

УДК 541.128

## РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ В РІЗНИХ РОЗЧИННИКАХ

Аліфатичні пероксикислоти (ПК) широко використовують як окисники в багатьох реакціях. Перевагою цього типу окисників є можливість проводити реакцію в м'яких умовах, при цьому часто вихід продуктів – кількісний, а процес розділення реакційних сумішей після проведення окиснення нескладний. Реакційна здатність аліфатичних ПК суттєво залежить від природи розчинника, який використовується при проведенні реакції [1-4]. Широкому застосуванню пероксикислот заважає їх низька стабільність. І в чистому виді, і в розчині ПК легко розпадаються за декількома механізмами одночасно. Каталітичний розклад ПК розглянуто в багатьох роботах [5-7], а реакції термічного розкладу ПК мало досліджені, а інформація, яка наведена в літературі, недостатня для оцінки впливу реакційного середовища на ці реакції. Вивчення впливу розчинників на швидкість електрофільних окислювальних реакцій дозволить керувати як швидкістю процесу, так і регулювати вихід продуктів. Тому метою нашої роботи було дослідження впливу реакційного середовища на швидкість термічного розкладу аліфатичних пероксикислот та реакцій електрофільного окиснення за участю ПК.

### Методична частина

Аліфатичні пероксикислоти отримували реакцією відповідної карбонової кислоти з концентрованим пероксидом водню в сірчаноокислому середовищі [8]. Після синтезу отриману ПК декілька разів перекристалізували. В більшості дослідів використовували пероксидеканову (пероксикапринову) кислоту (ПКК) з вмістом основної речовини 99.5%. Розчинники, які використовували в роботі очищали згідно методик [9-10] та фракціонували в атмосфері аргону, відбираючи фракції, фізико-хімічні константи, яких відповідали літературним даним. Швидкість реакцій електрофільного окиснення визначали в скляному реакторі в атмосфері аргону. Визначення констант швидкості термодеструкції ПКК проводили за ампульною методикою [11].

### Експериментальні дані та їх обговорення

Термічна деструкція ПКК добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку, але сумарні константи швидкості залежать від природи розчинника в якому проводять процес. Так, при 383 К сумарна константа швидкості термолізу ПКК в хлорбензені дорівнює  $2.86 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , тоді як в ДМФА при цих умовах  $335 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (табл. 1). На швидкість реакції термодеструкції в розчині впливає вихідна концентрація ПКК, що свідчить про вклад в сумарний процес реакцій індукованого розкладу [11], тому всі досліді по дослідженню впливу розчинника на термічну стійкість проводили при концентрації пероксикислоти 0.05 моль/л. В табл. 1 наведено фізико-хімічні параметри розчинників в яких проводили реакцію термодеструкції ПКК.

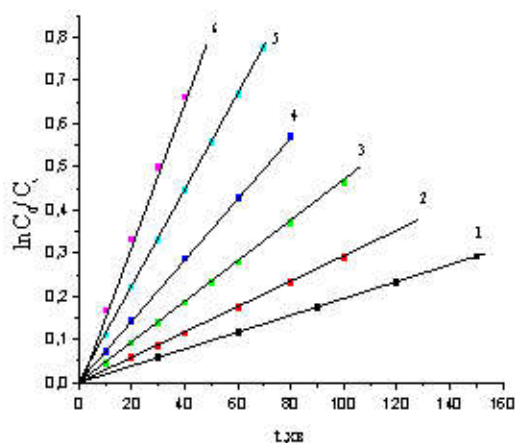
Таблиця 1

Сумарні константи швидкості розкладу ПКК в різних середовищах та фізико-хімічні параметри розчинників (T=383 K)

Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	$\ln k$	$\gamma$	$\rho$	E	B
1. Хлорбензен	2.86	-10.4621	0.3775	0.39684	0	38
2. Тетрахлорметан	8.15	-9.4149	<b>0.2261</b>	<b>0.36152</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
3. Дихлоретан	15.5	-8.7721	<b>0.4309</b>	<b>0.35239</b>	<b>3.0</b>	<b>40</b>
4. Хлороформ	20.5	-8.4925	<b>0.3587</b>	<b>0.3357</b>	<b>3.28</b>	<b>14</b>
5. Оцтова кислота	22.8	-8.3862	<b>0.2794</b>	<b>0.31621</b>	<b>14.6</b>	<b>139</b>
6. Толуен	33.7	-7.9954	0.2395	0.38285	1.3	58
7. Етилацетат	52.9	-7.5445	<b>0.3850</b>	<b>0.30639</b>	<b>1.6</b>	<b>181</b>
8. Ацетон	53.4	-7.5351	0.4647	0.29734	2.1	224
9. Діоксан	67.7	-7.2978	<b>0.2231</b>	<b>0.33845</b>	<b>4.2</b>	<b>237</b>
10. ДМФА	335	-5.6988	<b>0.4798</b>	<b>0.3414</b>	<b>2.6</b>	<b>291</b>
11. Бензен	5.33	-9.8396	0.2306	0.38523	2.1	48
12. Декан	81.4	-7.1136	<b>0.1987</b>	<b>0.33080</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

Процес терморозпаду ПКК як без розчинника, так і в розчині, описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку до високих ступенів перетворення (рис. 1), при чому визначити сумарні константи

швидкості розкладу вдалося лише для інтервалу температур 338-363 К. При вищих температурах процес терморозпаду перебігає неконтрольовано, тому визначити сумарні константи не вдалося. Як відомо [12], в твердому стані пероксикислоти мають кристалічну структуру, особливістю якої є наявність міжмолекулярних водневих зв'язків між різними молекулами, причому пероксидні групи знаходяться близько одна від одної. Тому в умовах наших дослідів, коли ПКК перебуває в розтопленому стані, структура, характерна для кристалічної пероксикислоти, частково зберігається і чинить вплив на процес термолізу.



**Рис. 1. Кінетичні криві термічного розкладу ПКК без розчинника при температурах, К: 1-338; 2-343; 3-348; 4-353; 5-358; 6-363.**

Очевидно, процес термодеструкції ПКК без розчинника крім первинного гемолізу пероксидних груп включає в себе реакції індукованого розкладу, вклад яких в сумарну реакцію високий. Ефективні константи швидкості термолізу ПКК без розчинника наведені в табл. 2. За температурною залежністю сумарних констант швидкості термолізу було обчислено енергію активації процесу ( $E_{ак}$ ), числове значення якої складає 87.4 кДж/моль. Числові значення  $E_{ак}$  процесу термолізу в розчині знаходяться в межах 118-55 кДж/моль [11].

**Таблиця 2**

**Сумарні константи швидкості термолізу ПКК без розчинника**

T, K	338	343	348	353	358	363	$E_{ак}$ , кДж/моль
$k \cdot 10^5, c^{-1}$	3.24	4.82	7.71	11.9	18.5	27.8	87.4

В „інертних„ розчинниках числові значення  $E_{ак}$  високі і знаходяться в межах 118-98 кДж/моль. Розчинники, що здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки з молекулами ПКК, суттєво знижують сумарну енергію активації.

Для кількісної оцінки впливу розчинників на швидкість процесу термодеструкції було використане відоме рівняння Кошпеля-Пальма [13], яке зв'язує полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (E) та основність (B) розчинників з сумарною константою швидкості термолізу ПКК. В результаті кореляційного аналізу отримали чотиріпараметрове рівняння:

$$\ln k = -8.66765 - 0.38912Y - 2.42602P + 0.22492E + 0.00879B, \quad (R = 0.77).$$

Однак, множинний коефіцієнт кореляції R невисокий що вказує на незадовільну кореляцію [13]. Якщо виключити з розгляду кінетичні дані, отримані в етилацетаті та діоксані, то рівняння виглядатиме наступним чином:

$$\ln k = -9.44956 - 9.86713Y + 5.62122P + 0.74379E + 0.01534B, \quad (R = 0.99)$$

