

УДК 542.943.7:541.127:511.12.038.2:547.82

ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА РЕАКЦІЮ ОКИСНЕННЯ АКРИДИНУ ПЕРОКСИДЕКАНОВОЮ КИСЛОТОЮ

В. Дутка, Н. Мацюк, Г. Заставська, М. Мацюк

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

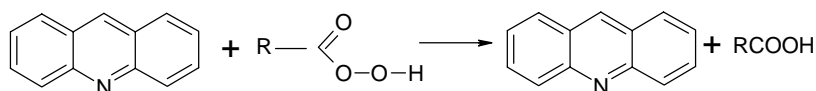
Вивчено реакцію окиснення акридину пероксидекановою кислотою в різних органічних розчинниках. Знайдено ефективні константи швидкості k та енергії активації $E_{\text{ак}}$ досліджуваного процесу. Розчинник, який використовували для проведення реакції, впливає як на k , так і на $E_{\text{ак}}$. Між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger і ΔS^\ddagger існує лінійна залежність, яка свідчить про наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. На швидкість окиснення впливає сольватація ПДК та акридину. Швидкість окиснення зростає в ряду піридин < хінолін < акридин.

Ключові слова: акридин, окиснення, вплив розчинника, константи швидкостей, енергія активації.

Окиснення органічних сполук, які містять третинний атом азоту, пероксициклічними (ПК) приводить до утворення N -оксидів [1, 2]. Продукти окиснення ароматичних гетероциклічних сполук виявляють фізіологічну активність, їх можна застосовувати як добавки до полімерних композитних матеріалів [3, 4]. Крім того, у разі окиснення похідних акридину отримують продукти, які мають унікальні магнітні, оптичні властивості, також їх з успіхом можна використовувати для дослідження біомолекул [5–7]. У багатьох випадках окиснення проводять у середовищі органічних розчинників. Вплив реакційного середовища на такі реакції вивчений недостатньо, тому дослідження окиснення акридину пероксициклічними становить значний інтерес. Ми дослідили вплив органічних розчинників на швидкість окиснення акридину пероксидекановою кислотою (ПДК). Результати такої роботи можуть бути корисними в разі вибору оптимальних умов перебігу реакції окиснення.

Пероксидеканову кислоту отримували за реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі концентрованої сульфатної кислоти [8]. Після синтезу отриманий продукт очищали методом перекристалізації з гексану, досягаючи вмісту основної речовини 98,5 %. Основною домішкою у зразках ПДК була, відповідно, деканова кислота. Органічні розчинники та ароматичні гетероциклічні сполуки переганяли в атмосфері аргону, відбираючи фракції, фізико-хімічні властивості яких відповідали літературним даним [9, 10]. Швидкість окиснення акридину, піридину та хіноліну визначали за методикою [11]. До розчину акридину певної концентрації, який був поміщений у скляний реактор, швидко додавали термостатований розчин ПДК, відбирали проби та аналізували їх на вміст ПДК йодометрично [12]. Окиснення акридину досліджували в межах температур 303–323 К. Температуру термостата, у який поміщали реактор, підтримували з точністю 0,1 К. Похибка у визначенні констант швидкості не перевищувала ± 4 %.

Акридин під час взаємодії з пероксидекановою кислотою утворює *N*-оксид акридину. Реакція відбувається за схемою:



Треба очікувати, що реакція буде подібна до процесу окиснення піридину пероксидкислотою [11]. Першою стадією процесу окиснення є утворення проміжної сполуки акридин-ПДК, яка, розкладаючись у ході другої стадії, утворює продукти реакції – *N*-оксид акридину та деканову кислоту. У всіх випадках кінетичні дані добре вкладаються в координати $\ln(C_0/C_t)$ - τ , а це свідчить, що процес окиснення добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. На рис. 1 показано типові кінетичні криві реакції окиснення акридину ПДК за різних температур у розчині етилацетату.

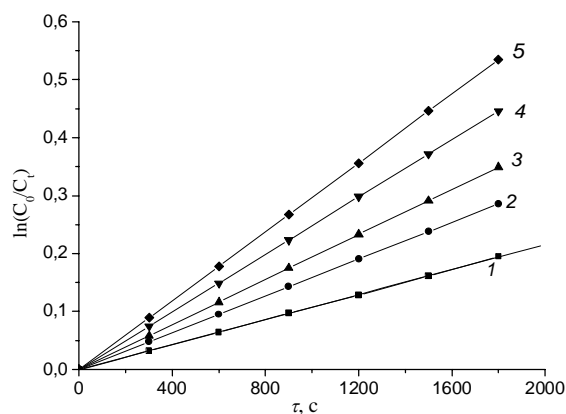


Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих реакції окиснення акридину ПДК в етилацетаті. Вихідні концентрації – 0,05 моль/л.

