

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФОКСИДОВ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

© 2020 г. В. С. Дутка^{a,*}, Г. Г. Мидяна^b, Ю. В. Дутка^a, Е. Я. Пальчикова^c

^a Львовский национальный университет имени И. Франко, ул. Университетская 1, Львов, 79601 Украина

^b Отделение физикохимии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии имени Л. М. Литвиненко Национальной академии наук Украины, Львов, 79060 Украина

^c Институт геологии и геохимии горючих ископаемых Национальной академии наук Украины, Львов, 79060 Украина

*e-mail: vdutka@ukr.net

Поступило в Редакцию 3 сентября 2019 г.

После доработки 3 сентября 2019 г.

Принято к печати 6 сентября 2019 г.

Изучена реакция сульфоксидов с пероксикислотами в различных органических средах. Механизм реакции включает быстрое формирование промежуточного соединения сульфоксид–пероксикислота, которое разлагается в ходе второй стадии, образуя карбоновую кислоту и соответствующий сульфен. Вторая стадия является скоростьюопределяющей. Реакционная среда существенно влияет на скорость окисления. Рассчитанные активационные параметры процесса окисления свидетельствуют о компенсационном эффекте в исследуемой реакции. Найдены корреляционные уравнения, связывающие основные физико-химические параметры растворителей с эффективными константами скорости (k) окисления диметилсульфоксида пероксикислотой. В зависимости от условий проведения реакции на числовые значения k влияют специфическая и неспецифическая сольватация пероксикислоты и сульфоксида, а также структурные факторы.

Ключевые слова: сульфоксиды, пероксикислоты, влияние растворителей, корреляционные уравнения

DOI: 10.31857/S0044460X20030026

Окисление сульфидов до сульфоксидов пероксидными соединениями часто используется на практике [1–3]. Сульфоксиды, в свою очередь, могут окисляться до сульфонов. В большинстве случаев в качестве окислителя применяют пероксид водорода. Иногда для окисления используют и каталитические системы, содержащие пероксид водорода и соответствующий катализатор [4, 5]. Эффективными окислителями органических сульфидов, азотсодержащих ароматических соединений, этиленовых производных являются пероксикислоты, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными окислителями [6–8]. При окислении сульфоксидов пероксикислотами с большими выходами образуются сульфоны. Растворитель, который используют для проведения реакции,

влияет как на скорость процесса, так и на выход продуктов реакции. Для окисления сульфоксидов можно применять различные окислители, например, пероксид бензоила или пероксид водорода [9–11].

Окисление органических сульфидов до сульфоксидов пероксикислотами протекает гладко и дает с высокими выходами продукты реакции. Сульфоксиды, в свою очередь, могут окисляться до сульфонов. Интерес к таким реакциям обусловлен в первую очередь тем, что как сульфоксиды, так и сульфоны находят широкое применение на практике. Особенности окисления сульфоксидов пероксидными соединениями рассмотрены в ряде работ [12–14], где показано, что такого типа процессы являются типичными электрофильными

Таблица 1. Эффективные константы скорости окисления исследуемых сульфоксидов пероксикислотами в этилацетате

Сульфоксид	Пероксикислота	$k \times 10^3$, л/(моль·с) ^а			$E_{ак}$, кДж/моль ^б
		298 К	308 К	318 К	
ДМСО	Пероксидекановая кислота	29.8	48.0	80.0	39.4
ДМСО	Пероксинонановая кислота	29.2	46.6	78.4	39.5
ДМСО	Пероксибензойная кислота	28.3	45.6	75.2	39.2
ДМСО	Пероксипентановая кислота	29.5	47.5	72.2	36.0
Дибутилсульфоксид	Пероксидекановая кислота	30.1	48.5	81.6	40,2
Дифенилсульфоксид	Пероксидекановая кислота	28.0	45.1	76.0	40.1
Дифенилсульфоксид	Пероксибензойная кислота	26.8	44.2	71.2	39.3
ДМСО	Пероксидодекановая кислота	28.3	45.2	75.2	39.4

^а $\Delta k = \pm 0.03k$. ^б Погрешность в определении $E_{ак}$ составляла ± 5.0 кДж/моль.

