

УДК 54.39.544.4.66.097.5

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ДІАЦИЛЬНИХ ДИПЕРОКСИДІВ У РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

В. С. Дутка^{1*}, Г. Г. Мідяна², Ю. В. Дутка², О. Я. Пальчикова³

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

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

³ Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

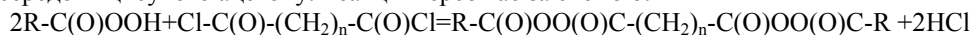
Вивчено термічний розклад діацильних дипероксидів у різних органічних розчинниках. Показано, що реакційне середовище впливає як на первинний гомолітичний розклад, так і на вторинні реакції ланцюгового індукованого розкладання. Структура дипероксиду (ДП) впливає на швидкість термічного розкладу. Знайдено кореляційні рівняння, які зв'язують основні фізико-хімічні параметри розчинників з константами швидкості термодеструкції ДП.

Ключові слова: термоліз, дипероксиди, константи швидкості розкладу, кореляційні рівняння, енергія активації.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.474>

Органічні дипероксидні сполуки (ДП) можна успішно використовувати як джерела вільних радикалів у багатьох технологічних процесах [1, 2]. Важливою перевагою ДП є можливість отримувати полімери з більшою молекулярною масою під час проведення радикальної полімеризації, ніж за таких же умов за використання як ініціатора радикальних процесів монопероксидних сполук. Реакційне середовище, в якому проходить процес, впливає на швидкість термодеструкції пероксидних сполук [3–5]. Інформація про вплив реакційного середовища на швидкість термодеструкції ДП може бути корисна за проведення різноманітних радикальних процесів. У цьому повідомленні наведено результати дослідження впливу органічних розчинників на швидкість термічного розкладу діацильних дипероксидів формули: $R_1-C(O)O-O-C(O)-R_2-C(O)-O-O(O)C-R_1$.

Синтез досліджуваних пероксидів проводили за реакцією взаємодії дихлорангідридів аліфатичних кислот та пероксикислот за наявності піридину в середовищі сухого ацетону. Реакція перебігає за схемою:



Для прикладу, наводимо спосіб синтезу дидеканоїлдиперадипінату – пероксиду, який найчастіше використовували у цій праці. В сухому ацетоні об'ємом 100 мл розчиняли 7,52 г пероксидеканової кислоти і за перемішування охолоджували на лід – солевій бані до температури $-5-0$ °С. По краплинах до охолодженого розчину додавали дихлорангідрид адипінової кислоти (3,66 г) та піридин (3,16 г), стежачи за тим, щоб температура реакційної суміші не підвищувалася більш як до 5 °С. Отриманий ДП під час реакції випадав в осад. Вихід пероксиду 9,08 г (95,0 %). Після завершення процесу отриманий ДП багатократно промивали водою та перекристалізували з ацетону. У кінетичних дослідях використовували зразки ДП з вмістом основної речовини не менше 98,5 %. Розчинники, які використовували в роботі, очищали за методиками [6, 7] та фракціонували в атмосфері аргону, відбираючи фракції, фізико-хімічні параметри яких відповідали літературним даним. Оскільки під час зберігання деякі розчинники можуть окиснюватись, поглинаючи кисень з повітря, то їх зберігали в атмосфері сухого аргону. Швидкість термічного розкладу ДП визначали за ампульною методикою [8]. Розчин пероксиду певної концентрації поміщали в ампулу, яку продували аргонем та запаювали. Ампули поміщали в термостат, температура в якому підтримувалась з точністю $\pm 0,05$ °С. Досліди з вивчення термолізу проводили в інтервалі температур 333–353 К. Через певні проміжки часу ампули виймали з термостату та різко охолоджували і відкривали, аналізуючи на вміст пероксиду йодометрично за методикою [9]. Попередніми дослідями визначено, що розчинники, у 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 у 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 [10], яке зв'язує фізико-хімічні характеристики розчинників, такі як: полярність (Y), поляризованість (P), електрофільність (кислотність) (E), нуклеофільність (основність) (B), енергія когезії (δ), мольний об'єм (V_m) з швидкістю реакції термічного розкладу.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма взято з праць Макітри Р. Г. [11, 12]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю термічного розкладу ПК чи швидкістю окиснення з переліченими параметрами розчинника. У загальному випадку кореляційне рівняння має вигляд:

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

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) знаходимо експериментально за допомогою методу ІЧ-спектроскопії по зсуву 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 розраховується: $E_T = (25,10 \pm 1,06) + (14,84 \pm 0,74)Y + (9,59 \pm 3,70)P$;

δ^2 – параметр розчинності Гільдебрандта, квадрат якого пропорційний енергії когезії середовища;

V_M – мольний об'єм розчинників відображає можливий вплив структурних факторів.

