

УДК 542.943.7:541.127:541.12.038.2:547.82

*Володимир ДУТКА, Юлія ДЕРКАЧ, Оксана САВИЦЬКА,
Катерина СТАХУРСЬКА*

ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ ЕЛЕКТРОФІЛЬНИХ ОКИСЛЮВАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТЮ ПЕРОКСИКИСЛОТ

Львівський національний університет імені Івана Франка

Вивчено вплив розчинників на швидкість реакцій електрофільного окиснення піридину (ПН), диметилсульфоксиду (ДМСО), α -пінену (АПН) та Δ^3 -карену (ДТК) пероксидекановою кислотою (ПКК). Показано, що швидкість реакції збільшується в ряду ПН < ДТК \approx АПН < ДМСО. Знайдено сумарні енергії активації процесів, які лежать у межах 20.4–65.7 кДж/моль. Кореляційні рівняння, які зв'язують основні фізико-хімічні параметри розчинників з константою швидкості реакції окиснення, свідчать про те, що на процес окиснення ПН головний вплив чинить основність середовища (B), тоді як у випадку ДМСО визначальною є електрофільність (E). У випадку реакцій АПК та ДТК з ПКК треба враховувати, крім електрофільності та основності, поляризованість (P) реакційного середовища. Квантовохімічним методом розраховано оптимальну геометричну структуру та теплоти утворення вихідних речовин та продуктів реакції окиснення піридину. Обчислено теплоти реакцій окиснення ПН ПКК, пероксиоцтовою (ПОК) та пероксибензойною (ПБК) кислотами. Показано, що тепловий ефект реакції окиснення не залежить від природи та довжини вуглеводневого радикала пероксикислоти.

Окиснення органічних субстратів пероксикислотами дає змогу отримувати багато цінних продуктів з високими виходами [1–3]. Застосування пероксикислот (ПК) як окисників має багато переваг перед такими реагентами: кисень, озон, пероксид водню [4–7], оскільки процес можна легко контролювати та виділяти продукти окиснення. У всіх випадках процеси окиснення відбуваються в органічних розчинниках, які суттєво впливають на швидкість і на вихід цільових продуктів. Очевидно, розчинник може змінювати реакційну здатність окисника та окиснюваного субстрату. Отже, впливаючи на реакційне середовище, можна керувати процесами окиснення. Застосовуючи як окиснюючі агенти ПК, треба враховувати їхню низьку стійкість у середовищах, які містять йони металів змінного ступеня окиснення, а також можливі реакції з розчинником.

Ми наводимо результати дослідження впливу розчинників на швидкість окиснення диметилсульфоксиду (ДМСО), піридину (ПН), α -пінену (АПН) та Δ^3 -карену (ДКР) пероксикислотами. У більшості випадків як

окисник використовували пероксидеканову кислоту (ПКК). Крім того, методами квантової хімії обчислено теплоти реакції ПН з пероксикислотами та розраховано можливі шляхи реакції.

МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

Розчинники, які застосовували, ретельно очищували згідно з методиками [8, 9] та фракціонували в атмосфері аргону, відбираючи фракції, фізичні константи яких відповідали б літературним даним. Пероксидеканову кислоту синтезували за реакцією окиснення відповідної карбонової кислоти з пероксидом водню в середовищі сірчаної кислоти [10]. Одержаний продукт промивали та декілька разів перекристалізували. В кінетичних дослідках застосовували зразки ПКК, які містили не менше 99–99.5% речовини. Попередньо було з'ясовано, що основною домішкою в ПКК є відповідна карбонова кислота. Піридин і диметилсульфоксид очищали за методиками [8, 9], α -пінен та Δ^3 -карен були виділені із скипидару та очищені. У всіх дослідках застосовували органічні субстрати з вмістом основної речовини 99.5–99.9%. Швидкість реакції визначали при п'яти температурах в інтервалі 303–323 К за методикою [11]. Всі кінетичні досліді проводили в атмосфері аргону в скляному реакторі. Похибка у визначенні констант швидкості не перевищувала $\pm 3\%$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Окиснення досліджуваних речовин ПКК у всіх випадках добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. У всіх досліджуваних розчинниках кінетичні залежності $\ln c_0/c_t$ від t лінійні аж до глибоких ступенів перетворення (рис. 1).