Температура, К: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 312; 4 – 318; 5 – 323.

За тангенсом кута нахилу кінетичних кривих реакції окиснення акридину ПДК у різних розчинниках розраховано ефективні константи швидкості (k) реакції. Числові значення розрахованих величин k наведені в табл. 1. На підставі одержаних даних можна стверджувати, що продукти реакції не впливають на механізм реакції, оскільки кінетичні криві (див. рис. 1) лінійні до глибоких ступенів перетворення. За температурними залежностями ефективних констант швидкості окиснення розраховано сумарні енергії активації ($E_{ак}$) досліджуваного процесу, які є в межах від 16,1 до 50,1 кДж/моль. Зазначимо, що в розчинниках, які здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки з ПДК, а саме – в ацетоні, метилетилкетоні, оцтовій кислоті, числові значення $E_{ак}$ дещо вищі. Значення $E_{ак}$ в толуолі та хлорбензені найменші.

Таблиця 1

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

| Номер з / п | Розчинник | $k \cdot 10^{-5}, \text{с}^{-1}, \Delta k = \pm 0,04k$ | | | | | $E_{\text{ак}},$ кДж/моль $\Delta E = \pm 5,0$ |
|-------------|----------------|--|-------|-------|-------|-------|--|
| | | 303 К | 308 К | 313 К | 318 К | 323 К | |
| 1 | Ацетон | 6,15 | 8,70 | 12,2 | 14,9 | 21,5 | 50,1 |
| 2 | Бензен | 37,8 | 48,6 | 58,0 | 75,5 | 94,0 | 40,5 |
| 3 | Етилметилкетон | 20,2 | 33,2 | 38,0 | 54,9 | 65,9 | 46,8 |
| 4 | Хлорбензен | 42,8 | 52,7 | 61,6 | 73,9 | 84,4 | 27,5 |
| 5 | Етилацетат | 10,7 | 15,9 | 19,4 | 24,8 | 25,7 | 35,9 |
| 6 | Пропанол-2 | 57,2 | 63,9 | 71,5 | 92,1 | 118 | 29,3 |
| 7 | Хлороформ | 55,5 | 66,9 | 80,7 | 114 | 135 | 37,7 |
| 8 | Толуол | 19,7 | 20,6 | 22,9 | 24,8 | 29,7 | 16,2 |
| 9 | Оцтова кислота | 20,9 | 23,3 | 29,6 | 41,5 | 68,2 | 47,1 |
| 10 | Діоксан | 88,0 | 110 | 131 | 178 | 214 | 36,6 |

Примітка: Похибка у визначенні $E_{\text{ак}}$ не перевищувала $\pm 5,0$ кДж/моль.

На підставі отриманих даних розраховано параметри активованого комплексу ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger та ΔG^\ddagger .

Параметри перехідного стану ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger та ΔG^\ddagger наведені в табл. 2. Числові значення величин ΔH^\ddagger змінюються в досить широких межах від – 13,5 до 47,4 кДж/моль, а ΔS^\ddagger – від -160 до -262 Дж/моль·К.

Таблиця 2

Активаційні параметри окиснення акридину пероксидекановою кислотою у вивчених розчинниках (вихідні концентрації ПДК та азотовмісної сполуки – 0,05 моль/л)

| Розчинник | $E_{\text{ак}},$ кДж/моль | $\Delta H^\ddagger,$ кДж/моль | $-\Delta S^\ddagger,$ Дж/моль К | $\Delta G^\ddagger,$ кДж/моль |
|----------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Ацетон | 50,1 | 47,4 | 160 | 99,3 |
| Бензен | 40,5 | 37,8 | 178 | 95,3 |
| Етилметилкетон | 46,8 | 44,1 | 161 | 96,3 |
| Хлорбензен | 27,5 | 24,8 | 219 | 95,6 |
| Етилацетат | 35,9 | 33,2 | 203 | 98,8 |
| Пропанол-2 | 29,3 | 26,6 | 210 | 94,7 |
| Хлороформ | 37,7 | 35,0 | 183 | 94,2 |
| Толуол | 16,2 | 13,5 | 262 | 98,4 |
| Оцтова кислота | 47,1 | 46,4 | 160 | 97,8 |
| Діоксан | 36,7 | 34,0 | 202 | 99,3 |

Примітка: Значення ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger та ΔG^\ddagger знайдені для 323 К

Числові значення ΔS^\ddagger – від'ємні, що свідчить про більшу впорядкованість перехідного стану порівняно з вихідним. Значення ΔG^\ddagger для всіх розчинників практично однакові й змінюються в межах 94,2–99,3 кДж/моль. Аналіз активаційних параметрів доводить, що в серії наших дослідів простежується, компенсаційний ефект. Побудова залежності між ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger підтверджує наш висновок (рис. 2).