реакциями. Роль реакционной среды в таких процессах малоизучена, хотя можно ожидать, что растворитель, в котором происходит окисление, будет влиять как на скорость, так и на выход продуктов реакции.

В работе использовали диметилсульфоксид, дибутилсульфоксид и дифенилсульфоксид. Как окислители использовали пероксидекановую кислоту, пероксинонановую кислоту, пероксибензойную кислоту, пероксидодекановую кислоту и пероксипентановую кислоту. Предварительными опытами показано, что кинетический порядок реакции по каждому компоненту равен единице. Общий порядок процесса окисления – второй. Механизм процесса включает две стадии. На первой стадии быстро формируется промежуточное соединение ДМСО–пероксикислота, которое, разлагаясь на

второй стадии, образует соответствующую кислоту и диметилсульфон. Первую стадию можно описать константой равновесия, а вторая стадия, определяющая общую скорость процесса, – константой скорости процесса. Реакционная среда влияет как на первую, так и на вторую стадию реакции окисления.

Константы скорости (k) реакции окисления исследуемых сульфоксидов пероксикислотами, определенные на начальных стадиях процесса в растворе этилацетата приведены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что природа сульфоксида и применяемой в качестве окислителя пероксикислоты практически не изменяют скорость процесса (табл. 1). Эффективные энергии активации ($E_{ак}$) исследуемых процессов близки и в случае проведения ре-

Таблица 2. Эффективные константы скорости окисления ДМСО пероксидекановой кислотой в исследуемых растворителях при различных температурах

Растворитель	$k \times 10^3$, л/(моль·с) ^а				
	298 К	303 К	308 К	313 К	318 К
Уксусная кислота	5.24	7.08	9.70	13.5	16.3
Пропанол-2	8.46	12.5	17.4	23.0	36.8
ДМФА	18.9	24.4	33.0	43.8	54.6
Ацетон	27.2	35.6	45.2	56.0	66.6
Хлороформ	27.8	37.2	51.6	68.6	97.8
Этилацетат	29.8	37.6	48.0	64.0	80.0
Дихлорэтан	33.8	45.0	62.8	–	107
Нитробензол	35.2	48.4	69.4	98.4	133
Тетрахлорметан	38.4	52.0	68.0	98.4	130
Хлорбензол	40.4	57.8	78.8	109	152
Диоксан	46.8	53.2	71.8	94.6	121
Бензол	55.2	68.0	87.6	106	145

^а $\Delta k = \pm 0.03k$.

Таблица 3. Активационные параметры реакции окисления диметилсульфоксида пероксидекановой кислотой в различных растворителях^а

Растворитель	$E_{ак}$, кДж/моль ^б	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)	ΔG^\ddagger , кДж/моль
Уксусная кислота	44.9	42.4	146	85.8
Пропанол-2	53.9	51.4	112	84.6
ДМФА	43.2	40.7	141	82.7
Ацетон	36.1	33.6	162	81.8
Хлороформ	48.0	45.5	121	81.7
Этилацетат	39.4	36.9	150	81.5
Дихлорэтан	46.7	44.2	124	81.2
Нитробензол	52.2	49.7	105	81.1
Тетрахлорметан	44.7	42.2	130	80.9
Хлорбензол	52.3	49.8	104	80.8
Диоксан	42.7	40.2	135	80.4
Бензол	37.7	35.2	150	80.0

^а Величины ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , и ΔG^\ddagger рассчитаны для 308 К. ^б Погрешность в определении $E_{ак}$ составляла ± 5.0 кДж/моль.

акции в этилацетате находятся в пределах 36.0–40.2 кДж/моль.

Реакцию окисления диметилсульфоксида пероксидекановой кислотой проводили в 11 растворителях в интервале температур 298–318 К. С наибольшей скоростью при 298 К процесс протекает в бензоле, а в уксусной кислоте величина k в ~ 10 раз ниже (табл. 2). Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что продукты реакции не влияют на скорость процесса.

Следует отметить, что в наших опытах не отмечалось расходования пероксидекановой кислоты на побочные реакции, что хорошо согласуется с результатами работ [15, 16], согласно которым, термический распад пероксикислоты в органических растворителях начинается при значительно высших температурах.

