

УДК [547.596+547.295]:542.943+544.032.732

Володимир ДУТКА, Ірина САМСОНОВА, Юрій ДУТКА, Вікторія КОЛОБОВА

ЕПОКСИДУВАННЯ α -ПІНЕНУ ТА Δ^3 -КАРЕНУ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ В РІЗНИХ РОЗЧИННИКАХ

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

Вивчено реакцію епоксидування α -пінену та Δ^3 -карену пероксидекановою кислотою в різних органічних розчинниках. Показано, що реакційне середовище впливає на швидкість процесу. Знайдено ефективні енергії активації реакції епоксидування α -пінену і Δ^3 -карену пероксидекановою кислотою в різних середовищах.

Ключові слова: епоксидування, пероксикислоти, α -пінен, Δ^3 -карен, вплив середовища, енергія активації.

Окиснення біциклічних монотерпенових вуглеводнів пероксикислотами (ПК) досліджували в багатьох працях [1–4]. Сьогодні доведено, що такі процеси є типовими електрофільними окиснювальними реакціями. На першій стадії реакції окиснення утворюються відповідні епоксидні сполуки, які можуть вступати в подальші перетворення. Вплив розчинників на швидкість окиснення монотерпенових вуглеводнів ПК маловивчений, а дані які є в літературі часто негрунтовні та суперечливі [5, 6]. Проміжні продукти окиснення монотерпенових вуглеводнів мають цінні властивості, тому їх часто застосовують на практиці. Інформація про вплив реакційного середовища на ці окиснювальні процеси може бути корисною для оптимального проведення. Мета нашої праці – вивчити вплив органічних розчинників на швидкість реакції епоксидування α -пінену (4,7,7-триметилбіцикло[3.1.1]гепт-3-ен) та Δ^3 -карену (3,7,7-триметилбіцикло [4.1.0] гепт-2-ен) пероксидекановою кислотою (ПДК).

Органічні розчинники, які ми використовували, ретельно очищували та фракціонували в атмосфері аргону, відбираючи фракції, фізико-хімічні константи яких відповідали літературним даним [7, 8]. Пероксидеканову кислоту, яку застосовували як окисник, одержували з деканової кислоти та пероксиду водню в сірчанокислому середовищі за методикою [9]. Перед кінетичними дослідженнями пероксидеканову кислоту декілька разів перекристалізували та аналізували на вміст активного кисню [10]. В досліджах застосовували зразки ПДК з вмістом основної речовини не нижче 98,5–99,5 %. Основною домішкою в зразках ПДК була відповідна карбонова кислота. Біциклічні монотерпеноїди α -пінен (АПН) та Δ^3 -карен (ДТК) виділяли з скипидару згідно з методиками [11]. За результатами рідинної хроматографії

вміст монотерпеноїдів у досліджуваних зразках був не нижче 98,0 – 99,0 %. Кінетику епоксидування АПН та ДТК вивчали в скляному реакторі в атмосфері аргону в інтервалі температур 303 – 323 К. Температуру в термостаті підтримувалась з точністю $\pm 0,05$ К. Розчин монотерпеноїду певної концентрації в органічному розчиннику витримували в реакторі 20 – 30 хв., після чого швидко додавали термостатований розчин ПДК, відмічаючи початок реакції. Через певні проміжки часу відбирали проби, аналізуючи їх на вміст непрореагованої ПДК. Похибка у визначенні сумарних псевдомолекулярних констант швидкості (**k**) не перевищувала 3,0%. У попередній праці [12] було показано, що кінетика окиснення АПН і ДТК пероксикислою добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку (рис. 1, 2). Отримані результати свідчать про вплив реакційного середовища на швидкість епоксидування АПН та ДТК. На рис. 1 зображено кінетичні криві реакції окиснення АПН ПДК у розчині бензену при різних температурах. Кінетичні криві реакції епоксидування лінійні в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t . Заміна бензену на інший розчинник – у випадку окиснення ДТК (рис. 2) не змінює порядку реакції, однак суттєво впливає на швидкість процесу епоксидування.

