

**В.С.Дутка, В.Б.Щодрий, Ю.В.Дутка****ТЕРМІЧНИЙ РОЗКЛАД ДИДЕКАНОЇЛДИПЕРАДИПІНАТУ В ЗМІШАНИХ РОЗЧИННИКАХ**

Вивчено кінетику термічного розкладу дидеканоїлдиперадипінату в різних органічних розчинниках та їхніх сумішах. Показано, що первинний гомолітичний розклад О–О-зв'язку супроводжується реакціями ланцюгового індукованого розкладу. Визначено ефективні константи швидкості та енергії активації досліджуваної реакції. Встановлено, що сольватація пероксидної групи впливає на ефективні константи швидкості реакції термолізу.

*ВСТУП.* Органічні пероксиди широко застосовують як джерела вільних радикалів у багатьох процесах. Радикальні реакції часто проходять в органічних розчинниках, тому інформація про швидкість термічного розкладу пероксидів у різних середовищах може бути корисною при проведенні таких процесів. Згідно з літературними даними, на швидкість термічного розкладу суттєво впливає реакційне середовище, в якому перебігає процес [1, 2]. Використовуючи відоме рівняння Коппеля–Пальма, автори робіт [3, 4] запропонували кореляційне рівняння, яке зв'язує основні фізико-хімічні параметри з константами швидкості термолізу органічних ініціаторів. Однак однозначної відповіді на вплив реакційного середовища на швидкість термолізу пероксидів немає. Крім того, в літературі відсутні дані про вплив розчинників на процеси термічного розкладу поліпероксидних сполук. Пероксиди, які містять декілька пероксидних груп у молекулі, мають переваги перед традиційними монопероксидними ініціаторами [5, 6].

Поліпероксиди успішно застосовують для одержання блок-кополімерів, полімерів з високими молекулярними масами, модифікації поверхні дисперсних мінералів [7]. Вплив реакційного середовища на швидкість терморозкладу таких пероксидних сполук недостатньо досліджений, хоча можна очікувати, що наявність у молекулі декількох пероксидних груп буде накладати ряд особливостей на процеси радикалоутворення в різних умовах. У літературі відсутні результати з вивчення термічного розкладу в змішаних розчинниках, хоча в багатьох випадках при проведенні радикальних процесів реакції відбуваються в середовищах, які складаються з суміші декількох розчинників. Тому мета нашого дослід-

ження — вивчення швидкості термічного розкладу пероксиду в сумішах розчинників, які характеризуються різною сольватаційною здатністю. Крім того, в нашій роботі наведені результати термічного розкладу дидеканоїлдиперадипінату (ДП) в деяких органічних розчинниках. Результати такого дослідження можуть бути корисні для розрахунку радикальних процесів, які перебігають у різних середовищах.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.* Дипероксид — дидеканоїлдиперадипінат синтезували реакцією пероксидеканової кислоти з дихлорангідридом адипінової кислоти в присутності піридину [5]. Після синтезу отриманий препарат багатократно промивали водою, висушували та перекристалізували з суміші ацетон—гексан. Після перекристалізації вміст основного компонента в зразках досліджуваного ДП, згідно з даними йодометрії, був не менше 98.5 %. Розчинники, які використовували в дослідженнях, очищували та фракціонували в атмосфері аргону, згідно з методиками [8, 9]. Швидкість термолізу ДП визначали, застосовуючи ампульну методику. В ампулу об'ємом 20 мл вводили розчин ДП заданої концентрації, продували аргонном та запаювали. Ампули поміщали в термостат, температура в якому підтримувалась з точністю  $\pm 0.05$  °С. Через певні проміжки часу ампули виймали з термостату, різко охолоджували, відкривали та аналізували на вміст ДП, який не розклався йодометрично [10]. Ця методика дає добре відтворювані надійні результати і дозволяє визначати константи швидкості розкладу з точністю  $\pm 3$  %. Кінетичні досліди проводили при температурах в інтервалі 333—353 К.