По температурным зависимостям суммарных констант скорости окисления были рассчитаны эффективные энергии активации процесса и параметры переходного состояния исследуемой реакции (табл. 3). Эффективные энергии активации реакции окисления ДМСО в изученных растворителях (E) находятся в пределах 31.6–57.1 кДж/моль и близки к соответствующим величинам, которые приводятся в литературе для реакций окисления азотсодержащих гетероциклических соединений, эпоксирирования этиленовых углеводородов, окисления серосодержащих соединений [9, 17–

19]. Механизм реакций этих соединений с пероксидекановыми кислотами аналогичен.

Между величинами ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger переходного состояния существует взаимосвязь, что свидетельствует о компенсационном эффекте в проведенных опытах. Линейность зависимости $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ указывает на сложное влияние растворителя на реакцию окисления ДМСО пероксидекановой кислотой. Изокинетическая температура равна 323 ± 5 К и несколько выше температуры проведенных опытов. Следует отметить, что скорости окисления сульфидов пероксикислотами значительно выше окисления сульфоксидов. Так, константа скорости окисления n,n -дихлорбензолсульфида пероксибензойной кислотой в зависимости от условий проведения реакции находится в пределах 0.5 – 1.0 моль⁻¹·л·с⁻¹ [18], тогда как в наших опытах численные значения констант скорости изменяются от 5.24×10^{-3} до 55.2×10^{-3} моль⁻¹·л·с⁻¹ при 298 К (табл. 2).

Скорость окисления сульфоксидной группы измерима со скоростью реакции этиленовых углеводородов с пероксикислотами [17]. Авторы работы [19] при окислении этиленовых углеводородов пероксибензойной кислотой в разных органических растворителях показали, что эффективные константы этого процесса находятся в пределах 9.0×10^{-3} – 0.3×10^{-3} моль⁻¹·л·с⁻¹. Указанные числовые значения констант скорости окисления близки к величинам, полученным нами для реакции

ДМСО с пероксидекановой кислотой. Скорости реакций пероксидекановой кислоты с α -пиненом и δ^3 -кареном в различных органических растворителях также близки к соответствующим величинам процесса окисления ДМСО пероксикислотами [17].

Для нахождения зависимостей констант скорости реакции окисления сульфоксида пероксидекановой кислотой (k) и параметров переходного состояния от основных свойств растворителей использовано известное уравнение (1), применяемое в работах [16, 20].

$$\lg k = a_0 + a_1(n^2 - 1)/(n^2 + 2) + a_2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) + a_3B + a_4E_T + a_5\delta^2 + a_6V_M \quad (1)$$

Здесь n и ϵ – показатель преломления и диэлектрическая постоянная растворителей, определяющие их поляризуемость и полярность, ответственных за неспецифическую сольватацию. Параметры B и E_T – основность по Пальму [21] и электрофильность по Райхардту [22] соответственно, которые определяют способность растворителей к кислотно-основному взаимодействию, т. е. специфическую сольватацию. Величины δ и V_M – параметр растворимости Гильдебрандта, квадрат которого пропорциональный энергии когезии среды, и мольный объем растворителей. Они отражают влияние структурных факторов. Характеристики растворителей взяты из обзоров [23, 24], методика расчетов проведена согласно рекомендации Группы по корреляционному анализу в химии при ИЮПАК [25].

Поиск корреляционных зависимостей, которые связывают основные физико-химические свойства растворителей и эффективные константы скорости окисления ДМСО при 298 К, привел к шестипараметровому уравнению, а множественный коэффициент корреляции R оказался равным 0.9780, что соответствует хорошей корреляции. Корреляционное уравнение имеет вид (2).

$$\lg k = 3.0531 + (5.7263 \pm 1.5554)f(n^2) + (1.6635 \pm 0.3679)f(\epsilon) + (0.0016 \pm 0.0005)B - (0.0016 \pm 0.0005)E_T - (0.0018 \pm 0.0007)\delta^2 - (0.0082 \pm 0.0031)V_M \quad (2)$$

$$N = 12, R = 0.9780, S = \pm 0.0633, F = 75.8515.$$

Здесь N – количество растворителей, S – критерий Стьюдента, F – критерий Фишера. Коэффициенты

парной корреляции (r_i) соответственно равны: 0.5929, -0.4662, -0.4133, -0.9155, -0.5104, 0.742.