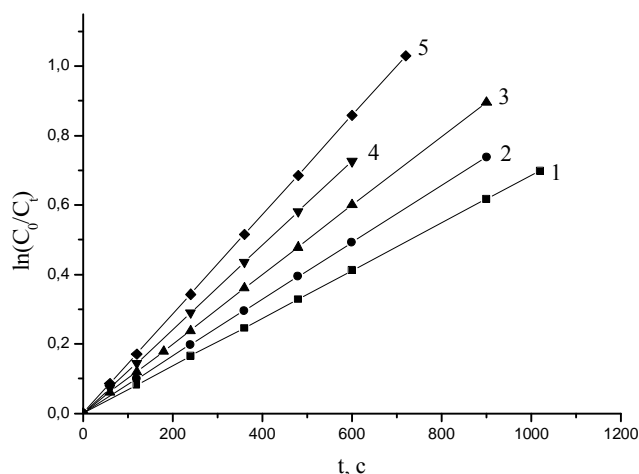


Рис. 1. Кінетичні криві реакції окиснення АПН ПДК у бензені при різних температурах. Температура, К: 1 – 303, 2 – 308, 3 – 313, 4 – 318, 5 – 323.

Як бачимо, зі збільшенням температури псевдомолекулярні константи швидкості епоксидування збільшуються. За кінетичними кривими на початкових стадіях процесу були розраховані псевдомолекулярні константи швидкості (**k**) реакції епоксидування АПН і ДТК при досліджуваних температурах. Числові значення **k** реакції АПН з ПДК подано в табл. 1. Псевдомолекулярні константи швидкості реакції епоксидування ДТК ПДК в досліджуваних розчинниках наведено в табл. 2.

Варто зауважити, що швидкості епоксидування ДТК дещо вищі за відповідні величини АПН в цих розчинниках за винятком процесів, які проводили в діоксані та етилацетаті (табл. 1, 2). З найбільшою швидкістю епоксидування АПН при 303 К відбувається в нітробензені, тоді як за цих самих умов процес в ацетоні про-

ходить ~ 12 разів повільніше (табл. 1). Подібні закономірності простежуються і для процесу епоксидування ДТК (табл. 2). Для цього випадку найвищу швидкість епоксидування спостерігали в середовищі дихлоретану, тоді як в етилацетаті k зменшувалась $\sim 9,5$ разів.

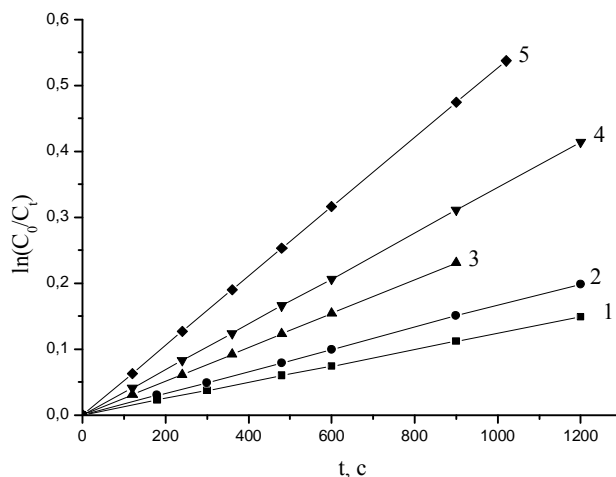


Рис. 2. Кінетичні криві реакції окиснення ДТК ПДК в етилацетаті при різних температурах. Температура, К: 1 – 303, 2 – 308, 3 – 313, 4 – 318, 5 – 323.

Таблиця 1

Сумарні псевдомолекулярні константи швидкості окиснення α -пінену ПДК у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л)

Номер за пор.	Розчинник	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}, \Delta k = \pm 0,03 \text{ k}$					$E_{\text{ак}}, \text{кДж/моль}$
		303К	308К	313К	318 К	323 К	
1	Дихлоретан	43,2	49,8	58,3	63,0	79,3	24,0
2	Бензен	68,6	82,3	100	121	143	29,7
3	Хлорбензен	59,4	73,5	94,8	118	149	39,9
4	Тетрахлорметан	74,6	87,6	106	129	168	31,0
5	Нітробензен	84,8	106	135	171	213	38,6
6	Оцтова к-та	58,9	85,2	125	162	257	57,9
7	Толуен	52,8	67,3	79,8	100	116	32,6
8	м-Ксилен	48,3	59,5	77,2	94,0	112	34,9
9	Ацетон	6,82	8,33	11,7	13,6	16,9	39,2
10	Пропанол-2	14,7	22,4	35,0	56,0	87,5	64,2
11	Етилацетат	14,8	17,4	22,8	28,7	33,5	36,4
12	Діоксан	24,3	27,4	33,1	40,0	47,6	27,3

Похибка у визначенні $E_{\text{ак}}$ не перевищувала $\pm 4,0$ кДж/моль.