Параметри E і B ураховують 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 $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ показують вплив кожного з фізико-хімічних параметрів розчинника на швидкість реакції і розраховуються за лінійною регресією. Для монопероксидних сполук кореляційні рівняння отримано в роботах [13, 14]. Ця праця є продовженням дослідження [15].

Процес термічного розкладу ДП описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. В координатах від залежності – лінійні, однак тангенс кута нахилу залежить від розчинника, в якому проводили реакцію термолізу (рис. 1). Сумарні константи швидкості реакції (k) для досліджуваних ДП наведено в табл. 1.

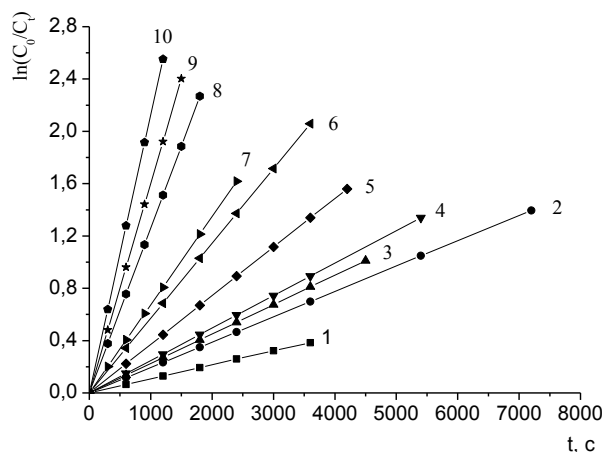


Рис.1. Кінетичні криві термічного розкладу ДП (VI) при 353 К. Розчинник: 1 – тетрахлорметан; 2 – бензен; 3 – пропіонова кислота; 4 – хлороформ; 5 – діоксан; 6 – дибутиловий ефір; 7 – бутанол; 8 – ТГФ; 9 – ДМСО;

10 – пропанол-2. Вихідна концентрація пероксиду – 0,025 моль/л

Fig.1. Kinetic curves for thermal decomposition of didecanoil diperoxyadipate at 353 K in 1 – carbon tetrachloride; 2 – benzene; 3 – propionic acid; 4 – chloroform; 5 – dioxane; 6 – dibutyl ether; 7 – buthan-1-ol; 8 – tetrahydrofuran; 9 – dimethyl sulfoxide; 10 – propan-2-ol. Initial peroxide concentration is 0.025 M

Структура дипероксиду впливає на швидкість терморозпаду (табл. 1). Невеликі розміри радикала R_1 , як от: CH_3- , CH_3CH_2- чи C_6H_5- у молекулі ДП дещо стабілізують пероксидну групу, тоді як радикал R_2 , який знаходиться посередині молекул, практично не впливає на термостабільність. Енергія активації реакції термічного розкладу в етилацетаті для всіх досліджуваних ДП практично однакова й перебуває в межах 116,0–126,5 кДж/моль. Частка індукованого розкладу (σ) ДП, яку знаходили за формулою $\sigma = k/k_i - 1$, де k_i – константа швидкості розкладу ДП за наявності 0,05 моль/л іонолу, для досліджуваних пероксидів – різна. Для пероксиду I вклад реакцій індукованого розкладу в сумарний процес становить 9,5 %, тоді як для сполуки VIII ця величина сягає 32,3 %.

Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри процесу термічного розкладу дипероксидів різної будови. Розчинник етилацетат. Вихідна концентрація ДП - 0,025 моль/л

Table 1

Kinetic and activation parameters of the thermal decomposition of different structures diperoxides. Ethyl acetate solvent. Initial concentration of DP is 0.025 M.

R_1	R_2	Пероксид	$k \cdot 10^5, c^{-1}$	$k_i \cdot 10^5, c^{-1}$	$E,$ кДж/моль	σ
CH_3-	$-(CH_2)_8-$	I	16,9	15,3	126,5	0,095
CH_3CH_2-	$-(CH_2)_8-$	II	22,3	19,6	124,3	0,121
$CH_3(CH_2)_8-$	$-(CH_2)_8-$	III	25,1	22,6	123,3	0,088
$CH_3(CH_2)_8-$	$-(CH_2)_2-$	IV	27,8	24,3	120,7	0,126
$CH_3(CH_2)_8-$	$-(CH_2)_3-$	V	26,1	21,7	123,1	0,169
$CH_3(CH_2)_8-$	$-(CH_2)_4-$	VI	24,7	21,8	124,2	0,117
$CH_3(CH_2)_8-$	nC_6H_4-	VII	23,6	20,6	116,0	0,127
C_6H_5-	$-(CH_2)_4-$	VIII	18,6	12,6	117,0	0,323

Для дипероксиду VI проведено кінетичні дослідження у більшій кількості розчинників різної природи та за різних температур. Результати проведених кінетичних досліджень наведено в табл. 2. Згідно з отриманими даними реакційне середовище суттєво впливає на швидкість термолізу дипероксиду VI. Так, при 353 К з найменшою швидкістю термічний розклад ДП перебігає в тетрахлорметані, тоді як в пропанолі-2 за цих же умов реакція проходить у 20 разів швидше. Частка індукційного ланцюгового розкладу (σ) також змінюється в широких межах від 0,004 для пропіонової кислоти до 67,7 % в середовищі пропанолу – 2 (табл. 2).