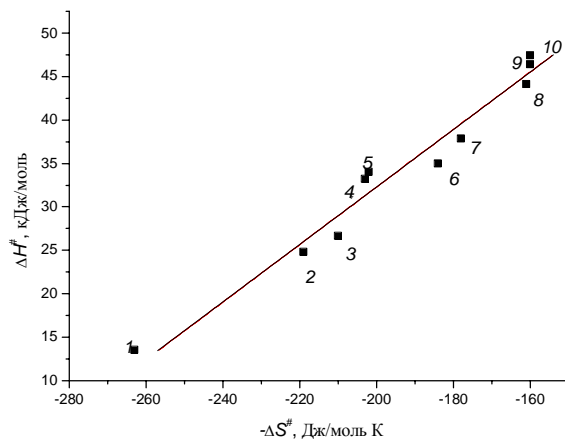


Рис. 2. Взаємозв'язок між параметрами перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger реакції окиснення акридину ПДК. Температура – 323 К.
Номери точок відповідають номерам розчинників у табл. 1.

Лінійна залежність між ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger свідчить про складний вплив розчинників на процес окиснення акридину ПДК.

Вивчення реакції окиснення низькомолекулярних гомологів акридину хіноліну та піридину в бензені й ацетоні підтверджує висновок про вплив реакційного середовища на досліджувану реакцію. Швидкість окиснення піридину (Py) ПДК найменша в ацетоні, тоді як у бензені значення зростають $\sim 3,5$ рази. Аналог Py – хінолін (ХН) – зазнає окиснення ПДК швидше (табл. 3), а реакція акридину з перокси кислотою відбувається найшвидше. Енергії активації процесів окиснення АКР, Py та ХН ПДК в ацетоні є в межах 50,1–44,4 кДж/моль. Зазначимо, що числові значення $E_{\text{акт}}$ у бензені нижчі, ніж в ацетоні, і є в межах 44,8–40,5 кДж/моль.

Таблиця 3

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

| Розчинник | $k \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1} \Delta k = \pm 0,04k$ | | | | | | $E_{\text{акт}}, \text{ кДж/моль}$ $\Delta E = \pm 5,0$ |
|-----------|---|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 303 К | 308 К | 313 К | 318 К | 323 К | 328 К | |
| Акридин | | | | | | | |
| Ацетон | 6,15 | 8,70 | 12,2 | 14,9 | 21,5 | 30,3 | 50,1 |
| Бензен | 37,8 | 48,6 | 58,0 | 75,5 | 94,0 | 126,0 | 40,5 |
| Хінолін | | | | | | | |
| Ацетон | 4,68 | 6,10 | 7,85 | 8,70 | 13,3 | 16,0 | 44,4 |
| Бензен | 21,2 | 27,7 | 38,8 | 50,5 | 62,5 | 83,5 | 42,0 |
| Піридин | | | | | | | |
| Ацетон | - | 1,59 | 2,14 | 2,81 | 3,94 | 5,25 | 49,9 |
| Бензен | 4,0 | 5,75 | 6,90 | 8,91 | 12,5 | - | 44,8 |

Кінетичні криві реакції окиснення досліджуваних гетероциклічних сполук показані на рис. 3. Як і у випадку акридину, кінетичні криві окиснення піридину та хіноліну лінійні в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t , що свідчить про подібність досліджуваних процесів (рис. 3). У праці [11] доведено, що реакція окиснення піридину ПДК має дві стадії. На першій стадії формується проміжна сполука Ру–ПДК яка, розкладаючись, на другій стадії утворює *N*-оксид піридину та деканову кислоту. Розчинник впливає як на першу, так і на другу стадію. Зростання швидкості окиснення в ряду піридин–хінолін–акридин можна пояснити збільшенням електронної густини на атомі азоту ароматичного гетероциклу.

