ОКИСНЕННЯ ХІНОЛІНУ ТА АКРИДИНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Нагорняк І. М., Федорків О. Б., Дутка В. С.
Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів, Україна
nahorniakira16@gmail.com

Окиснення ароматичних нітрогеновмісних сполук пероксикислотами в більшості випадків перебігає гладко, при цьому утворюється відповідно карбонова кислота та N-оксид. Продукти окиснення знаходять широке застосування як фізіологічно активні речовини та вихідні реагенти в органічному синтезі. Вплив реакційного середовища в даних реакціях вивчений недостатньо. Тому метою нашого дослідження було вивчення швидкості окиснення хіноліну (ХН) і акридину (АН) пероксидекановою кислотою (ПДК) в різних органічних розчинниках та пошук кореляційних залежностей, які зв'язують константи швидкості досліджуваних процесів з основними фізико-хімічними параметрами розчинників. Механізм досліджуваної реакції включає в себе швидке формування на першій стадії проміжного реакційного комплексу, який, розкладаючись на другій стадії, дає відповідні продукти реакції. Загальну швидкість процесу визначає друга стадія реакції. Кінетику швидкості окиснення можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку.

За тангенсом кута нахилу кінетичних залежностей були визначенні ефективні константи швидкості окиснення ароматичних нітрогеновмісних сполук (k). Отриманні результати вказують на те, що на процес окиснення ХН та АН пероксидекановою кислотою суттєво впливає середовище, в якому проводиться реакція. За температурними залежностями k обчисленні енергії активації (E_a) досліджуваних процесів. Розраховано термодинамічні параметри перехідного стану досліджуваних реакцій. Між величинами $\Delta H^{\neq}$ та $\Delta S^{\neq}$ існує взаємозв'язок, який вказує на наявність компенсаційного ефекту.

Використовуючи розширене рівняння Копеля-Пальма, нами знайдені кореляційні рівняння, які зв'язують експериментальні значення кінетичних та енергетичних параметрів даних реакцій з основними фізико-хімічними властивостями реакційного середовища.

Кореляційне рівняння (1), яке зв'язує числові значення E_a окиснення АН з фізико-хімічними параметрами розчинника, має вигляд:

$$\lg E_a = 2.4901+(0.0006\pm0.0001)*B+(-0.0013\pm0.0002)*\delta^2+(-0.0058\pm0.0009)*V_M \qquad (1)$$

На величину E_a впливає основність середовища (B) та структурні фактори (δ^2, V_M), а роль електрофільності, полярності та поляризованості незначна.

Так само, кореляційне рівняння (2), яке зв'язує числові значення k процесу окиснення ХН ПДК при температурі 308 K, має вигляд:

$$\lg k = 0.6053+(7.2572\pm1.8280)*f(n)+(-0.0300\pm0.0081)*E_T+(-0.0078\pm0.0019)*V_M \qquad (2)$$

На величину k впливає поляризованість, електрофільність, та молярний об'єм розчинників. Роль основності, полярності та структурного фактора незначна.

Отже, на процеси окиснення досліджуваних ароматичних сполук ПДК впливає як специфічна та неспецифічна сольватації обох реагентів, так і їх структурні фактори.