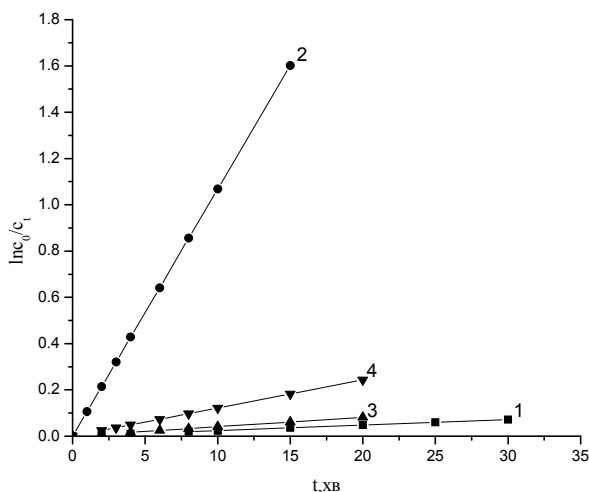


Рис. 1. Кінетичні криві реакцій окиснення піридину (1), ДМСО (2), α -пінену (3), Δ^3 -карену (4) в ацетоні при температурі 303 К. Вихідні концентрації реагентів 0.05 моль/л.

Лінійність кінетичних кривих дала змогу визначити псевдомолекулярні константи швидкості окиснення, числові дані яких наведено в табл.

Таблиця 1

Сумарні константи швидкості окиснення органічних субстратів при температурі 303 К

№ за пор.	Розчинник	$k \cdot 10^5, c^{-1} \Delta k = \pm 0.03k$			
		ПН	ДМСО	α -пінен	Δ^3 -карен
1	Діоксан	1.93	266	24.3	11.9
2	Етилацетат	4.62	188	14.8	12.5
3	Пропанол-2	3.22	62.5	14.7	19.6
4	Ацетон	4.00	178	6.82	20.3
5	<i>m</i> -Ксилол	–	–	48.3	55.7
6	Толуен	10.2	–	52.8	54.1
7	Оцтова кислота	–	35.4	58.3	85.1
8	Нітробензен	31.0	242	84.8	85.6
9	Тетрахлорметан	11.7	260	74.6	103
10	Хлорбензен	17.9	293	59.4	88.2
11	Бензен	11.8	340	68.6	99.5
12	Дихлоретан	27.3	225	43.2	113
13	ДМФА	14.3	122	–	–
14	Хлороформ	–	186	–	–

Результати кінетичних досліджень свідчать про те, що найповільніше проходить окиснення ПН, тоді як за тих самих умов проведення реакції ДМСО окислюється у ~28 разів швидше. Лінійність кінетичних кривих до високих ступенів перетворення засвідчує, що продукти окиснення не впливають на швидкість реакції.

За температурними залежностями сумарних констант швидкості реакції від температури в арреніусівських координатах розраховували ефективні енергії активації досліджуваних процесів. Результати розрахунків наведено в табл.2.

Таблиця 2

Ефективні енергії активації процесів електрофільного окиснення

№ за пор.	Розчинник	$E_{ак}, кДж/моль; \Delta E = \pm 4.0 кДж/моль$			
		ПН	ДМСО	α -пінен	Δ^3 -карен
1	Діоксан	65.7	42.7	27.3	40.9
2	Етилацетат	45.0	39.4	36.4	57.1
3	Пропанол-2	52.2	53.9	64.2	39.5
4	Ацетон	42.1	36.1	39.2	39.5
5	<i>m</i> -Ксилол	–	–	34.9	32.0
6	Толуен	45.4	–	32.6	49.6
7	Оцтова кислота	–	44.9	57.9	31.6
8	Нітробензен	27.9	52.5	38.6	35.5
9	Тетрахлорметан	48.1	44.7	31.0	23.2
10	Хлорбензен	48.5	52.3	39.9	39.5
11	Бензен	47.2	37.7	29.7	40.4
12	Дихлоретан	30.1	46.7	24.0	20.4
13	ДМФА	51.3	43.2	–	–
14	Хлороформ	49.6	48.0	–	–

Енергії активації ($E_{ак}$) реакцій окиснення є в межах від 20.4 до 65.7 кДж/моль для всіх досліджуваних процесів. Числові значення $E_{ак}$ близькі до відповідних величин, які наведені в літературі для окислювальних реакцій за участю пероксикислот [1, 2]. Варто зауважити, що в одному розчиннику числові значення $E_{ак}$ для всіх чотирьох реакцій різні, що свідчить про неоднаковий вплив розчинника на кожний з цих процесів. В деяких випадках, наприклад, в ацетоні для всіх окислювальних реакцій числове значення $E_{ак}$ практично однакове (табл. 2).