Множинний коефіцієнт кореляції в цьому випадку значно зріс з 0.77 до 0.99. Високе значення вказує на відмінну кореляцію. Почергове виключення полярності (Y), поляризованості (P), електрофільності (E) та основності (B) дає чотири трипараметрові рівняння:

$$\ln k = -12.07333 + 5.58557P + 0.45223E + 0.01023B, \quad (R = 0.82),$$

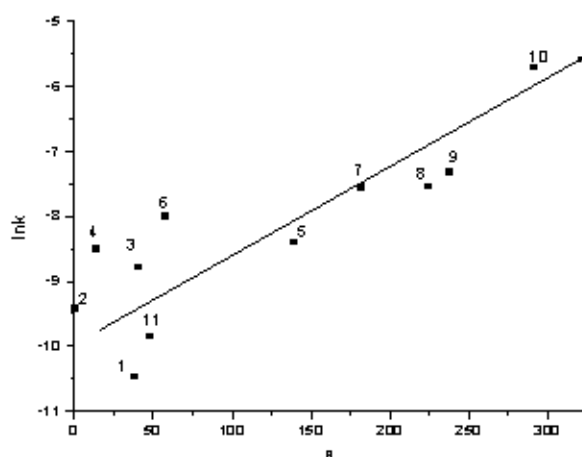
$$\ln k = -7.29408 - 9.86434Y + 0.67922E + 0.01469B, \quad (R = 0.98),$$

$$\ln k = -4.5247 - 4.55562Y - 9.41884P + 0.01246B, \quad (R = 0.76),$$

$$\ln k = -5.0458 + 1.63903Y - 12.98414P + 0.38851E, \quad (R = 0.41).$$

Виключення з розгляду полярності (Y) приводить до зменшення R з 0.99 до 0.82, тобто до суттєвого погіршення кореляції, а виключення основності повністю її руйнує ( $R = 0.41$ ). Якщо ж виключити поляризованість (P), то це практично не вплине на значення множинного коефіцієнта кореляції.

Виходячи з числових значень R трипараметрових кореляційних рівнянь, можна зробити висновок, що в найбільшій мірі на процес термолізу ПКК чинить основність (B) реакційного середовища. Виключення з розгляду електрофільності E приводить до зменшення R, що свідчить про вплив цього параметру на досліджувану реакцію. Таким чином, на реакцію термодеструкції ПКК впливають три параметри, а саме: полярність, електрофільність та основність реакційного середовища. Залежність константи швидкості термолізу ПКК від параметра B наведено на рис. 2.



**Рис. 2. Залежність ефективної швидкості термодеструкції ПКК від основності розчинників. Номери точок відповідають порядковому номеру розчинника в табл. 1**

Як відомо, збільшення основності призводить до зменшення стійкості пероксидного зв'язку. Молекули пероксикислот в „інертних” розчинниках існують в вигляді циклічної сполуки з внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком [14], тому розчинники, що здатні утворювати з ПКК міжмолекулярні водневі зв'язки, будуть суттєво змінювати реакційну здатність O-O групи. Вивчення впливу реакційного середовища на швидкість окиснення сірковмісних сполук проведено в 12-ти розчинниках. Реакція сірковмісних сполук з пероксикислотами є типовими процесами електрофільного окиснення [15]. У багатьох випадках окиснення сірковмісних сполук проводять у розчинниках, які можуть впливати на швидкість реакції і на вихід продуктів. Тому нашим завданням було дослідити вплив середовища в реакції окиснення диметилсульфоксиду (ДМСО) пероксиацетиновою кислотою. У всіх випадках вихідні концентрації як ДМСО, так і ПКК були однакові і складали 0.05 моль/л. Константи швидкості окиснення та основні характеристики розчинників, в яких проводилася реакція, наведено в табл. 3.

**Таблиця 3**

**Константи швидкості реакції окиснення диметилсульфоксиду пероксиацетиновою кислотою та основні характеристики розчинників (температура 303 К)**

№ за пор.	Розчинник	$k \cdot 10^4$ $c^{-1}$	$\ln k$ 303 К	$\gamma$	$\rho$	E	B
1.	Оцтова кислота	3.54	-7.9462	0.3872	0.30586	14.6	139
2.	Пропанол-2	6.25	-7.3778	0.4601	0.30961	8.7	236
3.	ДМФА	12.2	-6.7089	0.4798	0.3414	2.6	291
4.	Ацетон	17.8	-6.3311	0.4647	0.29734	2.1	224
5.	Хлороформ	18.6	-6.2872	0.3587	0.3357	3.28	14
6.	Етилацетат	18.8	-6.2765	0.3850	0.30639	1.6	181
7.	Дихлоретан	22.5	-6.0968	0.4309	0.35239	3.0	40
8.	Нітробензен	24.2	-6.0240	0.4788	0.41465	0	67
9.	Тетрахлорметан	26.0	-5.9522	0.2261	0.36152	0	0
10.	Хлорбензен	28.9	-5.8465	0.3775	0.39684	0	38
11.	Діоксан	26.6	-5.9294	0.2231	0.33845	4.2	237
12.	Бензен	34.0	-5.6840	0.2306	0.38523	2.1	48