У всіх досліджуваних розчинниках процес термодеструкції ДП добре описується кінетич-

Т а б л и ц я 1

**Ефективні константи швидкості термолізу ДП у досліджуваних розчинниках** (вихідна концентрація дипероксиду — 0.025 моль/л)

| Розчинник          | $k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}; \Delta k = \pm 0.03 k$ |       |       |       |       | $k_i$ | $\sigma$ | $E_{\text{ак}}^*$ |
|--------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------------------|
|                    | 333 К  | 338 К | 343 К | 348 К | 353 К |       |          |                   |
| Тетрахлорметан     | —  | 1.38  | 2.65  | 5.35  | 10.8  | 10.4  | 0.037    | 132.6             |
| Гексан             | —  | 1.30  | 2.85  | 6.40  | 11.3  | 10.6  | 0.062    | 137.8             |
| Пропіонова кислота | —  | 2.90  | 5.81  | 11.3  | 22.5  | 22.4  | 0.004    | 131.9             |
| Етилацетат         | —  | 3.78  | 7.77  | 13.5  | 24.7  | 21.8  | 0.117    | 124.2             |
| Діоксан            | 3.82   | 6.15  | 12.6  | 20.9  | 37.2  | 29.3  | 0.212    | 115.6             |
| ДМФА               | 6.77   | 12.1  | 21.6  | 38.1  | 66.3  | 52.9  | 0.202    | 113.7             |
| Пропанол-2         | 17.7   | 31.4  | 56.3  | 118   | 213   | 68.8  | 0.677    | 126.3             |
| Хлорбензол         | 1.30   | 2.78  | 5.58  | 10.6  | 20.9  | 18.8  | 0.100    | 136.7             |
| Дихлоретан         | 2.79   | 5.33  | 9.92  | 19.8  | 40.3  | 29.3  | 0.273    | 132.5             |
| Дибутіловий ефір   | 4.04   | 8.62  | 15.6  | 29.6  | 57.2  | 21.5  | 0.624    | 128.9             |
| Піридин            | —  | 11.1  | 19.9  | 35.2  | 61.1  | 41.3  | 0.324    | 113.0             |

\* Похибка у визначенні  $E_{\text{ак}}$  складала  $\pm 5.0$  кДж/моль.

ним рівнянням швидкості реакції першого порядку. Сумарні константи швидкості термічного розкладу ( $k_{\text{эф}}$ ) ДП у розчинниках, визначені на початкових стадіях процесу, наведені в табл. 1. Отримані результати вказують на значний вплив реакційного середовища на чисельні значення  $k_{\text{эф}}$ . Так, термічний розклад ДП при 353 К в пропанолі-2 перебігає з найбільшою швидкістю, тоді як в тетрачлорметані процес проходить приблизно в 20 разів повільніше. За температурними залежностями розраховано сумарні енергії активації процесу термодеструкції ( $E_{\text{ак}}$ ), які лежать у межах 113.7—137.8 кДж/моль і близькі до величин, які наводяться в літературі для діацильних пероксидів [11, 12]. Слід відзначити, що сумарний процес термодеструкції ДП у всіх розчинниках супроводжується реакціями індукованого ланцюгового розкладу. Введення в реакційну суміш ефективного інгібітора вільнорадикальних процесів 2,6-дитретбутил-4-метилфенолу (іонолу) гальмує швидкість термічного розкладу. Числові значення констант швидкості термічного розкладу, знайдені при 353 К у присутності 0.05 моль/л іонолу ( $k_i$ ) в досліджуваних розчинниках, наведені в табл. 1.

Частку реакцій індукованого розкладу в сумарному процесі ( $\sigma$ ) можна знайти за формулою:  $\sigma = 1 - k_i/k_{\text{эф}}$ . Як і слід було чекати, вклад реакцій ланцюгового індукованого розкладу в сумарний процес залежить від розчинника, в якому проводять процес (табл. 1). У пропанолі-2 та дибутіловому ефірі вклад реакцій індукованого розкладу в сумарний процес є високий і складає більше ніж 60 %. У пропіонової кислоти та тетрачлорметані числові значення величин  $\sigma$  незначні (табл. 1). Слід відзначити, що введення 0.05 моль/л іонолу не повністю гальмує реакції індукованого розкладу. Збільшення вмісту іонолу ( $C_{\text{іон}}$ ) від 0.01 до 0.2 моль/л приводить до зменшення числових величин  $k$  (табл. 2). Отримані дані з впливу концентрації іонолу на

величини ефективних констант швидкості термодеструкції ДП добре спрямляються в координатах  $\ln k - \ln C_{\text{іон}}$ , що дозволило визначити формально-кінетичний порядок за іонолом ( $m$ ) у кінетичному рівнянні швидкості розкладу ДП за наявності іонолу. Як і слід було очікувати, величини  $m$  залежать від розчинника, в якому проводили термоліз ДП, причому в дибутіловому ефірі числове значення  $m$  — найбільше, тоді як у діоксані та дихлоретані відповідні параметри практично однакові та більш як в три рази менші. Різні числові значення величин  $m$  свідчать про різні механізми виходу з “клітки” розчинника.