За температурними залежностями k величин визначено сумарні енергії активації та параметри перехідного стану реакції термічного розкладу VI, наведені в табл. 3. Величини E лежать у 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].

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

Таблиця 2

Ефективні константи швидкості термолізу ДП (VI) в досліджуваних розчинниках. Вихідна концентрація дипероксиду – 0,025 моль/л

Table 2

Apparent rate constants of the thermolysis of didecanoil diperoxyadipate in different solvents. Initial diperoxide concentration 0.025 M. * in the presens of 0.05 M of ionol

№	Розчинник	$k \cdot 10^5, c^{-1}; \Delta k = 0,04 k$						σ
		333 K	338 K	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 кислота	–	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

Для процесів термолізу дипероксиду VI за різних температур знаходили кореляційні рівняння, які зв'язують константи швидкості термолізу з основними фізико-хімічними параметрами розчинників. У розрахунках не враховували порядок величин k, тобто замість $k \cdot 10^5$ застосовували тільки числове значення k. Пошук кореляційних залежностей для сумарних констант швидкості термолізу при 338 K привів до шестипараметрового рівняння, однак множинний коефіцієнт кореляції (R) виявився дуже низьким $R = 0,7921$. Найбільше відхилення мають результати, отримані в ацетоні, пропанолі-2, діоксані, ДМФА та етилацетаті. Виключення констант термолізу ДП, одержаних у цих розчинниках, приводить до росту $R = 0,9733$, що свідчить про добру кореляцію. Під час розрахунків отримано рівняння:

$$k = 58,0731 - (19,1209 \pm 21,1849)f(n^2) + (26,8324 \pm 8,2389)f(\epsilon) + (0,0771 \pm 0,0058)V - (1,0630 \pm 0,1971)E_T - (0,0003 \pm 0,0123)\delta^2 - (0,2215 \pm 0,0289)V_M \quad (2)$$

Число розчинників $N = 19$; $R = 0,9733$; $S = 2,0781$; $F = 2,2135$.

Парні коефіцієнти кореляції (r_i), відповідно, становлять: $-0,1413$; $0,5205$; $0,8239$; $0,2982$; $0,4262$; $-0,3576$.

Таблиця 3

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

Table 3

Energies of activations and transition state for thermolysis of didecanoil diperoxyadipate in different solvents

№	Розчинник	*E, кДж/моль	ΔH [‡] , кДж/моль	ΔS [‡] , Дж/моль К	ΔG [‡] , 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 кислота	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

*похибка у визначенні E становила ±4,0 кДж/моль

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

$$k = 51,0872 + (0,0840 \pm 0,0067)V - (0,7854 \pm 0,1528)E_T - (0,2273 \pm 0,0335)V_M \quad (3)$$

$$N = 19; R = 0,9548; S = \pm 2,6880; F = 1,2519.$$

Числові значення k та їх відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (3), ($\Delta k = k_{\text{обч}} - k_{\text{екс}}$), отримані при 338 К, наведено у табл. 4. Отже, на процес термолізу ДП при 338 К впливає електрофільна сольватація E_T , нуклефільна сольватація V, а також мольний об'єм розчинника. Причому зростання V сприяє розкладу ДП, а E_T та V_M стабілізують пероксидну групу.

Для сумарних констант швидкості термолізу, знайдених при 343 К, отримане кореляційне рівняння мало низький коефіцієнт кореляції 0,8600, що свідчить про незадовільну кореляцію. Як і у випадку даних, отриманих при 338-к, найбільші відхилення мають числові значення, одержані у пропанолі-2, ацетоні, етилацетаті,

діоксані та ДМФА. Виключення з розгляду даних, отриманих у цих розчинниках, привело до зростання R (0,9754), за цих умов одержали кореляційне рівняння:

$$k=85,3593-(34,5964\pm 32,8215)f(n^2)+(43,1521\pm 12,7645)f(\epsilon)+(0,1214\pm 0,0090)B- \\ -(1,6006\pm 0,3053)E_T+(0,0072\pm 0,0191)\delta^2-(0,3215\pm 0,0448)V_M \quad (4)$$

Число розчинників $N = 19$; $R = 0,9754$; $S = \pm 3,2195$; $F = 39,0924$.

