

УДК 542.943.7:541.127:511.12.038.2:547.82

ОКИСНЕННЯ N,N-ДИМЕТИЛАНІЛІНУ ПЕРОКСИНОНАНОВОЮ КИСЛОТОЮ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

В. Дутка^{1*}, Г. Мідяна², Ю. Дутка², О. Пальчикова²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів, Україна,
e.mail: vdutka@ukr.net;

²Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

Вивчено кінетику окиснення N,N-диметиланіліну пероксинонаною кислотою в різних органічних розчинниках. Кінетику окиснення добре описують кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Знайдені ефективні константи швидкості реакції окиснення та енергії активації досліджуваного процесу. Запропоновано кореляційні рівняння, які зв'язують кінетичні та активаційні параметри з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

Ключові слова: N,N-диметиланілін, окиснення, пероксикислоти, кінетика, енергія активації, кореляційні рівняння.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.383>

1. Вступ

Реакцію взаємодії N,N-диметиланіліну (ДМА) пероксидними сполуками часто використовують для ініціювання радикальної полімеризації вінілових мономерів [1–4]. Ініціювання полімеризації за допомогою ДМА та пероксиду бензоїлу дає змогу проводити процес за невисоких температур, причому полімери, які формуються в цьому випадку, мають специфічні властивості. Реакцію окиснення ДМА пероксикислотами практично не досліджено, тому вивчення впливу органічних розчинників на процес окиснення пероксикислотами (ПК) має теоретичний та практичний інтерес. Результати такого дослідження можуть бути використані за проведення радикальної полімеризації різних вінілових мономерів у органічних розчинниках.

У нашій праці наведено знайдені константи швидкості та енергетичні параметри досліджуваної реакції у різних органічних розчинниках. Крім того, проведено розрахунки та запропоновано кореляційні рівняння, які пов'язують знайдені кінетичні та активаційні параметри з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

2. Матеріали та методика експерименту

У роботі використовували пероксинонанову кислоту (ПНК). Пероксикислоту одержували реакцією нонанової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [5]. Після синтезу отриманий препарат декілька раз очищували перекристалізацією з гексану та визначали чистоту препаратів методом йодометрії [6]. У всіх кінетичних дослідах застосовували зразки ПНК з вмістом активного кисню не менше 98,5 %. Основною домішкою в препаратах ПНК була відповідна карбонова кислота. Органічні розчинники очищували за методиками [7, 8] та фракціонували в атмосфері аргону. Вивчення кінетики окиснення N,N-диметиланіліну проводили в скляному реакторі, який поміщали в термостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К, усі досліди вели в атмосфері аргону. Усі кінетичні досліди проводили в інтервалі температур 303–323 К. Розчин ДМА певної концентрації у досліджуваному розчиннику вводили в реактор і витримували за заданої температури. В реактор швидко додавали термостатований розчин ПНК і відмічали початок реакції. Проби відбирали через певні проміжки часу та аналізували їх на вміст пероксикислоти, яка не прореагувала, йодометрично [6]. Похибка у визначенні ефективних констант швидкості окиснення не перевищувала 4 % відн.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції окиснення ДМА застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [9], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників, такими як: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E_T), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії (δ), молярний об'єм (V_m); зі швидкістю реакції окиснення.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма, взяли з праць Макітри Р. Г. [10, 11]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю реакції окиснення акридину за переліченими параметрами розчинника. Загалом кореляційне рівняння має вигляд:

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_m, \quad (1)$$

де $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ – поляризованість розчинника (P);

$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ – полярність розчинника (Y) (функція Кірквуда);

B – емпіричний параметр, який описує нуклеофільну сольватацію розчинником за Пальмом. Значення нуклеофільності (B) знаходять експериментально: за допомогою методу ІЧ-спектроскопії за зсувом частот коливання ОН-групи фенолу в присутності досліджуваного розчинника; E_T – параметр, який описує електрофільну специфічну сольватацію розчинником за Райхардтом і визначає здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії. Параметр розраховують: $E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P$; δ^2 – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний до енергії когезії середовища; V_m – молярний об'єм розчинника, відображає можливий вплив структурних факторів.