Результати дослідження складу змішаного розчинника на ефективну константу швидкості

Т а б л и ц я 2

**Сумарні константи швидкості термолізу дидеканоїлдиперадипінату та кінетичний порядок за іонолом ( $m$ ) при 353 К**

| Розчинник        | Концентрація іонолу, моль/л<br>( $k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}; \Delta k = \pm 0.03 k$ ) |      |       |      |      |      | $-m$ |
|------------------|---|------|-------|------|------|------|------|
|                  | 0   | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.20 |      |
| Дибутіловий ефір | 52.2  | 36.2 | 27.1  | 21.5 | 16.2 | 12.2 | 0.39 |
| Дихлоретан       | 40.3  | 34.8 | 31.4  | 29.3 | 26.6 | 24.8 | 0.12 |
| Діоксан          | 37.2  | 35.1 | 32.8  | 29.3 | 27.8 | 26.0 | 0.11 |

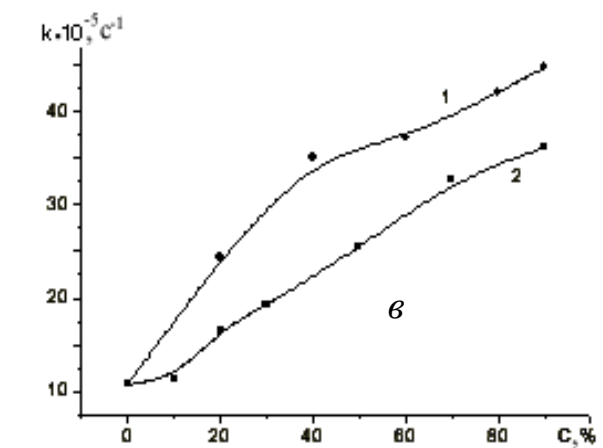
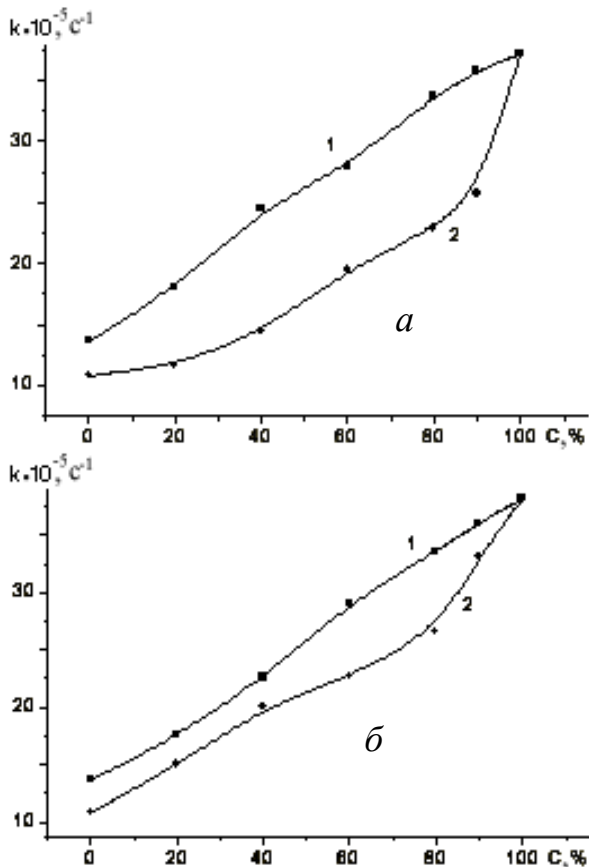


Рис. 1. Вплив складу бінарних розчинників гексан—діоксан (1), тетрахлорметан—діоксан (2) (а); гексан—оцтова кислота (1), тетрахлорметан—оцтова кислота (2) (б); тетрахлорметан—пропанол-2 (1), тетрахлорметан—ДМФА (2) (в) на ефективну константу швидкості термолізу ДП ( $T=353\text{K}$ ,  $C_{\text{ДП}}=0.025$  моль/л).