Парні коефіцієнти кореляції (r_i), відповідно, становлять: $-0,1521$; $0,5621$; $0,8472$; $0,3516$; $0,4745$; $-0,3605$.

Виключення параметрів, які практично не впливають на процес термолізу ДП, приводить до трипараметрового кореляційного рівняння:

$$k=73,1433+(0,1338\pm 0,0108)B-(1,0576\pm 0,2454)E_T-(0,3396\pm 0,0539)V_M \quad (5)$$

$N = 19$; $R = 0,9552$; $S = \pm 4,3189$; $F = 52,0862$.

Отже, винятковий вплив на процес термолізу дипероксиду чинить основність B , електрофільність E_T та мольний об'єм реакційного середовища V_M . Як і у випадку кореляційної залежності 3 , збільшення основності середовища збільшує константу швидкості термолізу, а ріст параметрів E_T та V_M сприяє стабілізації пероксидної групи.

Пошук кореляційних залежностей констант швидкості процесу термолізу від фізико-хімічних параметрів розчинників для даних, отриманих при 348 К, привів до шестипараметрового рівняння з дуже низьким коефіцієнтом кореляції $R = 0,7595$. Виключення з розгляду результатів, які найбільшою мірою руйнують кореляцію, привело до зростання R до $0,9905$. З розгляду виключили числові значення k , отримані в пропанолі-2, ДМСО, оцтовому ангідриді, дибутиловому ефірі та пропіонової кислоті. Отримано кореляційне рівняння:

$$k=-12,0909-(127,5398\pm 18,7477)f(n^2)-(24,8715\pm 7,0359)f(\epsilon)-(0,0166\pm 0,0076)B- \\ +(0,4885\pm 0,2016)E_T+(0,1200\pm 0,0114)\delta^2+(0,0760\pm 0,0257)V_M \quad (6)$$

Число розчинників $N = 18$; $R = 0,9905$; $S = \pm 1,3494$; $F = 15,3057$.

Парні коефіцієнти кореляції (r_i), відповідно рівні: $-0,2252$; $0,7162$; $0,7876$; $0,8773$; $0,9213$; $-0,5514$.

Виключення з розгляду параметрів, які не впливають на процес терморозкладу пероксиду, а саме основності B та молярного об'єму V_M , привело до деякого зменшення R ($0,9845$) і до одержання чотирипараметрового кореляційного рівняння:

$$k=-10,6158-(88,1749\pm 15,8603)f(n^2)-(23,5552\pm 8,6611)f(\epsilon)+(0,5800\pm 0,2520)E_T+ \\ +(0,0937\pm 0,0094)\delta^2 \quad (7)$$

$N = 18$; $R = 0,9845$; $S = \pm 1,7161$; $F = 3,3268$.

Подальше виключення з розгляду електрофільності E_T та полярності $f(\epsilon)$ призвело до зниження R до $0,9774$ та двопараметрового кореляційного рівняння:

$$k=4,5242-(100,7245\pm 15,8156)f(n^2)+(0,0993\pm 0,0054)\delta^2 \quad (8)$$

$N = 18$; $R = 0,9774$; $S = \pm 2,0702$; $F = 2,2860$.

Отже, на процес термодеструкції ДП за температури 348 К впливає поляризованість ($f(n^2)$) та коефіцієнт δ^2 .

Для числових значень сумарних констант швидкості, знайдених при 353 К, отримане кореляційне рівняння характеризувалось низьким коефіцієнтом кореляції $0,7605$. Найбільше відхилення від залежності мають сумарні константи, отримані в пропанолі-2, ДМФА, діоксані, ацетоні та етилацетаті. Виключення цих даних з розгляду привело до зростання R до $0,9809$ та до кореляційного рівняння:

$$k=195,2482-(96,4066\pm 79,4425)f(n^2)+(98,6600\pm 30,8956)f(\epsilon)+(0,3193\pm 0,0219)B- \\ -(4,4524\pm 0,7390)E_T+(0,1044\pm 0,0463)\delta^2-(0,6552\pm 0,1084)V_M \quad (9)$$

$N = 19$; $R = 0,9809$; $S = \pm 7,7926$; $F = 0,8324$.

Парні коефіцієнти кореляції (r_i), відповідно, становлять: $-0,1316$; $0,6111$; $0,8745$; $0,4112$; $0,5549$; $-0,3470$.