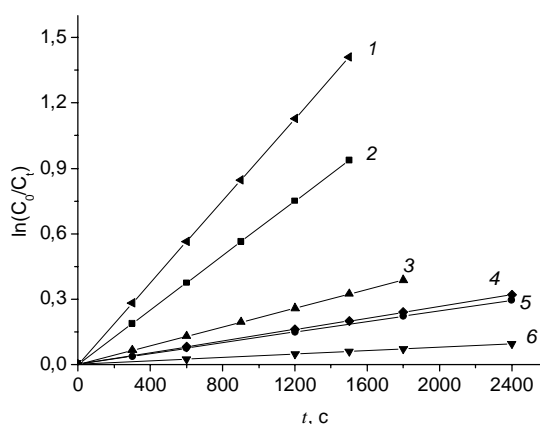


Рис. 3. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих реакції окиснення акридину (1, 3), хіноліну (2, 4) та піридину (5, 6) ПДК в ацетоні (3, 4, 6) та бензені (1, 2, 5). Вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л, температура – 323 К.

Зниження швидкості окиснення досліджуваних ароматичних азотовмісних сполук в ацетоні можна пояснити утворенням асоціатів розчинника з молекулами ПДК, унаслідок чого реакційна здатність пероксидної групи суттєво зменшується. В “інертних” розчинниках молекули пероксикислот існують у вигляді циклічної сполуки з внутрішньомолекулярним водневим зв’язком [13, 14]. Реакційна здатність ПДК у таких розчинниках є більшою, числові значення k –вищими, а $E_{ак}$ менші, ніж в ацетоні.

Отже, змінюючи реакційне середовище в реакції окиснення акридину, можна впливати на швидкість процесу.

1. Прилежаева Е. И. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука, 1974.
2. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.
3. Fatemeh F., Vatohharam Majid M., Heravi Mina Roshani et al. Catalytic N-oxidation of picolinic acid in the presence of heteropolyacids including Mo and W // J. Mol. Cat. 2007. Vol. 267. P. 241–244.
4. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972.
5. Xu S., Yang M., Shaokui Cao. Synthesis and optical properties of two series of solubleacridine-containing copolyimides // Polymer. 2007. Vol. 48. P. 2241–2249.

6. *Chakraborty B., Basu S.* Magnetic field effect on electron transfer reactions of acridine yellow with amines of varied structures in homogeneous medium // *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 493. P. 76–82.
7. *Bassani D. M., Wirz J., Hochstrasser R., Leupin W.* Synthesis of pyrene-acridine bis-intercalators and effects of binding to DNA // *J. Photochem. and Photobiol.* 1996. Vol. 100 (A). P. 65–76.
8. *Parker W. E., Ricciuti C., Ogg C. et al* Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behaviour of long-chain aliphatic peracids // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. P. 4037.
9. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. л-ры., 1958.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
11. *Дутка В. С., Мацюк Н. В., Дутка Ю. В.* Влияние реакционной среды на окисление ароматических азотсодержащих соединений пероксикислотами // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 1. С. 51–56.
12. *Антоновский В. Л., Бузланова М. М.* Аналитическая химия органических пероксидов. М.: Химия, 1978.
13. *Жуковский В. Я.* Инфракрасные спектры перпеларгоновой кислоты в растворах // *Журн. физ. химии*. 1983. Т. 57. № 9. С. 2353–2354.
14. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер, Р. Фьюзон, Д. Кетрин, Т. Морил. М.: Мир, 1983. 480 с.

EFFECT OF SOLVENT ON THE REACTION OF OXIDATION ACRIDINE PEROXYDEKANOIC ACID

V. Dutka, N. Matsyuk, G. Zastavska, M. Matsyuk

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodia str., 6, 79005, Lviv, Ukraine,
e-mail: vdutka@mail.ru*

Studied the oxidation reaction of acridine with PDK in various organic solvents. It has been found effective rate constant (k) and activation energy (E_{act}) studied process. The solvent that was used to implement a reactionary influences, as in size before and E_{act} . Between the parameters of the transition state ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is a linear relationship, indicating the presence of countervailing effect in our series of experiments. The rate of oxidation influence solvation MAC, and so acridine. The rate of oxidation increases among pyridine < quinoline < acridine. With the highest rate of oxidation of acridine runs in dioxane and acetone in the rate of the smallest. The activation energy of oxidation acridine is in the range 16.2 – 50.1 kJ / mol corresponds to values that are given in the literature for the electrophilic oxidation reactions. The mechanism of oxidative reactions embodies the rapid formation of the first stage of intermediate which decomposes to form the second stage *N*-oxide acridine and dekanic acid.

Key words: acridine, oxidation, solvent effect, the rate constants, activation energy

Стаття надійшла до редколегії 10.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014