Для досліджуваних реакцій розраховували числові значення величин ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger перехідного стану. У всіх випадках визначили наявність компенсаційного ефекту в досліджуваних реакціях. Лінійна залежність між величинами ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger перехідного стану виявляє складний вплив розчинника в досліджуваних реакціях. На рис. 2 показано таку залежність для процесу окиснення Δ^3 -карену пероксидекановою кислотою.

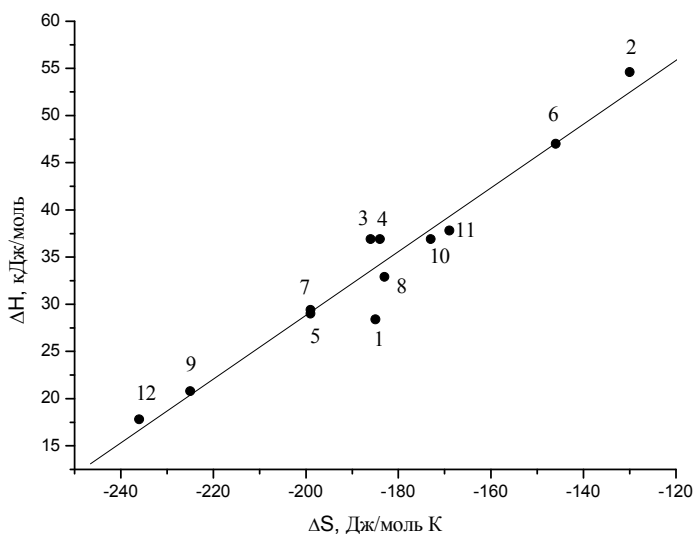


Рис. 2. Залежність між величинами ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger перехідного стану для реакції ДТК з ПКК. Номери точок відповідають номерам розчинників у табл. 2.

За тангенсом кута нахилу залежності $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ розраховували ізокінетичні температури для досліджуваних окислювальних процесів, Як можна було очікувати, числові значення цих параметрів близькі. Для реакції піридину з ПКК ізокінетична температура становить 372 ± 5 К, для ДМСО цей параметр — 323 ± 5 К. Ізокінетична температура для реакцій епоксидування α -пінену та Δ^3 -карену відповідно дорівнює 324 ± 10 К та 305 ± 10 К. Близькі значення ізокінетичних температур для досліджуваних процесів свідчать про те, що механізми реакцій подібні.

Для оцінки впливу реакційного середовища на швидкість процесу окиснення знайшли кореляційні рівняння, які зв'язують полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (E) та основність (B) розчинників з сумарною константою швидкості окиснення. Розрахунки проводили за ві-

домим рівнянням Коппеля–Пальма [12]. Залежність між сумарною константою швидкості окиснення ПН ПКК у різних розчинниках та основними фізико-хімічними параметрами розчинників задається рівнянням

$$\ln k = -12.625 + 4.672Y + 7.198P - 0.0359E - 5.98 \cdot 10^{-3}B, \quad (R = 0.81).$$

Множинний коефіцієнт кореляції $R = 0.81$ виявляє незадовільну кореляцію. Якщо з розгляду виключити кінетичні дані та фізико-хімічні параметри реакції окиснення в ДМФА, то можна отримати рівняння

$$\ln k = -10.735 + 3.883Y + 3.119P + 0.0102E - 9.53 \cdot 10^{-3}B, \quad (R = 0.97),$$