Анализ уравнения (2) указывает на то, что параметры V_M и δ^2 практически не влияют на процесс окисления. Постепенное игнорирование этих параметров несколько понижает числовое значение R до 0.9640 и 0.9542 соответственно. В результате получаем четырехпараметровое уравнение (3).

$$\lg k = 3.0387 + (1.4182 \pm 1.1635)f(n^2) + (0.9100 \pm 0.4136)f(\epsilon) + (0.0002 \pm 0.0004)B - (0.0584 \pm 0.0080)E_T \quad (3)$$

$$N = 12, R = 0.9542, S = \pm 0.0908, F = 36.8334.$$

Для кинетических результатов, полученных при 303 К, расчет привел к корреляционному уравнению (4) с множественным коэффициентом корреляции, равным 0.9798.

$$\lg k = 3.0299 + (4.8813 \pm 1.4321)f(n^2) + (1.6387 \pm 0.3388)f(\epsilon) + (0.0011 \pm 0.0005)B - (0.0592 \pm 0.0085)E_T - (0.0014 \pm 0.0006)\delta^2 - (0.0064 \pm 0.0029)V_M \quad (4)$$

$$N = 12, R = 0.9798, S = \pm 0.0582, F = 19.9728.$$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: 0.6307, -0.4321, -0.4570, -0.9101, -0.5059, 0.7740.

Исключение из рассмотрения малозначимых параметров B , δ^2 , V_M и $f(n)$ привело к двухпараметровому корреляционному уравнению (5) с множественным коэффициентом корреляции, равным 0.9545.

$$\lg k = 3.5948 + (1.2007 \pm 0.3748)f(\epsilon) - (0.0620 \pm 0.0065)E_T \quad (5)$$

$$N = 12, R = 0.9545, S = \pm 0.0868, F = 38.6580.$$

Поиск корреляционных зависимостей, которые связывают основные физико-химические свойства растворителей и эффективные константы скорости окисления ДМСО при 308 К, привел к шестипараметровому уравнению (6) с множественным коэффициентом корреляции $R = 0.9758$, что соответствует хорошей корреляции.

$$\lg k = 2.9813 + (5.0421 \pm 1.5441)f(n^2) + (1.5969 \pm 0.3653)f(\epsilon) + (0.0010 \pm 0.0005)B - (0.0569 \pm 0.0092)E_T - (0.0013 \pm 0.0007)\delta^2 - (0.0062 \pm 0.0031)V_M \quad (6)$$

$$N = 12, R = 0.9758, S = 0.0628, F = 16.6142.$$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: 0.6607, -0.4148, -0.4698, -0.8968, -0.4853, 0.7805.

Анализ полученного уравнения (6) указывает на то, что параметры B , δ^2 и V_M растворителей существенно влияют на процесс окисления ДМСО. Исключение из рассмотрения этих параметров привели к трехпараметровому уравнению (7).

$$\begin{aligned} \lg k = & 2.9583 + (1.8267 \pm 0.8705)f(n^2) \\ & + (1.0478 \pm 0.3528)f(\epsilon) - (0.0535 \pm 0.0070)E_T, \quad (7) \\ N = & 12, R = 0.9614, S = \pm 0.0791, F = 45.9270. \end{aligned}$$

Поиск корреляционных зависимостей, которые связывают основные физико-химические свойства растворителей и эффективные константы скорости окисления ДМСО при 313 К, привел к шестипараметровому уравнению (8), множественный коэффициент корреляции которого оказался равным 0.9842, что соответствует хорошей корреляции.

