

УДК 54.39.544.4.66.097.5

## ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ШВИДКІСТЬ ТЕРМОЛІЗУ ДИДЕКАНОЇЛДИПЕРОКСИАДИПІНАТУ

В. Дутка, Г. Мідяна\*, Ю. Дутка\*, О. Пальчикова\*\*

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

*\*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та  
вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України,  
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна;*

*\*\*Інститут геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України,  
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна*

Вивчено термічний розклад дидеканоїлдипероксиадипінату (ДП) в різних органічних розчинниках. Розчинник суттєво впливає на ефективні константи швидкості термолізу. Між параметрами  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  перехідного стану існує лінійна залежність, яка свідчить про наявність компенсаційного ефекту у багатьох наших дослідках. Знайдено кореляційні залежності, які пов'язують константи швидкості термічного розкладу ДП з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

*Ключові слова:* термоліз, пероксиди, енергія активації, кореляційні рівняння.

Органічні пероксиди широко використовують як джерела вільних радикалів. У літературі є відомості про синтез та фізико-хімічні властивості багатьох пероксидних сполук [1–4]. Важливе місце серед органічних пероксидів займають сполуки з декількома пероксидними групами, оскільки вони володіють перевагами порівняно з монофункціональними аналогами [5, 6]. Здебільшого пероксиди використовують у різних органічних розчинниках, тому інформація про швидкість їхнього розкладу може бути корисна для практичного використання.

Мета нашої праці – дослідити вплив органічних розчинників на швидкість термічного розкладу дидеканоїлдипероксиадипінату (ДП) та пошук кореляційних залежностей між фізико-хімічними властивостями реакційного середовища та константами швидкості термолізу пероксиду.

Дипероксид (ДП) формули:



синтезували реакцією пероксидеканової кислоти з дихлорангідридом адипінової кислоти в ацетоні за наявності піридину [7].

Отриманий препарат декілька разів перекристалізували та аналізували на вміст пероксиду йодометрично [8]. У кінетичних дослідах використовували ДП з вмістом основної речовини не нижче як 98,5%.

Усі розчинники очищували згідно з методиками [9, 10] та фракціонували в атмосфері аргону. Швидкість термічного розкладу ДП визначали за ампульною методикою [11]. Розчин пероксиду певної концентрації поміщали в ампулу, яку продували аргонем та запаювали. Ампули поміщали в термостат, температура в якому підтримувалась з точністю  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Досліди з вивчення термолізу проводили в інтервалі температур 333–353 К. Через певні проміжки часу ампули виймали з термостату та різко охолоджували та відкривали, аналізуючи на вміст пероксиду йодометрично за методикою [8]. Попередніми дослідженнями визначено, що розчинники, в яких проводили термічний розклад, практично не впливають на результати йодометричного аналізу. На основі отриманих даних, за тангенсом кута нахилу залежностей  $\ln(C_0/C_t)$  від  $f(t)$ , обчислювали константи швидкостей розкладу пероксидних груп в ДП. Похибка визначення числових величин сумарних констант швидкості не перевищувала 4%.

Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції термічного розкладу ДП застосовували відоме рівняння Коппеля–Пальма [12], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників, такі як: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії ( $\delta$ ), мольний об'єм ( $V_M$ ) зі швидкістю реакції термічного розкладу.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля–Пальма взято з праць Макітри Р. Г. [13, 14]. Розширене рівняння Коппеля–Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю термічного розкладу ПК чи швидкістю окиснення з переліченими параметрами розчинника. В загальному випадку кореляційне рівняння має вигляд:

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

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

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

$E_T$  – параметр, який описує електрофільну специфічну сольватацію розчинником за Райхардтом і визначає здатність розчинників до кислотно-основної взаємодії. Параметр розраховується:  $E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P$ ;

B – емпіричний параметр, який описує нуклеофільну сольватацію розчинником за Пальмом. Значення нуклеофільності (B) знаходимо експериментально за допомогою методу ІЧ-спектроскопії по зсуву частот коливання ОН-групи фенолу в присутності досліджуваного розчинника;

$\delta^2$  – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційно енергії когезії середовища;

$V_M$  – мольний об'єм розчинників, який відображає можливий вплив структурних чинників.