множинний коефіцієнт кореляції ($R = 0.97$) виявляє „добру” кореляцію. Очевидно, в ДМФА механізм реакції окиснення ПН ПКК може суттєво мінятися. Крім того, реакція ПКК з розчинником, яка зазначена в роботі [13] суттєво впливає на перебіг окиснення ПН. Поступове виключення з розгляду полярності, поляризованості, електрофільності та основності дає чотири рівняння

$$\ln k = -9.122 + 2.166P + 0.0183E - 8.81 \cdot 10^{-2}B; \quad (R=0.81);$$

$$\ln k = -9.515 + 3.827Y - 0.0028E - 0.0102B; \quad (R=0.97);$$

$$\ln k = -10.647 + 3.891Y + 2.902P - 9.43 \cdot 10^{-2}B; \quad (R=0.97);$$

$$\ln k = -15.302 + 3.140Y + 14.698P - 0.0916E; \quad (R=0.57).$$

Отримані дані свідчать, що в реакції окиснення ПН ПКК роль поляризованості та електрофільності розчинника незначна, оскільки при виключенні цих параметрів множинні коефіцієнти кореляції практично не змінюються. Виключення з розгляду полярності дещо знижує R з 0.97 до 0.81, що свідчить про вплив параметра Y на швидкість реакції. Найбільше мірі на швидкість реакції впливає основність (B) середовища. Виключення параметра B з розгляду призводить до суттєвого зменшення множинного коефіцієнта кореляції R з 0.97 до 0.57.

Розрахунок частинних коефіцієнтів кореляції також виявляє на значний вплив поляризованості (P) та електрофільності (E) на процес окиснення ПН. Висновок про те, що основність (B) середовища найбільше впливає на швидкість окиснення ПН ПКК підтверджують результати залежності сумарної константи швидкості процесу від параметра B розчинників (рис. 3). Результати розрахунків і дані рис. 3 засвідчують, що зі збільшенням основності розчинника швидкість реакції окиснення зменшується.

Додатний знак перед Y у чотирьохпараметровому рівнянні, так і в трипараметрових засвідчує зростання швидкості реакції з ростом полярності розчинника в досліджуваній реакції.

Для окислювального процесу ДМСО–пероксидеканова кислота отримали рівняння

$$\ln k = -5.799 - 2.107Y + 1.825P + 0.126E - 7.401 \cdot 10^{-5}B; \quad (R = 0.92).$$

Невисоке значення множинного коефіцієнта кореляції $R = 0.92$ вказує на незадовільну кореляцію. Аналіз одержаних результатів свідчить, що з серії дослідів випадають кінетичні результати отримані в розчині тетра-хлорметану. Виключення цих даних призвело до рівняння

$$\ln k = -4.826 - 2.805Y + 0.382P - 0.139E - 6.739 \cdot 10^{-4}B; \quad (R = 0.97),$$

де параметр R суттєво збільшився до величини 0.97, що вказує на добру кореляцію [12].

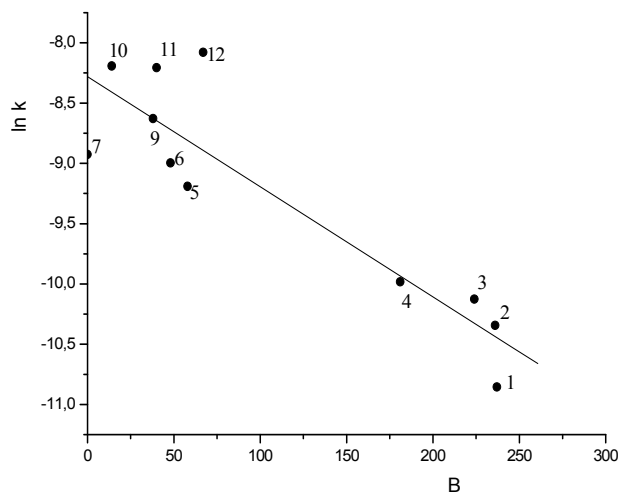


Рис. 3. Залежність між константою швидкості окиснення ПН та основністю розчинників (В).

Як і у випадку ПН, проведено почергове виключення параметрів Y, B, P, E та одержано відповідні трьохпараметрові рівняння:

$$\ln k = -6.079 + 0.973P - 0.133E - 0.00114B; (R=0.84)$$

$$\ln k = -4.676 - 2.812Y - 0.140E - 7.465 \cdot 10^{-4}B; (R=0.97)$$

$$\ln k = -8.953 - 2.344Y + 10.017P + 6.865 \cdot 10^{-5}B; (R=0.47)$$

$$\ln k = -5.267 - 2.894Y + 1.473P - 0.137E; (R=0.96).$$

Отримані результати засвідчують, що на процес окиснення ДМСО найбільший вплив чинить електрофільність (E) середовища, тоді як вплив полярності (Y) незначний, а поляризованість (P) та основністю (B) можна нехтувати. Від'ємний знак у всіх рівняннях при параметрі E свідчить про те, що з ростом електрофільності швидкість окиснення зменшується. Збільшення полярності (P) середовища також буде призводити до гальмування процесу окиснення. Ріст полярності в реакції окиснення ДМСО ПКК очевидно сприяє розділенню зарядів в утвореному проміжному комплексі та стабілізує його, що зсуває рівновагу переважно в бік його утворення.