$$\begin{aligned} \lg k = & 2.7883 + (4.8335 \pm 1.2367)f(n^2) \\ & + (1.3905 \pm 0.2935)f(\epsilon) + (0.0009 \pm 0.0004)B \\ & - (0.0513 \pm 0.0074)E_T - (0.0012 \pm 0.0005)\delta^2 \\ & - (0.0040 \pm 0.0025)V_M, \quad (8) \\ N = & 12, R = 0.9842, S = \pm 0.0503, F = 112.2226. \end{aligned}$$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: 0.6899, -0.4237, -0.4874, -0.9061, -0.4875, 0.8156. На процесс окисления ДМСО при 313 К практически не влияют параметры B , δ^2 , V_M , и $f(n)$. Игнорирование этих параметров дает двухпараметровое корреляционное уравнение (9) с множественным коэффициентом корреляции $R = 0.9532$.

$$\begin{aligned} \lg k = & 3.7918 + (1.2036 \pm 0.3708)f(\epsilon) \\ & - (0.0606 \pm 0.0065)E_T, \quad (9) \\ N = & 12, R = 0.9532, S = \pm 0.8532, F = 44.7247. \end{aligned}$$

Поиск корреляционной зависимости для кинетических данных по окислению ДМСО при 318 К привел к уравнению (10) с множественным коэффициентом корреляции $R = 0.9712$.

$$\begin{aligned} \lg k = & 2.9568 + (3.5706 \pm 1.6915)f(n^2) \\ & + (1.1538 \pm 0.4001)f(\epsilon) + (0.0003 \pm 0.0006)B \\ & - (0.0509 \pm 0.0101)E_T - (0.0004 \pm 0.0007)\delta^2 \\ & - (0.0019 \pm 0.0034)V_M, \quad (10) \\ N = & 12, R = 0.9712, S = \pm 0.0688, F = 61.0359. \end{aligned}$$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: 0.7162, -0.4110, -0.5130, -0.8898, -0.4595, 0.8282.

Анализ корреляционной зависимости (10) указывает на то, что параметры B , δ^2 , V_M не влияют на скорость окисления ДМСО. Исключение из рас-

смотрения этих параметров привело к некоторому уменьшению множественного коэффициента корреляции до 0.9697, при этом получено уравнение (11).

$$\begin{aligned} \lg k = & 2.9026 + (2.5839 \pm 0.7761)f(n^2) \\ & + (0.9713 \pm 0.3145)f(\epsilon) - (0.0502 \pm 0.0062)E_T, \quad (11) \\ N = & 12, R = 0.9697, S = \pm 0.0705, F = 58.0793. \end{aligned}$$

Для числовых значений энергии активации ($E_{ак}$) поиск корреляционной зависимости привел к шестипараметровому уравнению (12) с низким значением множественного коэффициента корреляции $R = 0.8563$. Исключение из рассмотрения результатов, полученных в диоксане, привело к увеличению значения R до 0.9489. Игнорирование результатов, полученных в хлорбензоле, привело к уравнению (12) с $R = 0.9883$.

$$\begin{aligned} \lg(E_{ак}) = & 1.3311 - (2.1575 \pm 0.2419)f(n^2) \\ & - (0.1516 \pm 0.0517)f(\epsilon) - (0.0013 \pm 0.0001)B \\ & + (0.0056 \pm 0.0013)E_T + (0.0012 \pm 0.0001)\delta^2 \\ & + (0.0039 \pm 0.0004)V_M, \quad (12) \\ N = & 10, R = 0.9883, S = 0.8940, F = 7.2413. \end{aligned}$$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: 0.2867, 0.3133, -0.1030, 0.3655, 0.4260, 0.0426.

Исключение малозначимого параметра δ^2 привело к уменьшению значения R до 0.9799, а игнорирование параметра E_T уменьшило значение R до 0.9663. При этом получено корреляционное уравнение (13).

$$\begin{aligned} \lg(E_{ак}) = & 1.6309 - (2.4855 \pm 0.3837)f(n^2) - (0.0015 \pm 0.0002)B \\ & + (0.0014 \pm 0.0001)\delta^2 + (0.0028 \pm 0.0006)V_M, \quad (13) \\ N = & 10, R = 0.9663, S = 0.0148, F = 262.8374. \end{aligned}$$

Корреляционная зависимость между параметрами растворителей и величиной ΔH^\ddagger переходного состояния характеризовалась низким значением R (0.8561). Исключение из рассмотрения величин полученных для диоксана и хлорбензола привело к увеличению значения R до 0.9898, при этом получено корреляционное уравнение (14).