Параметри  $E$  і  $V$  ураховують специфічну сольватацію, тоді як  $Y$  і  $P$  – неспецифічну сольватацію реагентів розчинником, де  $k$  – константа швидкості реакції в розчиннику;  $a_0$  – константа швидкості реакції в газовій фазі (взято до уваги те, що в газовій фазі  $Y = P = E = V = 0$ ). Величини  $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$  показують вплив кожного з фізико-хімічних параметрів розчинника на швидкість реакції та розраховують за лінійною регресією.

Для монопероксидних сполук кореляційні рівняння отримано в [15, 16]. У всіх досліджуваних розчинниках процес термічного розкладу ДП добре описують кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. В координатах  $\ln C_0/C_t$  від  $t$  кінетичні криві – лінійні (рис. 1), однак швидкість термічного розкладу ДП залежить від природи реакційного середовища.

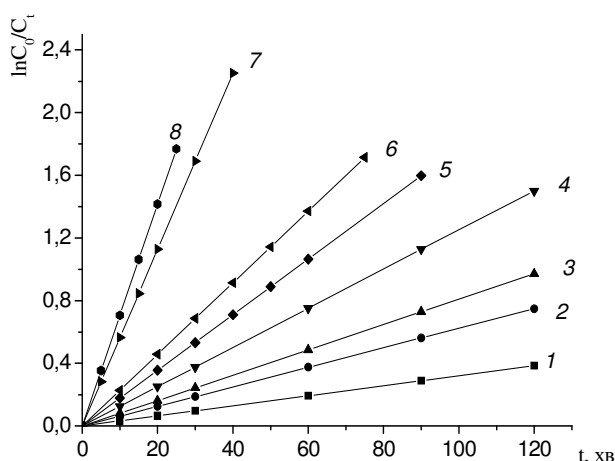


Рис. 1. Кінетичні криві термічного розкладу дидеканоїлдипероксиадипінату (ДП) при 348 К у різних середовищах. Розчинник: 1 – тетрахлоретан; 2 – бензин; 3 – етилацетат; 4 – діоксан; 5 – дибутиловий ефір; 6 – ДМФА; 7 – ДМСО; 8 – пропанол-2

За тангенсом кута нахилу кінетичних кривих визначено сумарні константи швидкості термічного розкладу, числові значення яких наведено в табл. 1. Згідно з отриманими даними, реакційне середовище суттєво впливає на швидкість термолізу ДП. Так, при 348 К з найменшою швидкістю термічний розклад ДП перебігає в тетрахлорметані, тоді як в пропанолі-2 за цих же умов реакція проходить в 21 раз швидше.

За температурними залежностями  $k$  величин визначено сумарні енергії активації та параметри перехідного стану реакції термічного розкладу ДП (табл. 2). Величини  $E_{ак}$  лежать в межах від 86,4 до 141,8 кДж/моль і близькі до відповідних величин, які наведені в літературі для процесів термолізу діацильних пероксидів [2, 3].

Таблиця 1

Ефективні константи швидкості термолізу ДП у досліджуваних розчинниках. Вихідна концентрація дипероксиду – 0,025 моль/л

№	Розчинник	К·10 <sup>5</sup> , с <sup>-1</sup> ; Δk = 0,03 k						σ
		333 K	338K	343 K	348 K	353 K	353 K*	
1	Тетрахлорметан	–	1,38	2,65	5,35	10,8	10,4	0,037
2	Гексан	–	1,30	2,85	6,40	11,3	10,6	0,062
3	Бензен	–	2,89	5,44	10,4	19,4	17,1	0,119
4	Пропіонова κ-та	–	2,90	5,81	11,3	22,5	22,4	0,004
5	Етилацетат	–	3,78	7,77	13,5	24,7	21,8	0,117
6	Хлороформ	2,06	3,79	7,04	12,8	24,8	24,2	0,024
7	Діоксан	3,82	6,15	12,6	20,9	37,2	29,3	0,212
8	Оцтовий ангідрид	–	5,90	11,8	20,7	39,0	–	–
9	Дихлоретан	2,79	5,33	9,92	19,8	40,3	29,3	0,273
10	Дибутіловий ефір	4,04	8,62	15,6	29,6	57,2	21,5	0,624
11	ДМФА	6,77	12,1	21,6	38,1	66,3	52,9	0,202
12	ДМСО	17,1	29,3	49,3	94,1	160	–	–
13	Пропанол-2	17,7	31,4	56,3	118	213	68,8	0,677
14	ТГФ	22,2	33,5	53,2	–	126	95,7	0,240
15	Етилбензен	–	1,69	3,66	7,07	14,1	13,9	0,014
16	Толуен	–	2,18	4,35	8,17	17,4	16,3	0,063
17	Циклогексан	–	1,79	3,61	7,00	14,5	13,8	0,048
18	м-Ксилен	–	1,77	3,88	7,91	16,3	15,7	0,037
19	Хлорбензен	1,30	2,78	5,58	10,6	20,9	18,8	0,100
20	Бромбензен	–	3,21	6,13	11,9	21,2	20,8	0,019
21	Бутилацетат	–	3,06	6,14	11,4	22,3	20,0	0,103
22	Ацетон	2,38	4,66	9,07	16,9	31,9	28,7	0,100
23	Нітробензен	–	5,75	11,5	21,5	41,7	39,2	0,060
24	Бутиловий спирт	4,68	9,36	20,7	38,1	67,4	36,6	0,457