Як видно з наведених даних, з найвищою швидкістю електрофільне окиснення ДМСО проходить в бензені, тоді як в оцтовій кислоті сумарна константа швидкості  $\sim 10$  разів менша. Очевидно, на швидкість окиснення ДМСО ПКК значний вплив буде чинити сольватація як пероксикислоти, так і сульфоксидної групи.

Для опису впливу розчинника на реакцію окиснення ДМСО ПКК нами було використано залежність між константою швидкості окиснення та основними характеристиками розчинників (табл. 3).

Узагальнення даних таблиці 3 за рівнянням Кошеля-Пальма приводить до чотирипараметрового 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 отриманих результатів показав, що найбільший вплив на  $R$  чинять кінетичні результати, отримані в розчинні тетрахлорметану. Виключення результатів кінетичних дослідів отриманих в тетрахлоретані привело до кореляційного рівняння:

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

причому параметр  $R$  суттєво зріс до величини 0.97, що вказує на добру кореляцію [13]. Почергове виключення параметрів  $Y$ ,  $B$ ,  $P$ ,  $E$  дає відповідні трипараметрові рівняння:

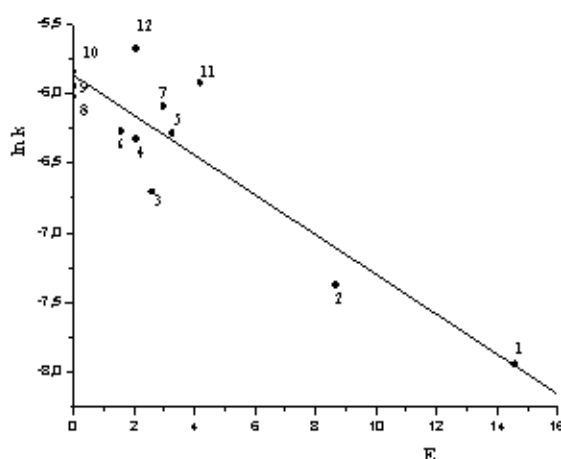
$$\ln k = -6.079 + 0.973P - 0.133E - 0.00114B, \quad (R=0.84);$$

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

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

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

Отримані результати вказують, що на процес електрофільного окиснення ДМСО ПКК найбільший вплив чинить електрофільність ( $E$ ) середовища, тоді як вплив полярності ( $Y$ ) незначний, а поляризованість ( $P$ ) та основність ( $B$ ) 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. Залежність константи швидкості окиснення від електрофільності середовища наведена на рис. 3.



**Рис. 3. Залежність константи швидкості окиснення ДМСО ПКК від електрофільності ( $E$ ) розчинників. Номери точок відповідають номерам розчинників в табл. 3**

Вирішальний вплив електрофільності на реакцію окиснення можна пояснити високою основністю ДМСО [16]. Зростання електрофільності розчинника приводить до специфічної сольватації, а отже до блокування реакційного центру ДМСО, що буде призводити до зниження швидкості процесу. Вплив реакційного середовища на молекули окисника в цьому випадку нівелюється і швидкість процесу мало залежить від стану ПКК. Як свідчать отримані результати, реакційне середовище чинить багатосторонній вплив на реакції за участю пероксикислот, тому для керування окислювальними процесами необхідно володіти інформацією про сольватацію як окисника, так і окислювального субстрату.

