solutions of quinoline // *Ukrain. J. Phys.* – 2012. – Vol. 57, № 2. – P. 248 – 255.
9. 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.
10. Антоновский В. Л. Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. – М.: Химия, 1978. – 308 с.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. – М.: Изд-во иностр.лит., 1958. – 520 с.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
13. Дутка В. С., Мацюк Н. В., Дутка Ю. В. Вплив реакційного середовища на окиснення ароматичних нітрогенвмісних сполук пероксикислотами // *Журн. Физ. Хим.* – 2011. – Vol. 85, № 1. – С. 51 – 56.
14. Шрайнер Р. Фьюзон Р., Кетрин Д., Моррил М. Идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1983.
15. Жуковский В. Я. Инфракрасные спектры перпеларгоновой кислоты в растворах // *Журн. Физ. Хим.* – 1983. – Т. 57, № 9. – С. 2353 – 2354.

16. Дутка В. С., Мацюк М. В., Заставська Г. М., Мацюк Н. В. Молекулярне моделювання реакції окиснення хіноліну та 8-оксихіноліну пероксидекановою кислотою // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2016. – Вип. 57. – С. 505 – 512.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Maria MATSYUK, Natalia MATSYUK, Galina ZASTAVSKA

INFLUENCE OF THE REACTION MEDIUM ON THE RATE OF OXIDATION OF QUINOLINE BY PEROXYDECANIC ACID

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

The influence of the reaction medium on the rate of oxidation of quinoline by peroxydecanoic acid was studied. Effective rate constants (k) and energy of activation (E_{act}) investigated process founded. 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. The possible mechanism studied processes, which consists of two stages was proposed. At the first stage is the rapid formation of intermediate compound quinoline – peroxydecanoic acid which decompose is forming molecules of quinoline-N-oxide and decanoic acid. For the oxidation of heterocyclic compound equation of kinetic rate was proposed. The received kinetic data for the oxidation reaction of quinoline, 8-hydroxyquinoline, pyridine and acridine indicate that the mechanisms of the studied reactions are similar. In the rate constant of oxidation and energy of activation affects: solvation of quinoline and peroxydecanoic acid. Reaction of acridine oxidation is the fastest, oxidation of 8-oxyquinoline is slowest. The rate of oxidation of increases among 8-oxyquinoline < pyridine < quinoline < acridine. Values E_{ak} in all cases are within 57,4 – 35,9 kJ/mol. It should be noted that the "inert" solvents rate constant of the oxidation reaction is higher and energy of activation is slightly lower. Solvents that are capable to solvation of substrate oxidizing and peroxyacids will reduce the rate of reaction and increase the energy of activation of the process.

Keywords: peroxy acids, oxidation reaction, rate constant, quinoline, 8-oxyquinoline, energy of activation.

Стаття надійшла: 21.07.2016.

Після доопрацювання: 05.08.2016.

Прийнята до друку: 08.08.2016.