Кореляційні рівняння, які зв'язують основні параметри розчинників з константою швидкості окиснення Δ^3 -карену та α -пінену відповідно, мають вигляд

$$\ln(k) = -8.713 + 1.472 \cdot Y + 4.441 \cdot P + 8.02 \cdot 10^{-2} \cdot E - 9.441 \cdot 10^{-3} \cdot B; (R=0.96)$$

$$\ln(k) = -12.099 - 0.848 \cdot Y + 13.831 \cdot P + 0.119 \cdot E - 4.94 \cdot 10^{-3} \cdot B; (R=0.95)$$

Коефіцієнти множинної кореляції (R) вказують на задовільну кореляцію. Почергове виключення полярності, поляризованості, електрофільності та основності у випадку реакції епоксидування Δ^3 -карену дає трьохпараметрові рівняння

$$\ln(k) = -8.123 + 4.069P + 0.0838E - 9.09 \cdot 10^{-3} B; (R = 0.92);$$

$$\ln(k) = -6.944 - 1.049Y + 0.0667E - 0.0107B; (R = 0.94);$$

$$\ln(k) = -6.633 + 1.711Y - 0.938P - 9.57 \cdot 10^{-3}B; (R = 0.85);$$

$$\ln(k) = -14.889 + 0.746Y + 19.649Z + 0.0843E; (R = 0.56).$$

Коефіцієнти множинної кореляції трипараметрових рівнянь виявляють, що на процес окиснення Δ^3 -карену суттєво впливає основність та електрофільність середовища, а полярність та поляризованість практично не впливають на швидкість процесу епоксидування.

Трьохпараметрові рівняння, отримані почерговим виключенням параметрів розчинників для процесу окиснення α -пінену ПКК, мають вигляд:

$$\ln(k) = -12.438 + 14.045P + 0.116E - 5.14 \cdot 10^{-3}B; (R = 0.95);$$

$$\ln(k) = -6.590 - 1.042Y + 0.0765E - 8.81 \cdot 10^{-3}B; (R = 0.79);$$

$$\ln(k) = -9.025 - 0.493Y + 5.883P - 5.13 \cdot 10^{-3}B; (R = 0.69);$$

$$\ln(k) = -15.328 - 1.227Y + 21.784P + 0.120E; (R = 0.84).$$

Числові значення коефіцієнтів R означають те, що значущими в реакції окиснення α -пінену є поляризованість, електрофільність та основність середовища. Як свідчать результати кореляційного аналізу, вплив розчинника на досліджувані реакції різний, що пояснюється неоднаковою сольватацією окислювального субстрату та пероксикислоти. Для процесу окиснення ПН швидкість реакції залежить здебільшого від основності (B) середовища, що, на нашу думку, виявляє зміну реакційної здатності ПКК. У випадку реакції ДМСО з ПКК визначальним фактором, який впливає на швидкість процесу є електрофільність розчинника (E). Можна стверджувати, що в цьому випадку сольватація сульфоксидної групи електрофільним розчинником буде призводити до гальмування процесу окиснення. Аргументом на користь цього твердження може служити високе значення основності ДМСО [14]. В реакції окиснення α -пінену та Δ^3 -карену треба враховувати параметри основності (B) електрофільності (E) та поляризованості (P) реакційного середовища. Ми вважаємо, що параметр B чинить основний вплив, як і у випадку ПН, на реакційну здатність ПК, при цьому у всіх чотирьох реакцій з ростом B швидкість процесу зменшується. Електрофільність і поляризованість середовища змінює реакційну здатність α -пінену та Δ^3 -карену.

Важливу інформацію про механізм реакцій окиснення можуть дати квантово-хімічні розрахунки. Напівемпіричним методом AM-1 з пакета програм WIN MORAC розраховували оптимальну геометричну структуру та теплот утворення вихідних речовин та продуктів реакції окиснення ПН. На рис. 4 показано оптимальну геометричну будову піридину та його N-оксиду.