Параметри E і B враховують специфічну сольватацію, тоді як Y і P – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником;

k – константа швидкості реакції в розчиннику; a_0 – константа швидкості реакції в газовій фазі (приймається, що в газовій фазі $Y=P=E=B=0$). Величини a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6 свідчать про вплив кожного з фізико-хімічних параметрів розчинника на константу швидкості реакції і розраховуються за лінійною регресією.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Кінетику окиснення ДМА пероксинонаною кислотою можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. За подібними закономірностями перебігає процес окиснення піридину, хіноліну та акридину [12–14]. Кінетичні криві – лінійні в координатах $\ln(C_0/C_t)$ від t . За тангенсом кута нахилу залежностей було розраховано сумарні константи швидкості окиснення (k) за різних температур у досліджуваних органічних розчинниках. Числові значення k наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри окиснення N,N-диметиланіліну пероксинонаною кислотою

Table 1

Apparent rate constants of the oxidation of N,N-dimethylaniline by peroxyxonanoic acid

№ з/п	Розчинник	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}, \Delta k = \pm 0,04k$			* $E_{\text{акт}}$, кДж/моль
		303 К	313 К	323 К	
1	Оцтова кислота	16,0	36,9	71,8	58,0
2	Пропанол-2	20,0	43,8	74,9	57,6
3	Ацетон	20,7	34,8	53,1	38,3
4	Етилацетат	22,2	34,3	52,2	35,5
5	Бензен	37,2	54,8	70,3	25,9
6	1,2-Дихлоретан	41,2	56,2	82,2	28,1
7	Толуен	43,6	64,1	98,6	28,8

*Похибка у визначенні $E_{\text{акт}} \pm 5,0$ кДж/моль.

За температурною залежністю величин k обчислено ефективні енергії активації реакції окиснення ($E_{\text{акт}}$) в досліджуваних розчинниках. Числові значення енергії активації лежать у межах 25,9–58,0 кДж/моль і близькі до величин, знайдених для реакції окиснення піридину пероксидекановою кислотою [12, 15]. За відомими рівняннями теорії перехідного стану розраховано величини ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger та ΔG^\ddagger для реакції окиснення ДМА (табл. 2). Між величинами ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger перехідного стану існує лінійний взаємозв'язок, тобто в умовах наших дослідів простежується компенсаційний ефект.

Таблиця 2

Активаци́йні параметри реакції окиснення N,N-диметиланіліну пероксинонаною кислотою*

Table 2

Energies of activation and transition state for the oxidation N,N-dimethylaniline by peroxyxonanoic acid

№ з/п	Розчинник	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	ΔG^\ddagger , кДж/моль
1	Оцтова кислота	58,0	55,5	116	93,1
2	Пропанол-2	57,6	55,1	107	90,0
3	Ацетон	38,3	35,8	170	89,8
4	Етилацетат	35,5	33,0	178	89,4
5	Бензен	25,9	23,4	206	88,3
6	1,2-Дихлоретан	28,1	25,6	198	88,1
7	Толуен	28,8	26,3	195	87,9

*Величини ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger , розраховані для 303 К.

Похибка у визначенні $E_{\text{акт}} \pm 5,0$ кДж/моль.

Вплив органічних розчинників на процес окиснення може бути обумовлений можливістю утворення асоціатів ПК. Оцтова кислота, діоксан, етилацетат, ацетон можуть утворювати асоціати з молекулами ПНК з міжмолекулярним водневим зв'язком, причому окиснювальна здатність ПК може змінюватись. А такі розчинники, як толуен, бензен, 1,2-дихлоретан не утворюють міжмолекулярних водневих зв'язків з молекулами пероксикислот і, відповідно, швидкості окиснення в цих розчинниках вищі.

Під час пошуку кореляційних рівнянь порядок величин k не брали до уваги. Розрахунок кореляційних залежностей між величинами та фізико-хімічними параметрами розчинників при 303 К привів до кореляційного рівняння:

$$\lg k = 3,2432 - (3,8580 \pm 0,0012)f(n) + (0,2749 \pm 0,0001)f(\varepsilon) - (0,0032 \pm 0,0000)B - (0,0334 \pm 0,0000)E_T + (0,0022 \pm 0,0000)\delta^2 - (0,0010 \pm 0,0000)V_M. \quad (2)$$

$N=7$; $R=1,0$; $S=0,000$; $F=75,4089$;

де N – кількість розчинників, узятих до уваги; R – множинний коефіцієнт кореляції; S – критерій Стьюдента; F – критерій Фішера. Коефіцієнти парної кореляції (r_i) мають значення: 0,6910; -0,6310; -0,8714; -0,7921; -0,6275; 0,6553, відповідно.