$$\begin{aligned} \lg(\Delta H^\ddagger) = & 1.2876 - (2.2896 \pm 0.2566)f(n) \\ & - (0.1615 \pm 0.0548)f(\epsilon) - (0.0014 \pm 0.0001)B \\ & + (0.0060 \pm 0.0013)E_T + (0.0013 \pm 0.0001)\delta^2 \\ & + (0.0042 \pm 0.0004)V_M, \quad (14) \\ N = & 10, R = 0.9898, S = 0.087, F = 791.6524. \end{aligned}$$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: 0.2869, 0.3133, -0.1040, 0.3651, 0.4253, 0.0423.

Анализ полученного уравнения (14) показывает, что такие параметры растворителей, как $f(\varepsilon)$ и E_T не влияют на величину ΔH^\ddagger . Исключение этих параметров из рассмотрения приводит к четырехпараметровому уравнению (15).

$$\lg(\Delta H^\ddagger) = 1.6048 - (2.6355 \pm 0.4068)f(n^2) - (0.0015 \pm 0.0002)B + (0.0015 \pm 0.0001)\delta^2 + (0.0030 \pm 0.0006)V_M, \quad (15)$$

$N = 10, R = 0.9663, S = 0.0158, F = 247.9917.$

Поиск корреляционной зависимости для параметров переходного состояния ΔS^\ddagger и свойств реакционной среды привел к уравнению с низким значением R (0.8481). Поскольку численные величины ΔS^\ddagger отрицательны, то знак этого параметра не учитывали. Исключение из рассмотрения результатов, полученных в диоксане и хлорбензоле, привело к увеличению значения R до 0.9860 и корреляционному уравнению (16).

$$\lg(\Delta S^\ddagger) = 2.4473 + (1.9418 \pm 0.3026)f(n^2) - (0.0090 \pm 0.0648)f(\varepsilon) - (0.0013 \pm 0.0001)B - (0.0030 \pm 0.0016)E_T - (0.0012 \pm 0.0001)\delta^2 - (0.0041 \pm 0.0005)V_M, \quad (16)$$

$N = 10, R = 0.9860, S = 0.0102, F = 606.9405.$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: $-0.5129, -0.2434, 0.2647, -0.1021, -0.3034, -0.3134$.

Игнорирование параметров, которые не влияют на величины $\Delta S^\ddagger - f(\varepsilon)$ и E_T , привело к незначительному уменьшению множественного коэффициента корреляции до 0.9788 и уравнению (17).

$$\lg(\Delta S^\ddagger) = 2.2639 + (2.2415 \pm 0.3262)f(n^2) + (0.0014 \pm 0.0001)B + (0.0014 \pm 0.0001)\delta^2 + (0.0037 \pm 0.0005)V_M, \quad (17)$$

$N = 10, R = 0.9788, S = 0.0126, F = 388.7232.$

Для величин переходного состояния δG^\ddagger получено корреляционное уравнение с коэффициентом множественной корреляции, равным 0.9758. Корреляционное уравнение имеет следующий вид.

$$\lg(\delta G^\ddagger) = 1.8668 - (0.1698 \pm 0.0485)f(n) - (0.0468 \pm 0.0115)f(\varepsilon) - (0.0000 \pm 0.0000)B + (0.0018 \pm 0.0003)E_T - (0.0001 \pm 0.0000)\delta^2 - (0.0002 \pm 0.0001)V_M, \quad (18)$$

$N = 12, R = 0.9860, S = 0.0020, F = 16.5837.$

Коэффициенты парной корреляции (r_i) соответственно равны: $-0.5955, 0.4769, 0.4196, 0.9173, 0.5176, -0.7444$.