## РЕЗЮМЕ

Досліджено вплив розчинників на швидкість термодеструкції пероксидеканової (ПКК) кислоти. Знайдено кореляційні залежності, які пов'язують фізико-хімічні параметри реакційного середовища з швидкістю термічного розкладу. Показано, що на швидкість процесу основний вплив чинить основність (В) реакційного середовища, роль полярності (У) та електрофільності (Е) в реакції терморозпаду ПКК незначна. Вивчено вплив розчинника на реакцію електрофільного окиснення диметилсульфоксиду (ДМСО) ПКК. Показано, що на швидкість окиснення визначальний вплив чинить електрофільність (Е) середовища, а полярність (У) слабо проявляється в досліджуваній реакції. Поляризованістю (Р) та основністю (В) в реакції окиснення ДМСО ПКК можна нехтувати.

## РЕЗЮМЕ

Изучено влияние растворителей на скорость термодеструкции пероксидекановой (ПКК) кислоты. Найдены корреляционные зависимости, которые связывают физико-химические параметры реакционной среды со скоростью термического распада. На скорость термодеструкции ПКК основное влияние оказывает основность (В) реакционной среды, роль полярности (У) и электрофильности (Е) в этой реакции незначительна. Исследовано влияние растворителя на реакцию электрофильного окисления диметилсульфоксида (ДМСО) ПКК. Показано, что на скорость процесса окисления оказывает решающее влияние электрофильность (Е) реакционной среды, а полярность слабо проявляется в исследуемой реакции. Поляризованность (Р) и основность (В) в реакции окисления ДМСО ПКК можно не учитывать.

## SUMMARY

Influence of solvents on rate of thermal destruction of peroxidecanoic (PKK) acid is studied. Dependence of correlations is found, which link the physical and chemical parameters of reactionary environment at a rate of thermal disintegration. The basic influencing on rate of thermal destruction PKK renders basicity (B) of reactionary environment, the role of polarity (Y) and electrophilicity (E) in this reaction is insignificant. Influence of solvent is explored on the reaction of electrophilicity oxidization of dimethyl sulfoxide (DMSO) PKK. It is shown that on speed of process of oxidization has decisive influence of electrophilicity of reactionary environment, and polarity poorly shows up in the explored reaction. Polarization (P) and basicity (B) it is possible not to take into account in the reaction of oxidization of DMSO PKK.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Прилежаева Е.М. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974. - 332 с.
2. Толстикова Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. - 200 с.
3. Дутка В.С. Влияние реакционной среды на скорость окисления сульфоксидов пероксикислотами // Кинетика и катализ. - 1991. - Т.32. - №4. - С. 960-963.
4. Дутка В.С. Вплив розчинника на швидкість окиснення  $\alpha$ -пінену пероксикаприновою кислотою // Укр. хим. журнал. - 1997. - Т.63. - №2. - С.115-117.
5. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. - 465 с.
6. Васютин Я.М., Гавенко В.О., Гарбузюк И.А., Иванчишин О.П., Макитра Р.Г. Влияние минеральных солей на скорость распада надуксусной кислоты в водных растворах // Укр. хим. журнал. - 1989. - Т.55. - №6. - С.584-587.
7. Дутка В.С., Ревкевич О. М., Ткаченко С.Л. Каталитичний розклад пероксикапринової кислоти // Вісник Львівського ун-ту. Серія хімічна. - 1997. - Вип.37. - С.65-67.
8. Parker W.E., Rucciuti C., Ogg G.L., Swern D. Peroxides 11. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J. Amer. Chem. Soc. - 1955. - V.77. - N15. - P. 4037-4041.
9. Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. - 520 с.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. - С.541.
11. Дутка В.С. Влияние природы растворителей на скорость термораспада алифатических перкислот // Кинетика и катализ. - 1989. - Т.30. - №3. - С.727-730.
12. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.П. Строение органического вещества. Данные структурных исследований. М.: Наука, 1980. - 191 с.
13. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. - 360 с.
14. Жуковский В.Я. Инфракрасные спектры переларгоновой кислоты в растворах // Ж. физ. химии. - 1983. - Т.57. - №9. - С.2353-2354.
15. Дутка В.С., Панкевич Р.В., Деркач Ю.В. Кинетика окиснення сульфоксидів пероксикислотами // Укр. хим. журн. - 1997. - Т.63. - №1. - С.51-54.
16. Крещков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия, 1982. - 256 с.

*Поступило до редакції 14.06.2007 р.*