Аналіз отриманого рівняння показав, що на процес термолізу при 353 K практично не впливають параметри $f(n^2)$, δ^2 та V_M , при цьому множинний коефіцієнт кореляції дорівнює $0,9534$. Кореляційне рівняння, отримане під час розрахунків має вигляд:

$$k=165,6974+(0,3600\pm 0,0301)V-(2,1430\pm 0,6869)E_T-(0,8049\pm 0,1508)V_M \quad (10)$$

$$N = 19; R = 0,9534; S = \pm 12,0864; F = 0,2743.$$

Отже, на термічний розклад дипероксиду впливає основність (V), параметр E_T та мольний об'єм розчинника V_M . Ці ж параметри впливають на сумарні константи швидкості термолізу, отримані при 343 та 348 K .

Для констант швидкості термолізу, отриманих у досліджуваних органічних розчинниках за наявності $0,05$ моль/л іонолу, отримано шестипараметрове кореляційне рівняння з низьким коефіцієнтом кореляції $R = 0,8283$. Найбільше відхилення від отриманої залежності мають результати, одержані в тетрагідрофурані та пропанолі-2. Ігнорування цими даними, привело до зростання множинного коефіцієнта кореляції R до $0,9624$. Отже, кореляційне рівняння має вигляд:

$$k_i=20,4246-(81,0137\pm 38,7440)f(n^2)+(43,9178\pm 9,7367)f(\epsilon)+(0,0143\pm 0,0132)V- \\ -(1,0524\pm 0,2792)E_T+(0,1151\pm 0,0231)\delta^2+(0,0480\pm 0,0508)V_M \quad (11)$$

$$N = 20; R = 0,9624; S = \pm 2,8571; F = 27,2074.$$

Числові значення парних коефіцієнтів кореляції (r_i), відповідно, становлять: $-0,0898$; $0,7946$; $0,6422$; $0,6753$; $0,8596$; $-0,4401$.

Аналіз цього рівняння засвідчує, що параметри V_M та $f(n^2)$ практично не впливають на процес термолізу, тому їх можна не враховувати, при цьому множинний коефіцієнт кореляції дещо зменшується і дорівнює $R = 0,9534$. Отримане чотирипараметрове кореляційне рівняння має вигляд:

$$k_i=1,8047+(43,1306\pm 10,7267)f(\epsilon)+(0,0336\pm 0,0086)V-(0,6961\pm 0,2459)E_T+ \\ +(0,0797\pm 0,0140)\delta^2 \quad (12)$$

$$N = 20; R = 0,9534; S = \pm 3,1745; F = 1,0439.$$

Отже, на процес термічного розкладу ДП за наявності іонолу впливає основність (V), електрофільність (E_T) та параметри $f(\epsilon)$ та δ^2 . Зміна природи параметрів розчинників, які впливають на процес термолізу у цьому випадку, може свідчити про зміну співвідношення між різними механізмами виходу радикалів із клітки розчинника за наявності іонолу.

Для частки процесів індукваного розкладу (σ) у досліджуваних розчинниках отримано кореляційне рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції $0,7464$. Найбільше відхилення від отриманої залежності мають дані, одержані в ДМФА, бензені, нітробензені, дибутиловому етері та бромбензені. Числові значення σ та їх відхилення від експериментальних даних розраховані за рівнянням (3) ($\Delta\sigma = \sigma_{\text{обч}} - \sigma_{\text{екс}}$) отримані при 353 K приведені у табл. 4. Виключення даних, отриманих у цих розчинниках, привело до зростання до $0,9532$. Кореляційне рівняння, одержане при цьому має вигляд:

$$\sigma=0,5808-(3,8028\pm 0,7628)f(n^2)+(0,8367\pm 0,2085)f(\epsilon)-(0,0002\pm 0,0002)V- \\ -(0,0459\pm 0,0070)E_T+(0,0043\pm 0,0005)\delta^2+(0,0046\pm 0,0010)V_M \quad (13)$$

$$N = 17; R = 0,9532; S = \pm 0,0542; F = 64,9009.$$

Коефіцієнти парної кореляції r_i , відповідно, становлять: $-0,3723$; $0,6256$; $0,6129$; $0,5839$; $0,7475$; $-0,4047$.

Аналіз вище наведеного рівняння засвідчує, що на величину σ практично не впливає основність розчинника. Виключення цього параметра привело до п'ятипараметрового кореляційного рівняння:

$$\sigma = 0,4928 - (3,4226 \pm 0,6820)f(n^2) + (0,7788 \pm 0,2065)f(\epsilon) - (0,0436 \pm 0,0068)E_T + (0,0041 \pm 0,0005)\delta^2 + (0,0044 \pm 0,0010)V_M \quad (14)$$

$$N=17; R=0,9502; S= \pm 0,0559; F=57,4030.$$

Виключення з розгляду п'яти розчинників та отримане кореляційне рівняння свідчать про складний характер впливу середовища на числові значення величин частки процесів індукваного розкладу. Крім того, в різних розчинниках може змінюватись співвідношення між різними механізмами виходу радикалів з "клітки" розчинника.