Таблиця 2

Сумарні псевдомономолекулярні константи окиснення Δ^3 -карену ПДК у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л)

Номер за пор.	Розчинник	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}, \Delta k = \pm 0,03 \text{ k}$					$E_{\text{ак}},$ кДж/моль
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
1	Дихлоретан	113	128	146	165	185	20,4
2	Бензен	99,5	123	157	205	253	40,4
3	Хлорбензен	88,2	114	145	188	240	39,5
4	Тетрахлорметан	103	111	135	149	175	23,2
5	Нітробензен	85,6	108	132	169	206	35,5
6	Оцтова к-та	85,1	102	128	152	183	31,6
7	Толуен	54,1	72,9	104	136	168	49,6
8	м-Ксилен	55,7	69,0	86,3	103	120	32,0
9	Ацетон	20,3	25,2	33,4	41,6	55,2	39,5
10	Пропанол-2	19,6	24,4	32,3	40,3	53,3	39,5
11	Етилацетат	12,5	16,7	25,6	34,5	52,7	57,1
12	Діоксан	11,9	15,3	20,0	25,7	33,6	40,9

Похибка у визначенні $E_{\text{ак}}$ не перевищувала $\pm 4,0$ кДж/моль.

За температурними залежностями псевдомономолекулярних констант швидкості епоксидування було розраховано сумарні енергії активації ($E_{\text{ак}}$) досліджуваних реакцій і параметри перехідного стану ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger , та ΔG^\ddagger , кількісні значення яких подано в табл. 3.

У випадку епоксидування АПН ПДК кількісні значення $E_{\text{ак}}$ перебувають у межах 24,0 – 64,2 кДж/моль (табл. 3) і близькі до відповідних величин, які наведені в літературі для електрофільних окиснювальних процесів [1–3]. Числові значення $E_{\text{ак}}$ для реакції епоксидування ДТК дещо нижчі за відповідні параметри для реакції епоксидування АПН (табл. 4). Згаданий факт свідчить про те, що епоксидування ДТК відбувається легше, ніж АПН. Кількісні значення $E_{\text{ак}}$ процесу епоксидування ДТК перебувають у межах 20,4 – 57,1 кДж/моль.

Параметри перехідного стану ΔS^\ddagger , для обох досліджуваних процесів-від'ємні, що свідчить про більшу впорядкованість перехідного стану, порівняно з вихідним (табл. 3, 4). Одержані розрахунки перехідного стану засвідчують, що для обох досліджуваних процесів спостерігається лінійний взаємозв'язок між величинами ΔH^\ddagger та ΔG^\ddagger , тобто в умовах наших дослідів спостерігали компенсаційний ефект. Для реакції епоксидування АПН пероксикислотою залежність $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ зображено на рис. 3.

Для процесу епоксидування ДТК ПДК залежності між параметрами перехідного стану ΔS^\ddagger та ΔH^\ddagger – подібні. Наявність компенсаційного ефекту свідчить про складний вплив розчинника в досліджуваних реакціях. Ізокінетична температура для процесу епоксидування АПН ПДК дорівнює 324 ± 10 К, а для реакції ДТК з ПДК 305 ± 10 К. Числові значення ΔG^\ddagger для процесу епоксидування АПН ПДК для всіх досліджуваних розчинників практично однакові і перебувають в межах від 91,3 до 98,0 кДж/моль (табл. 3). Для реакції епоксидування ДТК пероксидекановою кислотою значення ΔG^\ddagger дещо нижчі і відповідно становлять 89,1–97,4 кДж/моль (табл. 4).

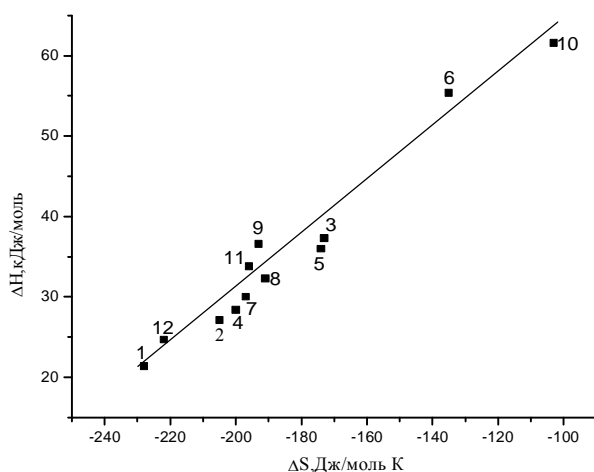


Рис. 3. Залежність між величинами ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger перехідного стану для реакції епоксидування α – пінену (АПН) ПДК. Номери точок відповідають номерам розчинників у табл. 3.