Між величинами  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  перехідного стану існує лінійний взаємозв'язок, який свідчить про наявність компенсаційного ефекту у багатьох наших дослідях. Ізокінетична температура, знайдена за нахилом залежності  $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$ , дорівнює  $408 \pm 5$  К і вища за температуру наших дослідів.

Термічний розклад ДП в органічних розчинниках включає в сумарну реакцію індукований ланцюговий розпад.

Для знаходження частки індукованих ланцюгових процесів у сумарній реакції в реакційну суміш вводили інгібітор вільнорадикальних процесів 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (іонол). Попередніми дослідями визначено, що введення 0,05 моль/л іонолу практично повністю пригнічує реакції індукованого розпаду в більшості реакційних середовищ. Числові значення величин ланцюгового індукованого розкладання ( $\sigma$ ) шукали за формулою:

Таблиця 2

Енергії активації та параметри перехідного стану реакції термолізу ДП у досліджуваних розчинниках

№	Розчинник	Еак, кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль К	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль
1	Тетрахлорметан	132,6	129,7	44,8	113,9
2	Гексан	137,8	134,9	59,9	113,7
3	Бензен	125,0	122,1	28,2	112,5
4	Пропіонова к-та	131,9	129,0	48,9	111,7
5	Етилацетат	124,2	121,3	27,9	111,5
6	Хлороформ	119,9	117,0	15,8	111,4
7	Діоксан	115,6	112,7	6,97	110,2
8	Оцтовий ангідрид	123,2	120,3	28,9	110,1
9	Дихлоретан	132,5	129,6	55,5	110,0
10	Дибутіловий ефір	128,9	126,0	48,2	109,9
11	ДМФА	113,7	110,8	6,40	108,5
12	ДМСО	112,6	109,7	10,6	106,0
13	Пропанол-2	126,3	123,9	37,4	105,1
14	ТГФ	86,4	83,5	-65,6	106,7
15	Етилбензен	137,4	134,9	60,6	113,0
16	Толуен	134,9	132,0	55,3	112,5
17	Циклогексан	137,5	134,6	52,9	115,9
18	м-Ксилен	141,8	138,9	74,9	112,7
19	Хлорбензен	136,7	133,8	61,9	111,9
20	Бромбензен	120,0	117,1	14,8	111,9
21	Бутилацетат	130,6	127,7	45,2	111,7
22	Ацетон	125,7	122,8	34,3	110,7
23	Нітробензен	126,0	123,1	37,4	109,9
24	Бутиловий спирт	134,6	131,7	65,7	108,5

$\sigma = 1 - k_i/k_{\text{эф}}$ , де  $k_i$  – константа швидкості термолізу, знайдена в присутності іону;  $k_{\text{эф}}$  – ефективна константа швидкості термодеструкції. Найбільший вклад реакцій індукваного розкладу в сумарний процес простежується для пропанолу-2, дибутіловому ефірі і бутиловому спирті (табл. 1). В пропіонової кислоті та хлороформі частка індукваного розкладу в сумарному процесі – незначна.