Числове значення R свідчить про відмінну кореляцію. Аналіз залежності (2) засвідчує, що параметр V_M практично не впливає на процес окиснення. Виключення цього параметра з розгляду знижує числове значення R до 0,9999. Послідовне виключення параметра $f(n)$ привів до незначного зменшення множинного коефіцієнта кореляції до 0,9904. Виключення з розгляду параметра $f(\varepsilon)$ зменшило коефіцієнт до $R=0,9733$ та кореляційного рівняння:

$$\lg k = 1,9596 - (0,0017 \pm 0,0003)B - (0,0187 \pm 0,0041)E_T + (0,0011 \pm 0,0003)\delta^2. \quad (3)$$

$N=7$; $R=0,9733$; $S=0,404$; $F=107,81$.

Отже, на константи швидкості окиснення впливає специфічна сольватація реагентів та величина δ^2 . Причому зменшення основності (B) та електрофільності E_T приводить до зростання чисельних значень величин k .

Пошук залежності констант швидкості окиснення від основних параметрів розчинників при 313 К привів до рівняння:

$$\lg k = 5,0118 - (8,8421 \pm 0,0008)f(n) + (0,8624 \pm 0,0001)f(\varepsilon) - (0,0039 \pm 0,0000)B - (0,0368 \pm 0,0000)E_T + (0,0036 \pm 0,0000)\delta^2 - (0,0032 \pm 0,0000)V_M. \quad (4)$$

$N=7$; $R=1,0$; $S=0,000$; $F=10,8537$. Коефіцієнти парної кореляції (r_i) мають значення: 0,6552; -0,6554; -0,823; -0,5644; -0,4484; 0,6170, відповідно.

Аналіз одержаної залежності показує, що параметри V_M та $f(\varepsilon)$ практично не впливають на досліджуваний процес. Виключення цих параметрів з розгляду привів до рівняння:

$$\lg k = 2,6904 - (3,1772 \pm 0,8304)f(n) - (0,0025 \pm 0,0003)B - (0,0175 \pm 0,0033)E_T + (0,0036 \pm 0,0003)\delta^2. \quad (5)$$

Коефіцієнт множинної кореляції при цьому зменшився до величини 0,9785. $N=7$; $R=0,9785$; $S=0,0229$; $F=121,4335$.

На процес окиснення ДМА впливають параметри $f(n)$, B , E_T та δ^2 . Зменшення поляризованості, основності та електрофільності збільшує швидкість реакції окиснення ДМА.

Пошук залежності констант швидкості окиснення від основних параметрів розчинників при 323 К привів до рівняння:

$$\lg k = 4,2267 - (7,8118 \pm 0,0006)f(n) - (0,8817 \pm 0,0001)f(\varepsilon) - (0,0034 \pm 0,0000)B - (0,0188 \pm 0,0000)E_T + (0,0030 \pm 0,0000)\delta^2 - (0,0013 \pm 0,0000)V_M. \quad (6)$$

$N=7$; $R=1,0$; $S=0,000$; $F=15,4318$. Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, мають значення: 0,3241; -0,5006; -0,6531; -0,2199; -0,2696; 0,5159.

Аналіз залежності (6) засвідчує, що параметри розчинників V_M та E_T не впливають на константу швидкості окиснення. Виключення цих параметрів з розгляду привів до зниження множинного коефіцієнта кореляції до $R=0,9525$ та чотирипараметрового рівняння:

$$\lg k = 2,7071 - (3,7954 \pm 0,8390)f(n) - (0,7013 \pm 0,2159)f(\varepsilon) - (0,0022 \pm 0,0004)B + (0,0015 \pm 0,0003)\delta^2. \quad (7)$$

$N=7$; $R=0,9525$; $S=0,0301$; $F=109,0222$.

Пошук кореляційних залежностей для енергетичного параметру $E_{акт}$ привів до кореляційного рівняння:

$$\lg E_{акт} = 0,0072 + (1,5261 \pm 0,0001)f(n) - (0,4110 \pm 0,0000)f(\varepsilon) + (0,0015 \pm 0,0000)B + (0,0282 \pm 0,0000)E_T - (0,0005 \pm 0,0000)\delta^2 + (0,0022 \pm 0,0000)V_M. \quad (8)$$

$N=7$; $R=1,0$; $S=0,000$; $F=0,0000$. Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, мають значення: -0,7112; 0,5462; 0,7493; 0,9077; 0,7923; -0,7032.