Таблиця 4

Експериментальні ($k_{екс}$) і розраховані за рівняннями (3) ($k_{обч}$) константи швидкості термолізу ДП та експериментальні ($\sigma_{екс}$) і розраховані за рівнянням (14) частка реакцій індукваного розкладу для температур 338 та 348 К

Table 4

Experimental ($k_{екс}$) and calculated by the equations (3) ($k_{обч}$), the rates of thermolysis of the DP and experimental ($\sigma_{екс}$) and the equation (14), the proportion of induced decomposition reactions for temperatures 338 and 348 K

№	Розчинник	338 К			348 К		
		$k_{екс}$	$k_{обч}$	Δk	$\sigma_{екс}$	$\sigma_{обч}$	$\Delta \sigma$
1	Тетрахлормет	1,3800	3,7061	2,3261	0,0370	0,0066	-0,0304
2	Гексан	1,3000	-2,9262	-4,2262	0,0620	-0,0129	-0,0749
3	Бензен	2,8900	7,9835	5,0935	0,1190	-0,0045	-0,1235
4	Пропіонова кислота	2,9000	6,1282	3,2282	0,0040	0,0220	0,0180
5	Етилацетат	3,7800	12,6966	8,9166	0,1170	0,1838	0,0668
6	Хлороформ	3,7900	3,2555	-0,5345	0,0240	-0,0420	-0,0660
7	Діоксан	6,1500	23,2685	17,1185	0,2120	0,2768	0,0648
8	Оцтовий ангідрид	5,9000	3,5619	-2,3381	-	-	-
9	Дихлоретан	5,3300	5,4486	0,1186	0,2730	0,2519	-0,0211
10	Дибутиловий ефір	8,6200	10,6268	2,0068	0,6240	0,2237	-0,4003
11	ДМФА	12,1000	23,7934	11,6934	0,2020	0,9211	0,7191
12	ДМСО	29,3000	29,8496	0,5496	-	-	-
13	Пропанол-2	31,4000	15,5103	-15,8897	0,6770	0,5950	-0,0820
14	ТГФ	33,5000	28,8936	-4,6064	0,2400	0,1809	-0,0591
15	Етилбензен	1,6900	1,4116	-0,2784	0,0140	0,0757	0,0617
16	Толуен	2,1800	5,1844	3,0044	0,0630	0,0232	-0,0398
17	Циклогексан	1,7900	2,2447	0,4547	0,0480	0,0542	0,0062
18	м-Ксилен	1,7700	2,7106	0,9406	0,0370	0,0776	0,0406
19	Хлорбензен	2,7800	1,7134	-1,0666	0,1000	0,1105	0,0105
20	Бромбензен	3,2100	1,1199	-2,0901	0,0190	0,2313	0,2123
21	Бутилацетат	3,0600	4,1921	1,1321	0,1030	0,0983	-0,0047
22	Ацетон	4,6600	17,4397	12,7797	0,1000	0,2106	0,1106
23	Нитробензен	5,7500	1,1337	-4,6163	0,0600	0,3855	0,3255
24	Бутиловий спирт	9,3600	10,2620	0,9020	0,4570	0,4557	-0,0013

Для числових значень сумарних енергій активації (E) отримано кореляційне рівняння, для якого множинний коефіцієнт кореляції виявився дуже низьким і дорівнює 0,8163. Виключення з розгляду числових значень E, отриманих в оцтовому ангідриді, ацетоні, бромбензені, ДМФА та нітробензені, привело до зростання R до 0,9658, при цьому отримано шестипараметрове кореляційне рівняння:

$$E=55,6053-(87,2284\pm 45,3193)f(n^2)-(25,5036\pm 12,7900)f(\epsilon)- \\ (0,1311\pm 0,0114)V+(0,0144\pm 0,3674)E_T+(0,1601\pm 0,0262)\delta^2+(0,5845\pm 0,0520)V_M. \quad (15)$$

$$N = 19; R = 0,9658; S = \pm 3,2974; F = 1,0773.$$

Коефіцієнти парної кореляції r_i : 0,1864; -0,3953; -0,6273; -0,1685; -0,2700; 0,4395.

Аналіз рівняння свідчить про те, що параметри E_T та $f(\epsilon)$ практично не впливають на досліджувану величину. Виключення цих параметрів з розгляду привело до чотирипараметрового рівняння:

$$E=49,7353-(73,4990\pm 36,5827)f(n^2)-(0,1355\pm 0,0112)V+(0,1471\pm 0,0159)\delta^2+ \\ +(0,5854\pm 0,0559)V_M. \quad (16)$$

$$N=19; R=0,9574; S=\pm 3,6693; F=0,9441.$$

Отже, на величину E впливає поляризованість, основність (V) та параметри δ^2 і V_M .