Пошук кореляційних залежностей, які зв'язують основні фізико-хімічні властивості розчинників та сумарні константи швидкості термолізу ДП при 338 К, привів до шестипараметрового рівняння, однак множинний коефіцієнт кореляції (R) виявився низьким  $R = 0,9174$ . Найбільше відхилення мають результати, отримані в ацетоні та пропанолі-2. При виключенні констант термолізу ДП, одержаних в цих розчинниках, привів до росту R до 0,9573, що свідчить про задовільну кореляцію. Числові значення та їх відхилення від експериментальних даних ( $\Delta \lg k = \lg k_{\text{обч}} - \lg k_{\text{екс}}$ ), отриманих при 338 К, наведено у табл. 3. В ході розрахунків отримано рівняння:

$$\lg k = 0,7017 + (0,6308 \pm 1,0742)f(n^2) + (1,9619 \pm 0,3931)f(\epsilon) + (0,0026 \pm 0,0003)B - (0,0145 \pm 0,0096)E_T - (0,0006 \pm 0,0006)\delta^2 - (0,0045 \pm 0,0015)V_M \quad (2)$$

$R = 0,9511; S = 0,1121.$

Число розчинників  $N = 22$ , критерій Фішера  $F = 23,714$ .

Коефіцієнти парної кореляції ( $r$ ) відповідно мають значення:

$$-0,1688; 0,7375; 0,8640; 0,5616; 0,6473; -0,3401.$$

Аналіз впливу кожного з параметрів на процес термолізу показав що виключення параметрів  $f(n^2)$  та  $\delta^2$  практично не змінюють множинного коефіцієнта кореляції, тобто цими параметрами можна на враховувати. За виключення цих параметрів з розгляду отримали чотирипараметрове рівняння:

$$\lg k = 0,8716 + (1,8553 \pm 0,3672)f(\epsilon) + (0,0025 \pm 0,0003)B - (0,0207 \pm 0,0074)E_T - (0,0038 \pm 0,0013)V_M \quad (3)$$

$R = 0,9553; S = \pm 0,1148.$

Отже, на процес термолізу ДП при 338 К впливає поляризованість, електрофільна сольватація  $E_T$  та нуклефільна  $B$ , а також мольний об'єм розчинника. Причому зростання  $f(\epsilon)$  та  $B$  сприяє розкладу ДП, а  $E_T$  та  $V_M$  стабілізує пероксидну групу.

Для результатів термічного розкладу ДП при 348 К отримано шестипараметрове кореляційне рівняння, однак множинний коефіцієнт кореляції виявився невисоким  $R = 0,9110$ . Найбільше відхилення вносять результати, отримані в пропанолі-2, дихлоретані, хлороформі та ДМФА. Виключення з розгляду констант термічного розкладу ДП в цих розчинниках привело до зростання  $R = 0,9739$ , отримавши кореляційне рівняння (4):

$$\lg k = 0,3631 + (0,0843 \pm 0,7034)f(n^2) + (0,5987 \pm 0,2621)f(\epsilon) + (0,0019 \pm 0,0002)B - (0,0152 \pm 0,0066)E_T - (0,0018 \pm 0,00004)\delta^2 - (0,0022 \pm 0,0011)V_M \quad (4)$$

$N = 19; R = 0,9739; S = \pm 0,0702; F = 36,71.$

Коефіцієнти парної кореляції, відповідно, мають значення:  $-0,1135; 0,7121; 0,8740; 0,6208; 0,7302; -0,2580.$

Виключення з розгляду фізико-хімічних параметрів, які практично не впливають на процес термолізу, привів до трипараметрового рівняння (5):

$$\lg k = 0,7364 + (0,0021 \pm 0,0002)B - (0,0132 \pm 0,0070)E_T - (0,0017 \pm 0,0004)\delta^2 \quad (5)$$

$R = 0,9539; S = \pm 0,0927; F = 35,918.$

На процес термолізу ДП при 348 К впливає нуклеофільна та електрофільна сольватація та параметр розчинності Гільдербранда причому зростання  $B$  приводить до росту швидкості розкладу, тоді як збільшення  $E_T$  та  $\delta^2$  гальмує швидкість термолізу. Логарифми експериментальних констант швидкості термолізу та констант швидкості термолізу, розраховані за рівнянням 5, наведено в табл. 3.

Для частки індукваного розкладу ( $\sigma$ ) в сумарній реакції термолізу ДП отримано кореляційне рівняння, однак множинний коефіцієнт кореляції виявився дуже низьким  $R=0,7671$ , що свідчить про незадовільну кореляцію.