Як і можна було очікувати, молекули ПН та його N-оксиду — плоскі. Довжина зв'язку N–O в молекулі N-оксиду становить 1.222 Å, а кут C–N–O дорівнює 60°. Дані розрахунку оптимальної будови вихідної сполуки та продукту окиснення свідчать про високу стереоселективність процесу (рис. 4). На високу впорядкованість проміжного комплексу органічний субстрат-ПКК вказують числові значення величин ΔS^\ddagger перехідного стану для досліджуваних реакцій, які у всіх випадках — від'ємні [4, 11, 15, 16]. Числові значення теплот утворення (ΔH_f°), розраховані квантовохімічним методом та відповідні величини знайдені термодімічними методами, наведені в таблиці 3.



Рис. 4. Оптимізована структура молекул піридину (а) та N-оксиду піридину (б).

Таблиця 3

Теплоти утворення вихідних речовин і продуктів реакції окиснення

Речовина	ΔH_f° , кДж/моль, квантовохімічні дані	ΔH_f° , кДж/моль термохімічні дані
Пероксидеканова к-та	-515.34	-563.20
Деканова кислота	-650.53	-680.50
Пероксибензойна к-та	-150.75	-175.6
Бензойна кислота	-284.30	-295.8
Пероксиоцтова к-та	-298.40	-317.90
Оцтова кислота	-430.99	-437.4
Піридин	134.15	140.70
N-оксид піридину	152.63	148.6

У всіх випадках розраховані величини ΔH_f° , та числові значення відповідних до них параметрів, які знайдені експериментально термохімічними методами задовільно збігаються (табл. 3). Зауважимо, що величини ΔH_f° , розраховані квантовохімічно, стосуються газової фази. Числові дані відповідних значень ΔH_f° , отримані термохімічно, наведено в літературі [17–20]. Розбіжності між розрахованими величинами та їхніми відповідниками, визначеними експериментально, можна пояснити неточністю квантовохімічних програм і тим фактом, що отримані під час реакції згоряння та перераховані для газової фази теплоти містять деяку похибку.

За числовими значеннями ΔH_f° обчислили теплові ефекти процесу окиснення ПН пероксидекановою (ПКК), пероксибензойною (ПБК) та пероксиоцтовою (ПОК) кислотами (ΔH_{xp}). Числові значення ΔH_{xp} наведено в табл. 4.

Отримані результати свідчать про те, що довжина та природа вуглеводневого радикала пероксикислоти, практично, не впливають на числове значення теплового ефекту реакції. Зауважимо, що під час реакції окиснення виділяється теплота. Як і можна було очікувати, теплоти процесу окиснення, розраховані на підставі квантовохімічних даних і відповідні їм параметри, одержані з термохімічних результатів, добре узгоджуються (табл. 4).

Розрахунок шляху реакції електрофільного окиснення на прикладі ПН та ПКК виявляє швидке формування на першій стадії процесу проміжної сполуки. Молекули реагуючих речовин в цьому комплексі жорстко орієнтовані [21]. Формування проміжної сполуки з високим ступенем

впорядкованості підтверджують квантовохімічні розрахунки та дані кінетичних дослідів. Наступна стадія процесу — перехід β -атома кисню ПКК на атом азоту ПН та утворення N-оксиду та карбонової кислоти. Очевидно, механізми реакцій окиснення ДМСО, АПН і ДТК пероксикислотами будуть подібними.

Таблиця 4

Теплові ефекти досліджуваних окислювальних процесів

Реакція	$-\Delta H_{\text{xp}}$, кДж квантовохімічні дані	$-\Delta H_{\text{xp}}$, кДж термохімічні дані
ПН-ПКК	117.24	109.4
ПН-ПБК	113.14	112.7
ПН-ПОК	114.01	111.6