Таблиця 3

Активаційні параметри реакції епоксидування α -пінену ПДК у досліджуваних розчинниках

Номер за пор.	Розчинник	$E_{ак}$, кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
1	Дихлоретан	24,0	21,4	228	93,9
2	Бензен	29,7	27,1	205	92,3
3	Хлорбензен	39,9	37,3	173	92,3
4	Тетрахлорметан	31,0	28,4	200	92,1
5	Нітробензен	38,6	36,0	174	91,3
6	Оцтова к-та	57,9	55,4	135	96,2
7	Толуен	32,6	30,0	197	92,7
8	м-Ксилен	34,9	32,3	191	93,0
9	Ацетон	39,2	36,6	193	98,0
10	Пропанол-2	64,2	61,6	103	94,2
11	Етилацетат	36,4	33,8	196	95,9
12	Діоксан	27,3	24,7	222	95,0

На підставі одержаних результатів можна зробити висновок, що механізм епоксидування обох досліджуваних біциклічних монотерпеноїдів буде подібним. На першій стадії процесу швидко формується проміжна сполука. На другій стадії, яка визначає швидкість процесу, проміжна сполука розкладається, при чому утворюється епоксисполука та карбонова кислота. Першу стадію процесу можна охарактеризувати константою рівноваги. Стадію руйнування проміжної сполуки можна описати «істинною» константою швидкості розкладу. Розчинник, який застосо-

вують для проведення реакції епоксидування, впливатиме на першу і на другу стадію. Подібний механізм окиснення піридину ПДК ми спостерігали в роботі [13].

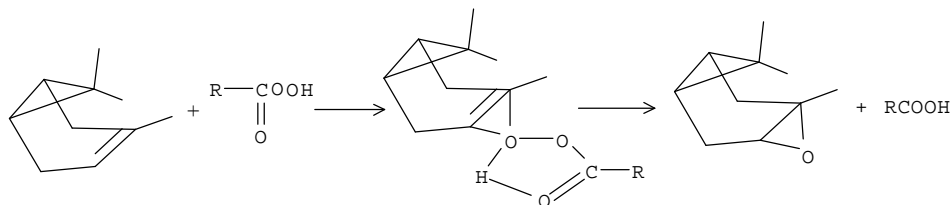
Таблиця 4

Активаційні параметри реакції епоксидування Δ^3 -карену ПДК у досліджуваних розчинниках (вихідні концентрації реагентів – 0,05 моль/л)

Номер за пор.	Розчинник	$E_{ак}$, кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
1	Дихлоретан	20,4	17,8	236	89,4
2	Бензен	40,4	37,8	169	89,3
3	Хлорбензен	39,5	36,9	173	89,4
4	Тетрахлорметан	23,2	20,8	225	89,1
5	Нітробензен	35,5	32,9	183	91,3
6	Оцтова к-та	31,6	29,0	199	89,2
7	Толуен	49,6	47,0	146	91,1
8	м-Ксилен	32,0	29,4	199	92,6
9	Ацетон	39,5	36,9	186	93,2
10	Пропанол-2	39,5	36,9	184	92,7
11	Етилацетат	57,1	54,6	130	93,9
12	Діоксан	40,9	28,4	185	97,4

У випадку реакції епоксидування розчинник може впливати на реакційну здатність терпеноїда та окиснювального агента – ПДК. Як відомо [14], пероксикислоти в “інертних” розчинниках існують у вигляді сполуки з п’ятичленим циклом з внутрішньомолекулярним водневим зв’язком. Розчинники, які здатні утворювати міжмолекулярний водневий зв’язок з молекулами пероксикислот суттєво зменшують реакційну здатність пероксидного зв’язку [14]. Згадана закономірність простежується і для наших дослідів. Для діоксану, етилацетату, ацетону і пропанолу-2 спостерігають зменшення k (табл. 1, 2). Враховуючи отримані результати, сольватція досліджуваних терпеноїдів незначна, тому вплив розчинників на їхню реакційну здатність буде невеликим.