Таблиця 3

Логарифми експериментальних констант ( $k_{\text{екс}}$ ) швидкості термолізу ДП та розраховані ( $k_{\text{обч}}$ ) за рівнянням 3 та 5 для температур 338 та 348К

№	Розчинник	338 К			348 К		
		$\lg k_{\text{екс}}$	$\lg k_{\text{обч}}$	$\Delta \lg k$	$\lg k_{\text{екс}}$	$\lg k_{\text{обч}}$	$\Delta \lg k$
1	Тетрахлорметан	0,1399	0,2514	0,1115	0,7282	0,8158	0,0875
2	Гексан	0,1139	0,0754	-0,0386	0,8062	0,6863	-0,1198
3	Бензен	0,4609	0,3692	-0,0917	1,0170	0,9368	-0,0802
4	Пропіон. к-та	0,4624	0,4392	-0,0230	1,0531	1,0729	0,0198
5	Етилацетат	0,5775	0,8328	0,2553	1,1303	1,2115	0,0812
6	Хлороформ	0,5786	0,4543	-0,1244	<b>1,1072</b>	<b>0,8839</b>	<b>-0,2234</b>
7	Діоксан	0,7889	0,8186	0,0298	1,3201	1,3710	0,0508
8	Оцтов. ангідрид	0,7709	0,7129	-0,0580	1,3160	1,3448	0,0288
9	Дихлоретан	0,7267	0,6713	-0,0555	<b>1,2267</b>	<b>1,0770</b>	<b>-0,2198</b>
10	Дибутіл. ефір	0,9355	0,7898	-0,1458	1,4713	1,3486	-0,1227
11	ДМФА	1,0828	1,2936	0,2109	<b>1,5809</b>	<b>1,8242</b>	<b>0,2433</b>
12	ДМСО	1,4669	1,4677	0,0008	1,9736	1,9726	0,0010
13	Пропанол-2	<b>1,4969</b>	<b>1,0243</b>	<b>-0,4726</b>	<b>2,0719</b>	<b>1,5424</b>	<b>-0,5294</b>
14	ТГФ	1,5250	1,3033	-0,2218	-	-	-
15	Етилбензен	0,2279	0,2917	0,0638	0,8491	0,9173	0,0879
16	Толуен	0,3385	0,3529	0,0144	0,9122	0,9454	0,0332
17	Циклогексан	0,2529	0,1941	-0,0587	0,8451	0,7832	-0,0619
18	м-Ксилен	0,2480	0,3247	0,0767	0,8982	0,9606	0,0624
19	Хлорбензен	0,4440	0,5038	0,0598	1,0253	1,0149	-0,0104
20	Бромбензен	0,5065	0,4846	-0,0219	1,0755	1,0719	0,0036
21	Бутилацетат	0,4857	0,6396	0,1539	1,0569	1,1214	0,0645
22	Ацетон	<b>0,6684</b>	<b>1,0621</b>	<b>0,3937</b>	1,2279	1,3350	0,1071
23	Нітробензен	0,7597	0,6842	-0,0733	1,3324	1,2210	-0,1114
24	Бутиловий спирт	0,9713	0,9092	-0,0621	1,5809	1,4689	-0,1121

Ігноруючи результатами, отриманими в розчинах ДМФА, бензену, хлорбензені, толуену, ацетону та етилацетату призводить до росту множинного коефіцієнта кореляції  $R$  до 0,9679. При цьому отримано шестипараметрове кореляційне рівняння (6):

$$\lg \sigma = 4,9568 - (21,0419 \pm 2,3729)f(n^2) + (4,7923 \pm 0,6420)f(\epsilon) + (0,0008 \pm 0,0006)V - (0,1930 \pm 0,00209)E_T - (0,0105 \pm 0,0015)\delta^2 - (0,0116 \pm 0,0026)V_M \quad (6)$$

$N = 20$ ;  $R = 0,9679$ ;  $S = \pm 0,1612$ ;  $F = 21,2423$ .

Аналіз отриманого рівняння свідчить, що нуклеофільна сольватація  $V$  практично не впливає на досліджуваний параметр, оскільки його виключення з розгляду практично не змінює  $R$ , який дорівнює 0,9633. Як наслідок, отримано п'ятипараметрове кореляційне рівняння (7):

$$\lg\sigma=5,3384-(23,1423\pm 1,9950f(n^2)+(5,0230\pm 0,6631)f(\varepsilon)-(0,2027\pm 0,0211)E_T+(0,0115\pm 0,0015)\delta^2-(0,0133\pm 0,0025)V_M) \quad (7)$$

$$N = 16; R = 0,9633; S = \pm 0,1719; F = 25,786.$$

Випадіння з кореляційної залежності шести розчинників та зміна впливу різних параметрів на частку індукованого розкладу свідчить про значний вплив іонулу, який вводили в реакційну суміш для подавлення реакцій індукованого розкладу та можливу зміну механізму виходу радикалів з “клітки” розчинника.