Аналіз залежності (8) вказує, що параметри $f(n)$, δ^2 , V_M практично не впливають на величини $E_{акт}$, тому виключення цих параметрів з розгляду привело до зниження величини R до 0,9940. Виключення параметра $f(\varepsilon)$ з розгляду привів до зменшення R до 0,9592 та двопараметрового кореляційного рівняння:

$$\lg E_{акт} = 0,8844 + (0,0008 \pm 0,0003)B + (0,0142 \pm 0,0031)E_T. \quad (9)$$

$N=7$; $R=0,9592$; $S=0,0409$; $F=86,3553$.

Отже, на величину енергії активації впливає лише специфічна сольватація. Причому збільшення параметрів B та E_T збільшує $E_{акт}$.

Пошук кореляційних залежностей для величин ΔS^\ddagger перехідного стану проводили без урахування знаку наведеної величини. Розрахунок привів до рівняння:

$$\lg(\Delta S^\ddagger) = 3,2627 - (0,3962 \pm 0,0002)f(n) + (0,5351 \pm 0,0000)f(\varepsilon) - (0,0007 \pm 0,0000)B - (0,0195 \pm 0,0000)E_T + (0,0002 \pm 0,0000)\delta^2 - (0,0020 \pm 0,0000)V_M. \quad (10)$$

$N=7$; $R=1,0$; $S=0,0000$; $F=78,9073$. Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, мають значення: 0,6529; -0,5272; -0,7368; -0,8896; -0,8470; 0,6655.

Аналіз залежності (10) показав, що параметри $f(n)$, V_M , δ^2 практично не впливають на параметр перехідного стану ΔS^\ddagger . Виключення цих параметрів з розгляду привів до зниження числового значення R до 0,9803 та трипараметрового кореляційного рівняння:

$$\lg(\Delta S^\ddagger) = 2,7262 + (0,6007 \pm 0,1534)f(\varepsilon) - (0,0008 \pm 0,0002)B - (0,0161 \pm 0,0020)E_T. \quad (11)$$

$N=7$; $R=0,9803$; $S=0,0229$; $F=221,0412$.

На величину параметра перехідного стану ΔS^\ddagger впливають полярність реакційного середовища, основність та електрофільність.

Для параметра перехідного стану ΔG^\ddagger розрахунок привів до кореляційного рівняння:

$$\lg(\Delta G^\ddagger) = 1,9808 - (0,1425 \pm 0,0000)f(n) - (0,0664 \pm 0,0000)f(\varepsilon) - (0,0000 \pm 0,0000)V + (0,0013 \pm 0,0000)E_T - (0,0000 \pm 0,0000)\delta^2 - (0,0001 \pm 0,0000)V_M \quad (12)$$

$N=7$; $R=1,0$; $S=0,0000$; $F=90,8152$. Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, мають значення: $-0,7024$; $0,4056$; $0,5346$; $0,8409$; $0,4236$; $-0,8008$.

Керуючись рівнянням (12), параметри розчинників B , V_M та δ^2 не чинять впливу на параметр перехідного стану ΔG^\ddagger . Виключення цих параметрів з розгляду привів до зниження коефіцієнта множинної кореляції R до $0,9851$ та кореляційного рівняння:

$$\lg(\Delta G^\ddagger) = 1,9901 - (0,2227 \pm 0,0363)f(n) - (0,0664 \pm 0,0000)f(\varepsilon) + (0,0012 \pm 0,0001)E_T \quad (13)$$

$N=7$; $R=0,9851$; $S=0,0015$; $F=3926,56$.

На величину параметра перехідного стану ΔG^\ddagger впливає неспецифічна сольватація $f(n)$, $f(\varepsilon)$ та параметр E_T .

4. Висновки

Отже, на реакцію окиснення N,N-диметиланіліну пероксинонаною кислотою, залежно від температури, впливає неспецифічна та специфічна сольватації та структурні фактори. На числові значення енергії активації досліджуваної реакції впливає лише специфічна сольватація.