термічного розкладу ДП наведені на рис. 1. Додавання до розчину гексану діоксану (рис. 1,а) або оцтової кислоти (рис. 1,б) приводить до зростання ефективної константи швидкості термолізу. Причому залежність  $k$  від об'ємної частки ( $C$ , %) доданого до гексану діоксану чи оцтової кислоти є лінійною. Якщо додавати діоксан або оцтову кислоту до тетрахлорметану, то залежність  $k_{\text{еф}}$  від  $C$  суттєво відрізняється від лінійної (рис. 1,а,б). Автори роботи [13] на основі фізико-хімічного аналізу зробили висновок про те, що тетрахлорметан утворює з пероксидом комплексну сполуку. Очевидно, і в нашому випадку формується такий комплекс, що і проявляється на залежностях ефективних констант швидкості термолізу від вмісту діоксану чи оцтової кислоти. У випадку додавання до розчину ДП у тетрахлорметані ДМФА чи пропанолу-2 (рис. 1,в) залежності більш складні. Зростання вмісту ДМФА в розчині ДП в тетрахлорметані приводить до росту величини  $k$ . При цьому ця залежність лінійна.

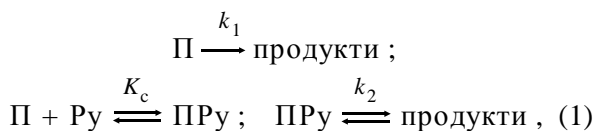
Слід відзначити, що ДМФА може утворювати комплекси з пероксидними сполуками. У випадку пероксидеканової кислоти методом полярографії виявили утворення декількох не ковалентних лабільних сполук пероксиду з ДМФА [14]. Імовірно, і в нашому випадку формуються такі проміжні сполуки, що і відображається на залежності числових значень  $k$  від концентрації ДМФА. Збільшення вмісту пропанолу-2 в розчині ДП у тетрахлорметані від 0 до 40 % об. приводить до суттєвого зростання ефективної константи швидкості термолізу ДП, що обумовлено збільшенням вкладу реакцій ланцюгового індукованого розкладу в сумарний процес. Частка реакцій індукованого розкладу ДП у тетрахлорметані складає 0.037, тоді як в пропанолі ця величина складає 0.677 (табл. 1). Подальше збільшення вмісту пропанолу-2 в суміші від 40 до 100 % об. приводить до лінійної залежності  $k$  від  $C$  (рис. 1,в). Зважаючи на невелику швидкість терморозкладу ДП та практичну відсутність індукованого ланцюгового розкладу в тетрахлоретані (табл. 1), можна стверджувати що цей розчинник має слабкі інгібуючі властивості.

Відомо [15], що деякі розчинники, зокрема аміни, можуть утворювати комплекси з пероксидами, які здатні чинити суттєвий вплив на кінетику процесу термолізу. В роботі [16] встановлено, що піперидин з пероксидом бензоїлу (ПБ)

в розчині ДМФА утворює комплекс з досить великим значенням  $\Delta H$  комплексоутворення ( $-117$  кДж/моль), тоді як в тетрахлорметані утворення комплексу не спостерігали.

Калориметричні досліди з вивчення реакції комплексоутворення пероксидів з піридином (Py) показали, що ентальпії процесу невеликі ( $-7.1$ — $3.4$  кДж/моль). Виходячи з результатів калориметричних досліджень, автори роботи зробили висновок про те, що ефекти комплексоутворення ПБ з Py за величиною не відрізняються від сольватації молекул пероксиду. В роботі [16] фізико-хімічними методами визначено, що в системі Py—пероксид енантілу сполуки не утворюються. При дослідженні терморозкладання елементоорганічних пероксидів підгрупи силіцію в присутності амінів виявлено вплив комплексів пероксид—Py на процес термолізу [17]. Результати наших дослідів також свідчать про суттєвий вплив на реакцію термодеструкції комплексоутворення дипероксид—Py.