На величины δG^\ddagger практически не влияют параметры растворителей V_M, δ^2 и B . Исключение этих

параметров из рассмотрения приводит к уменьшению множественного коэффициента корреляции R до 0.9517 и уравнению (19).

$$\lg(\delta G^\ddagger) = 1.8627 - (0.0333 \pm 0.0304)f(n^2) - (0.0266 \pm 0.0123)f(\varepsilon) + (0.0017 \pm 0.0002)E_T, \quad (19)$$

$N = 12, R = 0.9517, S = 0.0028, F = 1177.1582.$

Таким образом, на процесс окисления ДМСО пероксидекановой кислотой в зависимости от условий проведения реакции влияет специфическая и неспецифическая сольватация обоих реагентов и структурные факторы реакционной среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пероксикислоты синтезировали из соответствующей карбоновой кислоты и пероксида водорода (60%) в среде концентрированной серной кислоты по методике [26]. После синтеза полученные препараты несколько раз перекристаллизовывали. В опытах по окислению сульфоксидов использовали образцы пероксикислоты с содержанием основного вещества не ниже 99.0%. Основной примесью в образцах пероксикислоты была соответствующая карбоновая кислота. Ароматическую пероксибензойную кислоту получали из пероксида бензоила по методике [27]. Все органические растворители, которые использовали в работе, и сульфоксиды (ДМСО, дибутилсульфоксид и дифенилсульфоксид) очищали согласно методикам [28, 29] и фракционировали в атмосфере аргона, отбирая фракции, физико-химические параметры которых соответствуют литературным данным. Диметилсульфоксид очищали перекристаллизацией в атмосфере аргона.

Исследование окисления сульфоксидов проводили в стеклянном реакторе в атмосфере аргона в интервале температур 298–318 К. Реактор с раствором пероксикислоты определенной концентрации помещали в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью до ± 0.05 К, и быстро прибавляли раствор сульфоксида в соответствующем растворителе. Отбирали пробы, отмечая начало процесса. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, анализируя их на содержание непрореагировавшей пероксикислоты иодометрически по методике [30]. Погрешность в определении эффективных констант скорости во всех случаях не превышала 3 отн%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaczorowska K., Kolarska Z, K. Mitka K., Kowalski P.* // Tetrahedron. 2005. Vol. 61. P. 8315. doi 10.1016/tet2005.05044
2. *Petzold H., Bräutigam S., Görls H.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. Vol. 357. N 6. P.1897. doi 10.1016/j.ica.200312.004
3. *Sato K., Hyodo M., Aoki M., Xiao-Qi Z.* // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. N 13. P. 2469. doi 10.1016/S0040-4020(01)00068-0
4. *Bayat A., Shakouriar-Fard M., Mahnoody Hashem M.* // Catal. Commun. 2014. Vol. 52. N 5. P. 16. doi 10.1016/j.catcom.2014.03.026
5. *Lahti D.W., Esperson J.H.* // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39. N 10. P. 2164. doi 10.1021/ic991292b
6. *Kaur N., Kishore D.* // Synth. Commun. 2014. Vol. 44. N 6. p. 721 doi 10.1080/0397911.2012.74669
7. *Pikh Z., Nebesniy R., Ivasiv V. Pikh A., Vynnytska S.* // Chem. & Chem. Technol. 2016. Vol. 10. N 4. P. 401. doi 10.23939/chch10/4/401
8. *Дутка В.С., Мацюк Н.В., Дутка Ю.В.* // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 1. С. 51; *Dutka V.S., Matsyuk N.V., Dutka Yu.V.* // Russ. J. Phys Chem. (A). 2011. Vol. 85. N 1. P 45. doi 10.1134/S0036024411010079
9. *Лявинец А.С., Марущак Н.Т.* // ЖОХ. 2004. Т. 74. № 6. С. 959; *Lyavinets A.S. Marushchak N.T.* // Russ. J. Gen. Chem. 2004. Vol. 74. N 6. P. 885. doi 10.1023/BRUGC0000424.78088.7f
10. *Чобан А.Ф., Юрчук И.Р., Лявинец А.С.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 2. С. 251; *Choban A.F., Yurchuk I.R., Lyavinets A.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 2. P. 247. doi 10.1134/S1070363212020144
11. *Чобан А.Ф., Юрчук А.Ф., Лявинец А.С.* // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 11. С. 1838; *Choban A.F., Yurchuk I.R., Lyavinets A.S.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 78. N 11. P. 2071. doi 10/1134/S1070363212020144
12. *Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennett D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. N 8. P. 1729. doi 10.1021/ja9927467
13. *Толстиков Г.А.* Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. 200 с.
14. *Додонов В.А. Забурдаева Е.А. Степовик Л.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 8. С. 1663; *Dodonov V.A., Zaburdaeva E.A., Stepovik L.P.* // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. N 7. P. 1729. doi 10.1007/s11172-005-0026-9
15. *Дутка В.С., Загорская В.В., Дутка Ю.В., Савицкая О.И.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 363; *Dutka V.S. Zagorskaya V.V., Dutka, Yu.V. Savitskaya O.I.* // Kinetics and Catalysis. 2011. Vol. 52. N 3. P. 347. doi 10.1134/S0023158410030067
16. *Дутка В.С., Мидяна Г.Г., Дутка Ю.В., Пальчикова Е.Я.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 206; *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 2. P. 188. doi 10.1134/S1070363218020020
17. *Дутка В.С., Макитра Р.Г., Дутка Ю.В., Пальчикова Е.Я., Мацюк Н.В.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 308; *Dutka V.S., Makitra R.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya., Matsyuk N.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 2. P. 298. doi 10.1134/S107036321402025X
18. *Overberger C.G., Cummings R.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 19. P. 4783. doi 10.1021/ja 053710j
19. *Kropf H., Yazdanbachs M.R.* // Tetrahedron. 1974. Vol. 30. N 18. P. 3455. doi 10.1016/S0040-4020(01)97525-8
20. *Дутка В.С., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я., Дутка Ю.В.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 4. С. 545; *Dutka V.S., Midyana G.G., Pal'chikova E.Ya., Dutka Yu.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 4. P. 632. doi 10.1134/S1070363218040047
21. *Koppel I.A., Palm V.A.* Advances in Linear Free Energy Relationships. London, New York: Plenum Press, 1972. P. 203.
22. *Reichardt C.* Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. P. 199.
23. *Abboud J.L.M., Notario R.* // Pure Appl. Chem. 1999. Vol. 71. N 4. P. 645. doi 10.1351/pac199971040645
24. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.В.* Деп. ВИНТИ. М., 1986. № 628-В86.
25. Recommendations for reporting the results of correlation analysis in chemistry using regression analysis // Quant. Struc. Acta Relat. 1985. Vol. 4. N 1. P. 29.
26. *Parker W. E., Riccuti C., Ogg C.L., Swern D.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77. N 15. P. 4037. doi 10/1021/ja01620a023
27. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. 448 с.
28. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. 520 с.; *Weissberger A., Proskauer E., Riddick J.A., Toops E.E.* Organic solvents. New York: Interscience, 1955.
29. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.; *Gordon A.J. Ford R.A.* Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data. Techniques and References. New York: Wiley, 1972.
30. *Антоновский В.Л., Бузуланова М.М.* Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 308 с.