1. Antonovskii V. L. Organic peroxide initiators. Moscow: Khimiya, 1972. 448 p. (in Russian).
2. Tolstikov G. A. Hydroperoxide Oxidation. Moscow: Nauka, 1974. 200 p. (in Russian).
3. Prilezhaeva E. N. Prilezhaev Reaction: Electrophilic Oxidation. Moscow: Khimiya, Nauka, 1974. 332 p. (in Russian).
4. Iwanchov S. S. Radical polymerization. Moscow: Khimiya. 1985. P. 279 (in Russian).
5. 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. 4037-4041.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01620a023>
6. Antonovskii V. L., Buzulanova M. M. Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow: Khimiya, 1978. 308 p. (in Russian).
7. Weinberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A. and Toops E. E. J. Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications. New York: Intersci., 1955. 2nd ed. 520 p.
8. Gordon F. J., Ford R. F. The chemist's Companion. New York: Wiley, 1972. 541 p.

9. Koppel I. A., Palm V. A. The influence of solvent on organic reactivity // *Advances in Linear Free Energy Relationships*. Springer, Boston, MA, 1972. P. 203–280.
10. Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov E. E. *Correlation Analysis in Chemistry of Solution*. Utrecht–Boston: VSP, 2004. 319 p.
11. Makitra R. G., Pirig Ja. N., Kivelyuk R. Available from VINITI. Moscow: 1986. No. 628–B86 (in Russian).
12. Dutka V. S., Matsyuk N. V., Dutka Yu. V. Influence of a Reaction Medium on the Oxidation of Aromatic Nitrogen–Containing Compounds by Peroxyacids // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. Vol. 85(1). P. 45–50.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>
13. Dutka V., Midyana G., Pal'chikova O., Dutka Yu., Nagornyak I. Influence of organic solvents on rate of oxidation of the quinoline by peroxydecanic acid // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2019. Vol. LVI. P. 89–100.
DOI: <https://doi.org/0.37827/ntsh.chem.2019.56089>
14. Dutka V., Matsyuk N., Zastavska G., Matsyuk M. Effect of solvent on the oxidation acridine peroxydecanoic acid // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Iss. 56. P. 313–318.
15. Dutka V., Midyana G., Dutka Yu., Pal'chikova O. Oxidation of nitrogen-containing compounds by peroxy acids // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.* 2021. Vol. LXVI. P. 34–46. DOI: <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem2021.66034>

OXIDATION OF THE N,N-DIMETHYLANILINE BY PEROXYNONANIC ACID IN ORGANIC SOLVENTS

V. Dutka^{1*}, G. Midyana², Y. Dutka², O. Pal'chikova²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
of the Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko of the NAS of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e.mail: vdutka@ukr.net*

The rate of oxidation reaction of the N,N-dimethylaniline with peroxydecanoic acid in various organic solvents was studied. It has been found the effective rate constants (k) and the activation energy (E_{akt}) of the studied process. Between the parameters of the transition state ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger is some linear relationship, indicating the presence of the compensation effect in our series of experiments. The rate of oxidation and activation energy inflation of solvation peroxyacid and N,N-dimethylaniline. The reaction medium affects the rate of oxidation. Correlation equations between the rate constants of the reactions in the study and the physic-chemical parameters of the solvents were proposed.

The correlation equation for effective rate constants and the basic physico-chemical parameters of solvents at 313 K has the form:

$$\lg k = 5.0118 - (8.8421 \pm 0.0008)f(n) + (0.8624 \pm 0.0001)f(\epsilon) - (0.0039 \pm 0.0000)B - (0.0368 \pm 0.0000)E_T + (0.0036 \pm 0.0000)\delta^2 - (0.0032 \pm 0.0000)V_M.$$

$$N=7; R=1.0; S=0.000; F=10.8537.$$

The polarizability, basicity (B), E_T , V_M and δ^2 of solvent have effect on the oxidation process. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar.

The correlation equation for effective energies of activation (E_{akt}) and the basic physicochemical parameters of solvents has the form:

$$\lg E_{akt} = 0.8844 + (0.0008 \pm 0.0003)B + (0.0142 \pm 0.0031)E_T.$$

$$N=7; R=0.9592; S=0.0409; F=86.3553.$$

The basicity (B) and E_T parameters of solvent have an effect on the energy of the activation process. The proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the oxidation process and the physico-chemical parameters of solvents.

Keywords: N,N-dimethylaniline, oxidation reaction, peroxydicarboxylic acid, rate constant, activation energy, correlation equation.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021

Прийнята до друку 10.06.2022