Числові значення та їх відхилення від експериментальних даних часток індукованого розкладу при 353 К наведено в табл. 4. Величини  $\Delta \lg\sigma$  розраховували за формулою:  $\Delta \lg\sigma = \lg \sigma_{\text{обч}} - \lg \sigma_{\text{екс}}$ .

Пошук кореляційних залежностей, які зв'язують енергії активації (E) процесу термолізу ДП з фізико-хімічними параметрами розчинників, привів до рівняння з низьким коефіцієнтом кореляції  $R = 0,8088$ . Виключення з розгляду результатів, отриманих в оцтовому ангідриді, ацетоні, нітробензені та етилацетаті, привело до росту  $R = 0,9647$ , що відповідає добрій кореляції. Кореляційне рівняння, одержане для цього випадку, дорівнює (8):

$$\lg E=1,7374-(0,0991\pm 0,1738f(n^2)-(0,1591\pm 0,0520)f(\varepsilon)-(0,0005\pm 0,0)B+(0,0021\pm 0,0013)E_T+(0,0005\pm 0,00001)\delta^2-(0,0022\pm 0,0002)V_M) \quad (8)$$

$$N = 19; R = 0,9647; S = \pm 0,0131; F = 257,805.$$

Виключення з розгляду параметрів, які не впливають на енергію активації, приводить до чотиріпараметрового рівняння (9):

$$\lg E=1,7500-(0,1206\pm 0,0585)f(\varepsilon)-(0,0005\pm 0,00)B+(0,0006\pm 0,00001)\delta^2+(0,0022\pm 0,0011)V_M \quad (9)$$

$$R = 0,9505; S = \pm 0,0155; F = 207,99.$$

Отже, на енергію активації процесу термолізу впливає поляризованість середовища, основність, мольний об'єм та параметр розчинності Гільдербранда. Розраховані числові значення енергії активації та їх відхилення від експериментальних даних ( $\Delta \lg E = \lg E_{\text{обч}} - \lg E_{\text{екс}}$ ) наведено в табл. 4.

Можна зробити висновок, що отримані кореляційні рівняння, які зв'язують основні фізико-хімічні властивості розчинників з сумарними константами швидкості термолізу, частками індукованого розкладу та енергіями активації процесу прогнозують параметри процесів термолізу ДП у середовищах, для яких немає експериментальних даних.



Таблиця 4

Логарифми частки індукованого розкладу ( $\sigma_{\text{екс}}$ ), розраховані ( $\sigma_{\text{обч}}$ ) за рівнянням 7 та енергії активації ( $E_{\text{екс}}$ ) і розраховані ( $E_{\text{обч}}$ ) процесів термолізу ДП в досліджуваних розчинниках