ЛІТЕРАТУРА

1. Прилежаева Е.М. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. — М.: Наука, 1974. — 332 с.
2. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. — М.: Наука, 1976. — 200 с.
3. Люта Л.Я., Ойегоке Д., Мокрий Є.М., Красуцький П.О. Одержання кисень-вмісних сполук на основі Δ^3 -карену // Доповіді НАН України — 1996. — № 9. — С. 133–135.
4. Дутка В.С. Вплив розчинника на швидкість окиснення α -пінену перокси-каприновою кислотою // Укр. хім. журнал — 1997. — Т. 63, № 2. — С. 115–117.
5. Толстиков Г.А., Галин Ф.З., Игнатюк В.К., Кашина Ю.А., Галкин Е.Г. Каталитическое окисление (+)-3-карена кислородом. // Ж. Орг. химии. — 1995. — Т. 31, № 8. — С. 1149–1151.
6. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. — М.: Мир, 1988. — 400 с.
7. Піх З., Ємець Г., Бойко В., Жизневський В. Окиснення ненасичених альдегідів різними оксидантами // Праці наукового товариства ім. Т. Шевченка, Серія хімія і біохімія. — 2003. — Т. X. — С. 90–102.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 520 с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
10. Parker W.E., Rusconi C., Ogg G.L., Swern D. Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — V. 77, № 15. — P. 4037–4041.
11. Дутка В.С. Влияние растворителя на скорость окисления азотсодержащих ароматических гетероциклов пероксикислотами.// Кинетика и катализ. — 1993. — Т. 34, № 5. — С. 800–802.
12. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. — Л. Химия, 1977 — 360 с.
13. Феліцин Н.М., Дутка В.С., Ковбуз М.О., Горбачевська Х.Р. Особливості взаємодії в системі пероксикапринова кислота-диметилформамід // Укр. хім. журнал. — 1995. — Т. 61, № 8. — С. 80–82.

14. *Крешков А.П.* Аналитическая химия неводных растворов. — М.: Химия, 1982. — 256 с.
15. *Дутка В.С.* Влияние реакционной среды на скорость окисления сульфоксидов пероксикислотами. // Кинетика и катализ. — 1991. — Т. 32, № 4. — С. 960–963.
16. *Дутка В.С., Панкевич Р.В., Деркач Ю.В.* Кінетика окислення сульфоксидів пероксикислотами // Укр. хім. журнал. — 1997. — Т. 63, № 1. — С. 51–54.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 2-х т. / Под ред. *В.П. Глушко.* — М.: Изд-во АН СССР. — 1962.
18. Термодинамические константы веществ. Справочник/ Под ред. *В.П. Глушко.* — М.: ВИНТИ, 1963–1981, Т. 1–10.
19. *Schaake R.C., van Miltenburg J.A., De Kruif C.G.* Thermodynamic properties of the normal alkanolic acids. 11. Molar heat capacities of seven evennumbered normal alkanolic acids. // J. Chem. Thermodynam. — 1982. — V. 14. — P. 771–778.
20. *Ali N.* Thermodynamic function of the benzoic acids, phthalic acids and salicylic acids // Indian J. Phys. — 1983. — B. 57. — S. 413–419.
21. *Дутка В., Деркач Ю., Савицька О., Ковальський Я.* Особливості окиснення піридинкарбонових кислот пероксидекановою кислотою // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. — 2007. — Вип. 48. — С. 166–171.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Yulia DERKACH, Oksana SAVYTSKA, Kateryna STAKHURSKA

INFLUENCE OF REACTION ENVIRONMENT ON RATE OF ELECTROPHILIC OXIDATION REACTIONS WITH PARTICIPATION OF PEROXIDE ACIDS

Ivan Franko National University of Lviv

Influence of solvents on rate of electrophilic oxidation of pyridine, (Py), dimethyl sulfoxide (DMSO), α -pinene (APN) and Δ^3 -carene (DTC) by peroxydecanoic acid (PCA) was studied. It is shown that speed of reaction increases in a row $Py < DTC \approx APC < DMSO$. Total energies of activating of processes are found. Their are within the limits of 20.4–65.7 kJ/mol. Correlation equations which bind the basic physical and chemical parameters of solvents to the constant of speed of reaction of oxidization show, that on the process of oxidization of Py mainly influences basicity of environment (B), while in case of DMSO it is an electrophilicity (E). In the case of reaction of APC and DTC with PCA it is necessary to take into account polarization (P) of solvents beside electrophilicity and basicity. An optimum geometrical structure and heats of formation of initial substances and products of reaction of oxidization of pyridine have been calculated by a quantum-chemical method. Heats of reactions of oxidization of Py by PCA, peroxyacetic (PAA) and peroxybenzoic (PBC) acids have been calculated too. It is shown that the thermal effect of reaction of oxidation does not depend on nature and length of carbon radical of peroxide acid.