Для числових значень величин ΔH^\ddagger шестипараметрове кореляційне рівняння характеризувалося низьким коефіцієнтом $R=0,8159$. Виключення з розгляду числових значень ΔH^\ddagger , отриманих для оцтового ангідриду, ацетону, бромбензену, нітробензену та ДМФА, привело до зростання множинного коефіцієнта кореляції до 0,9666, при цьому кореляційне рівняння має вигляд:

$$\Delta H^\ddagger=52,6938-(88,6804\pm 44,8028)f(n^2)-(25,5148\pm 12,6443)f(\epsilon)- \\ (0,1316\pm 0,0113)V+(0,0050\pm 0,3632)E_T+(0,1616\pm 0,0259)\delta^2+(0,5872\pm 0,0514)V_M. \quad (17)$$

$$N = 19; R = 0,9666; S = \pm 3,2598; F = 1,1038.$$

Коефіцієнти парної кореляції r_i : 0,1856; -0,3931; -0,6257; -0,1658; -0,2668; 0,4383.

Виключення з розгляду параметра E_T , який практично не впливає на величину ΔH^\ddagger , привело до п'ятипараметрового кореляційного рівняння з множинним коефіцієнтом кореляції, який дорівнює 0,9666:

$$\Delta H^\ddagger=52,8600-(89,0975\pm 33,2718)f(n^2)-(25,4642\pm 12,1081)f(\epsilon)- \\ (0,1317\pm 0,0101)V+(0,1619\pm 0,0156)\delta^2+(0,5874\pm 0,0496)V_M. \quad (18)$$

$$N = 19; R = 0,9666; S = \pm 3,2599; F = 1,1975.$$

Подальше виключення з розгляду параметра $f(\epsilon)$ привело до чотирипараметрового рівняння, при цьому R дещо зменшився до 0,9583:

$$\Delta H^\ddagger=46,4910-(74,1204\pm 36,2746)f(n^2)- \\ (0,1359\pm 0,0111)V+(0,1480\pm 0,0158)\delta^2+(0,5878\pm 0,0554)V_M. \quad (19)$$

$$N = 19; R = 0,9583; S = \pm 3,6384; F = 0,9613.$$

Оскільки величини E та ΔH^\ddagger пов'язані між собою, то параметри, які впливають на ці величини, однакові, а саме $f(n^2)$, V , δ^2 та V_M .

Для величин ΔS^\ddagger отримана шестипараметрова кореляційна залежність має дуже низький множинний коефіцієнт кореляції $R=0,7774$. Найбільше відхилення вносять числові значення, отримані в оцтовому ангідриді, ацетоні, бромбензені, нітробензені та ДМФА. Виключення даних, отриманих у цих розчинниках, привело до зростання R до 0,9597, отже отримане кореляційне рівняння має вигляд:

$$\Delta S^\ddagger = -186,5961-(183,9022\pm 122,0998)f(n^2)-(42,8786\pm 34,4591)f(\epsilon)-(0,3197\pm 0,0308)V + \\ (0,1627\pm 0,9899)E_T + (0,4267\pm 0,0706)\delta^2 + (1,5941\pm 0,1401)V_M \quad (20)$$

$$N = 19; R = 0,9597; S = \pm 8,8840; F = 0,3688.$$

Коефіцієнти парної кореляції r_i : 0,1735; -0,2855; -0,5223; -0,0732; -0,2513; 0,4337.

Аналіз отриманого рівняння (20) показав, що параметри E_T та $f(\epsilon)$ не впливають на величини ΔS^\ddagger . Виключення цих параметрів з розгляду привело до

чотирипараметрового кореляційного рівняння, причому множинний коефіцієнт кореляції R зменшився до величини 0,9560. Кореляційне рівняння має вигляд:

$$\Delta S^\ddagger = -191,5565 - (173,0803 \pm 92,4008)f(n^2) - (0,3288 \pm 0,0283)V + (0,4135 \pm 0,0401)\delta^2 + (1,6007 \pm 0,1411)V_M$$
 (21)

$$N = 19; R = 0,9560; S = \pm 9,2679; F = 0,3678$$

Отже, на сумарні константи k термолізу ДП при 338 К, 343 К та 353 К впливає електрофільна сольватація E_T , нуклефільна сольватація V , а також мольний об'єм розчинника. Причому зростання V сприяє розкладу ДП, а E_T та V_M стабілізують пероксидну групу. На енергетичні параметри процесів деструкції ДП (V_I), енергію активації (E) та параметри перехідного стану ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger також значно впливають специфічна та неспецифічна сольватація і структурні фактори.