Епоксидування АПН та ДТК відбувається стереовибірково, оскільки атака молекул ПДК на подвійний зв’язок проходить в основному з α -області [2]. Розрахунок оптимальної геометричної структури квантово-хімічним методом АМ1 підтвердив цей висновок. Наявність об’ємних замісників біля кратного зв’язку робить малоймовірним атаку кисню пероксикислоти на молекулу терпеноїда з β -області. Схему реакції епоксидування ДТК можна зобразити в такому вигляді:



Реакція епоксидування АПН відбувається за подібною схемою.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що розчинник, в якому відбувається реакція, змінює реакційну здатність терпеноїда та епоксидуючого агента – ПДК, здебільшого середовище змінює реакційність пероксикислоти. Вплив розчинника на реакційну здатність АПН чи ДТК простежується менше.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Прилежаева Е. Н.* Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 331 с.
2. *Толстиков Г. А.* Реакции гидроперекисного окисления. – М.: Наука, 1976. – 200 с.
3. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия. – 1972. – 465 с.
4. *Арбузов Б.А., Вильчинская А.Р.* Окись Δ^4 -карена // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. – С. 954 – 955.
5. *Люта Л.Я., Ойекоке Д., Мокрий Є.М., Красуцький П.О.* Одержання кисневмісних сполук на основі Δ^3 -карену // Доповіді НАН України. – 1996. – № 9. – С. 133–135.
6. *Толстиков Г.А. Галин Ф.З., Игнатюк В.К., Кашина Ю.А., Галкин Е.Г.* Каталитическое окисление (+)-3-карена кислородом // Журн. Орган. химии, 1995. – Т.31, № 8. – С. 1149 – 1151.
7. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. – 520 с.
8. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
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, No 15. – P. 4037.
10. *Антоновский В. Л., Бузланова М. М.* Аналитическая химия органических пероксидов. – М.: Химия, 1978. – 308 с.
11. *Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шапиурина А.А.* Практические работы по химии природных соединений. – М.: Высш. шк., 1966. – 335 с.
12. *Дутка В., Деркач Ю., Савицька О., Стахурська К.* Вплив реакційного середовища на швидкість електрофільних окиснювальних реакцій за участю пероксикислот // Праці Наукового Товариства ім. Шевченка. Хемія і біохемія, 2007. – Т. 18 – С. 29 – 38.
13. *Dutka V.S., Matsyuk N.V., Dutka Yu.V.* Influence of a reaction medium on the oxydation of aromatic nitrogen-containing compounds by Peroxyacids // Rus. J. Phys. Chem. A., 2011. – Vol. 85, № 1. – P. 45 – 50.
14. *Жуковский В.Я.* Инфракрасные спектры перпеларгоновой кислоты в растворах // Журн. физ. химии, 1983. – Т. 57, № 9. – С. 2353 – 2354.

SUMMARY

Volodymyr DUTKA, Iryna SAMSONOVA, Yuriy DUTKA, Viktoria KOLOBOVA

 α -PINENE AND Δ^3 -KARENE EPOXIDATION WITH PEROXYACIDS IN DIFFERENT SOLVENTS

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

The reaction of α -pinene and Δ^3 -karene epoxidation by peroxydecanoic acid (PDA) in different solvents was studied. The effective pseudomonomolecular constants of α -pinene and Δ^3 -karene epoxidation were found. Energies of activation of α -pinene epoxidation with PDA have limits 24,0 – 64,2 kJ/mol and for Δ^3 -karene epoxidation energies of activation are lower and for investigated solvents lie in the limits 20,4 – 57,7 kJ/mol. Δ^3 -karene epoxidation passes easier, than α -pinene. In both cases in the investigated series of solvents linear relationship between parameters of transfer state ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is observed. The indemnificate effect presence witnesseths about the difficult solvent influence on the studied reactions.

The optimal geometric structure and heats of formation of investigated bicycled terpenoids and their epoxycompounds with quantum-chemical half empirical method AM1 was calculated. The high reaction stereospecifics were confirmed. The attack of peroxyacid molecule on the double bond in terpenoide molecule on the double bond in terpenoide molecule passes from α -area.

Keywords: oxidation, peroxyacids, α -pinene, Δ^3 -karene, effect of solvents, energy of activation.

РЕЗЮМЕ

Владимир ДУТКА, Ирина САМСОНОВА, Юрий ДУТКА, Виктория КОЛОБОВА

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ α -ПИНЕНА И Δ^3 -КАРЕНА ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ
В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов, Украина
e-mail: vdutka@ukr.net*

Изучено реакцию эпексидирования α -пинена и Δ^3 -карена пероксидекановой кислотой (ПДК) в различных органических растворителях. Показано, что реакционная среда оказывает существенное влияние на скорость процесса. Определены эффективные энергии активации реакции окисления α -пинена и Δ^3 -карена ПДК в различных органических средах.

Ключевые слова: окисление, пероксикислоты, α -пинен, Δ^3 -карен, влияние реакционной среды, энергия активации.

Надійшла 18.04.2011.
Після доопрацювання 20.06.2011.
Прийнята до друку 07.07.2011.