№	Розчинник	338 К			348 К		
		$\lg\sigma_{\text{екс}}$	$\lg\sigma_{\text{обч}}$	$\Delta\lg\sigma$	$\lg E_{\text{екс}}$	$\lg E_{\text{обч}}$	$\Delta\lg E$
1	Тетрахлорметан	-1,4318	-1,6245	-0,1927	2,1225	2,1234	0,0008
2	Гексан	-1,2076	-1,0058	0,2018	2,1392	2,1502	0,0109
3	Бензен	<b>-0,9245</b>	<b>-2,0174</b>	<b>-1,0929</b>	2,0969	2,1059	0,0090
4	Пропан. к-та	-2,3979	-2,2762	0,1218	2,1202	2,1029	-0,0173
5	Етилацетат	<b>-0,9318</b>	<b>-0,4595</b>	<b>0,4723</b>	<b>2,0641</b>	<b>2,0470</b>	<b>-0,0471</b>
6	Хлороформ	-1,698	-1,7767	-0,1569	2,0788	2,0904	0,0116
7	Діоксан	-0,6737	-0,8357	-0,1620	2,0630	2,0425	-0,0205
8	Оцтов. анг.	-	-	-	<b>2,0906</b>	<b>2,1926</b>	<b>0,1020</b>
9	Дихлоретан	-0,5638	-0,5632	0,0006	2,1222	2,0977	-0,0245
10	Дибут. ефір	-0,2048	-0,3475	-0,1426	2,1103	2,1039	-0,0064
11	ДМФА	<b>-0,6946</b>	<b>1,0048</b>	<b>1,6995</b>	2,0558	2,0906	0,0348
12	ДМСО	-	-	-	2,0515	2,0569	0,0053
13	Пропанол 2	-0,1694	0,0466	0,2161	2,1014	2,0886	-0,0128
14	ТГФ	-0,6198	-0,6206	-0,0008	1,9365	1,9526	0,0161
15	Етилбензен	-1,8539	-1,6776	0,1763	2,1380	2,1601	0,0221
16	Толуен	<b>-1,2007</b>	<b>-1,8606</b>	<b>-0,6600</b>	2,1300	2,1275	-0,0025
17	Циклогексан	-1,3188	-1,1499	0,1689	2,1383	2,1342	-0,0041
18	м-Ксилен	-1,4318	-1,6500	-0,2182	2,1517	2,1533	0,0016
19	Хлорбензен	<b>-1,0000</b>	<b>-1,6968</b>	<b>-0,6968</b>	2,1358	2,1401	0,0043
20	Бромбензен	-1,7212	-1,5993	0,1319	<b>2,0792</b>	<b>2,1722</b>	<b>0,0930</b>
21	Бутилацетат	-0,9872	-0,9253	0,0618	2,1159	2,1040	-0,0120
22	Ацетон	<b>-1,0000</b>	<b>-0,4034</b>	<b>0,5966</b>	<b>2,0993</b>	<b>2,0026</b>	<b>-0,0968</b>
23	Нітробензен	-1,2218	-1,1104	0,1114	<b>2,1004</b>	<b>2,1722</b>	<b>0,0738</b>
24	Бутиловий спирт	-0,3401	-0,6475	-0,3074	2,1290	2,1124	-0,0166

Робота виконана за підтримки фінансування МОН України згідно держбюджетної теми ХФ-58 Пр "Розроблення інтелектуальних сенсорних середовищ на основі спряжених полімерних систем для моніторингу стану довкілля".

1. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ Академкнига, 2003.
2. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972.
3. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Термоліз органических пероксидов в растворе // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 11. С. 1055–1080.
4. Воронов С. А., Варваренко С. М. Пероксидовмісні макромолекули на межі розділу фаз. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011.
5. Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979.
6. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
7. Дутка В. С., Панкевич Р. В., Ковальский Я. П. Реакции индуцированного распада диацильных пероксидов // Украинский химический журнал. 1988. Т. 54. № 4. С. 429–433.
8. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978.

9. *Вайсбергер А., Проскауэр Дж., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
11. *Дутка В. С.* Кинетика термического распада высших алифатических пероксикислот в растворе толуола // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 982–984.
12. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
13. *Makitra R. G., Turovski A. A., Zaikov E. E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solution. Utrecht–Boston: VSP, 2003.
14. *Макитра Р. Г., Пуриг Я. Н., Кривелюк Р. В.* Деп. ВИНТИ. М., 1986. № 628 В86.
15. *Dutka V. S., Midyana G. G., Dutka Yu. V., Pal'chikova E. Ya.* Solvent effects on the rate of thermolysis of lauroil peroxide // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N. 12. P. 2703–2709.
16. *Мідяна Г. Г., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я.* Влияние растворителей на скорость распада пероксидных соединений // Журн. Орг. химии. 2004. Т. 40. Вып. 10. С. 1459–1463.

#### SOLVENT EFFECTS ON THE RATE OF THERMOLYSIS OF DIDEKANOILDIPEROXYADIPINAT

**V. Dutka, G. Midyana\*, Yu. Dutka\*, E. Pal'chikova\*\***

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

*\*Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,  
National Academy of Science of Ukraine  
Naukova Str., 3a, 79353 Lviv, Ukraine;*

*\*\*Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels,  
National Academy of Science of Ukraine  
Naukova Str., 3a, 79353 Lviv, Ukraine*

Thermolysis of didekanoildiperoxyadipinate in various organic solvents was studied. It was shown that the primary homolytic dissociation of the peroxide group is accompanied by secondary reactions of chain-induced decomposition. The reaction medium affects the rate of both the primary homolytic dissociation and secondary induced decomposition processes. Correlation equations between the rate constants of the reactions in study and the physicochemical parameters of the solvents were proposed.

*Key words:* thermolysis, solvent effects, correlations equations.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016  
Прийнята до друку 04.01.2017