1. *Antonovskii V. I. and Khursan S. I.* Physical Chemistry of Organic Peroxides. Moscow : Akademkniga 2003. 391 p. (in Russian).
2. *Antonovskii V.I.* Organic Peroxide Initiators. Moscow : Chimijya. 1972. 448 p. (in Russian).
3. *Ivanchoy S.S.* Radical polymerization. Leningrad : Khimija. 1985. 280 p. (in Russian).
4. *Voronov S. A., Varvarenko S. M.* Peroxide-containing macromolecules at the interface of the phases. Lviv : Lviv Polytechnic Publishing House. 2011. 312 С. (in Ukrainian).
5. *Rachimov A. I.* Chemistry and technology organic peroxyde compound. Moscow : Khimija, 1979. P. 392 (in Russian).
6. *Weisberger A, Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E. Jr.* Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications. New York: Interscience. 1955. 520 p. (in Russian).
7. *Gordon F. J., Ford R. F.* The chemist's Companion. New York : Wiley. 1972. 541 p. (in Russian).
8. *Dutka V. S., Koval'skii Ya. P., Pankevich R. V.* Reaction of induced decomposition diacylc peroxides // Ukr. Khim. Zn. 1988. Vol.54. No. 4. P.429–433 (in Russian).
9. *Antonovskii V. L., Buzulanova M. M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow : Khimija 1978. 309 p. (in Russian).
10. *Palm V. A.* Fundamentals of Quantitative Theory of Organic Reactions. Leningrad : Khimija, 1977. 360 p. (in Russian).
11. *Makitra R. G., Turovski A. A, Zaikov E. E.* Correlation Analisis in Chemistry of Solution. Boston : Utrecht. VSP. 2003.
12. *Makitra R. G., Pirig Ja. N., Krivelyuk R. Makitra R. G.* Available from VINITI. Moscow. 1986. No. 628–B86 (in Russian)
13. *Dutka V. S., Midyana G. G., Dutka Yu. V., Pal'chikova E. Ya.* Solvent effects on the rate of thermolysis of lauroil peroxide // Russian Journal of General Chemistry. 2015. V. 85. No. 12. P. 2703–2709. DOI: <https://doi.org/1134/S1070363215120063>
14. *Midyana G. G., Makitra R. G., Pal'chikova E. Ya* Solvent effects on the rate of thermolysis of peroxyde compounds // Russian Journal of Organic Chemistry. 2004. Vol. 40, No. 10. P. 1459–1463. DOI: <https://doi.org/10.1007/s111789-005-0032-2>
15. *Dutka V. S., Midyana G. G., Dutka Yu. V., Pal'chikova E. Ya.* Solvent effects on the rate of thermolysis of didecanoil diperoxyadipate // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2017 Vol. 58. P. 347–356 (in Ukrainian).

FEATURES OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF DIACYLIC DIPEROXIDES IN VARIOUS ORGANIC SOLVENTS

V. S. Dutka^{1*}, G. G. Midyana², Yu. V. Dutka², E. Ya. Pal'chikova³

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net;*

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, 79053 Lviv, Ukraine;*

³*Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels NAS Ukraine, Naukova Str., 3a,
79053 Lviv, Ukraine*

Thermal decomposition of diacylic diperoxides of various structures was studied: $R_1-C(O)O-O-C(O)-R_2-C(O)-O-O(O)C-R_1$. It has been shown that the frontier radicals R_1 of the diperoxide molecule influence the rate of the thermal decomposition of diperoxide. The located R_2 radicals that are between peroxide groups practically do not affect the rate of decomposition of peroxide groups.

The thermolysis of didekanoidiperoxyadipinate in various organic solvents has been studied. It has been 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 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 suggested. The correlation equation for effective thermolysis rate constants and the basic physicochemical parameters of solvents at 338 K is the following:

$$k = 51.0872 + (0.0840 \pm 0.0067)B - (0.7854 \pm 0.1528)E_T - (0.2273 \pm 0.0335)V_M \quad (3)$$

$N=19; R=0.9548; S=\pm 2.6880; F=1.2519.$

The basicity, electrophilicity and molar volume of solvent have effect of thermolysis process. The influence of polarization, polarizability and Hilderbrand's function on the thermal decay process is negligible. Correlation equations for effective rate constants for other temperatures are similar. The suggested correlation equations relate the parameters of the transition state of the thermolysis process and the physico-chemical parameters of solvents.

Keywords: thermolysis, solvent effects, correlations equations, diperoxide, activation energy.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017

Прийнята до друку 11.04.2018