Effect of Organic Solvents on The Rate of Oxidation of Sulfoxides with Peroxyacids

V. S. Dutka^{a,*}, G. G. Midyana^b, Yu. V. Dutka^a, and E. Ya. Pal'chikova^c

^a *Franko Lviv National University, Lviv, 79601 Ukraine*

^b *Physical-Chemistry of Combustible Minerals Department of Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Science of Ukraine, Lviv, 79060 Ukraine*

^c *Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels of the National Academy of Science of Ukraine, Lviv, 79060 Ukraine*

**e-mail: vdutka@ukr.net*

Received September 3, 2019; revised September 3, 2019; accepted September 6, 2019

The reaction of sulfoxides with peroxyacids in various organic media was studied. The reaction mechanism involves the rapid formation of the sulfoxide–peroxyacid intermediate, which is decomposed during the second stage to form carboxylic acid and the corresponding sulfone. The second stage is rate-limiting step. The reaction medium significantly affects the rate of oxidation. The calculated activation parameters of the oxidation process indicate a compensation effect in the investigated reaction. Correlation equations that relate the main physicochemical parameters of solvents with the effective rate constants (k) of dimethyl sulfoxide oxidation with peroxyacids was found. Depending on the reaction conditions, the specific and nonspecific solvation of peroxyacid and sulfoxide and structural factors affect the numerical values of k .

Keywords: sulfoxides, peroxyacids, influence of solvents, correlation equations