Враховуючи здатність діацильних пероксидів до утворення комплексів з Py, можна запропонувати схему термодеструкції:



де П — молекула дипероксиду; Py — молекула піридину;  $k_1$  — константа швидкості термолізу пероксиду у „вільному” стані;  $k_2$  — константа швидкості розкладання дипероксиду, зв’язаного в комплекс з Py;  $K_c$  — константа рівноваги утворення комплексу.

Виходячи із запропонованої схеми, легко отримати рівняння для сумарної швидкості розкладу:

$$k_{\text{еф}} = \frac{k_1 + k_2 K_c [\text{Py}]}{1 + K_c [\text{Py}]}, \quad (2)$$

де [Py] — концентрація піридину.

Рівняння (2) перетворимо до вигляду, зручного для знаходження числових значень  $k_2$  та  $K_c$ :

$$\frac{k_1}{k_{\text{еф}} - k_1} = \frac{k_1 + k_2 K_c [\text{Py}]}{1 + K_c [\text{Py}]}. \quad (3)$$

З метою перевірки запропонованої схеми були проведені досліди з визначення швидкості

термодеструкції ДП — в етилацетаті, тетрахлорметані та хлорбензолі з різним вмістом Py в реакційній суміші. Результати вивчення впливу Py на швидкість терморозкладання ДП у досліджуваних системах наведені на рис. 2.

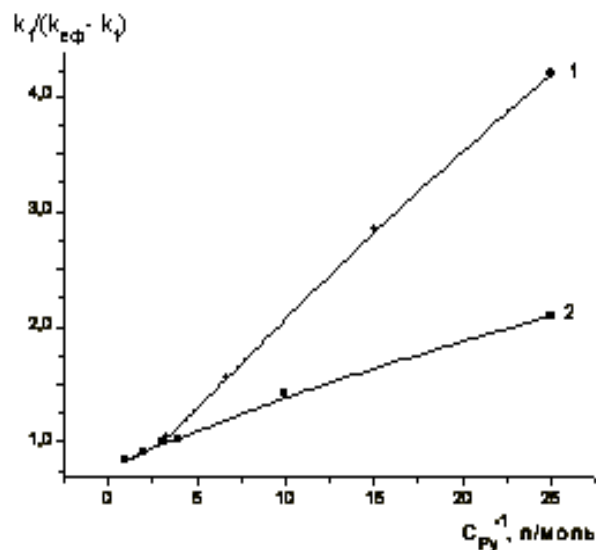


Рис. 2. Залежність  $k_1/k_{\text{еф}} - k_1$  від оберненої концентрації піридину в розчині: 1 — тетрахлорметан; 2 — хлорбензен ( $T = 348$  К, вихідна  $C_{\text{ДП}} = 0.025$  моль/л).

Залежність  $k_1/k_{\text{еф}} - k_1$  від  $[\text{Py}]^{-1}$  для дослідів у хлорбензені та тетрахлорметані має лінійний характер, що вказує на вірність запропонованої схеми термолізу пероксидів у присутності Py. Для дослідів з термічного розкладу дипероксиду в етилацетаті за наявності різного вмісту піридину, як і у випадку хлорбензену і тетрахлорметану, вказана залежність також є лінійною. За отриманими залежностями було визначено величини  $k_2$  та  $K_c$  (табл. 3). Числові значення величини  $k_2$  та  $K_c$  залежать від природи розчинника, в якому перебігає процес термолізу, що вказує на вплив комплексоутворення пероксид—Py та сольватації пероксиду на процес терморозкладу. Для розчинника, здатного до специфічної та неспецифічної сольватації, — етилацетату числові значення  $K_c$  невеликі, тоді як для хлорбензену та тетрахлорметану, у яких сольватаційні властивості виражені слабше, константи комплексоутворення значно більші. Константи швидкості термолізу  $k_2$  для пероксиду, зв’язаного в комплекс з піридином в етилацетаті та хлорбензені, близькі, тоді як для тетрахлорметану ця величина менша.

Т а б л и ц я 3

Величини  $k_1$ ,  $k_2$  та  $K_c$  для реакції термодеструкції ДП у досліджуваних розчинниках за наявності піридину ( $T = 348\text{ K}$ )

| Розчинник      | $k_1$                        | $k_2$ | $K_c$ ,<br>л/моль |
|----------------|------------------------------|-------|-------------------|
|                | $\cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$ |       |                   |
| Тетрахлорметан | 5.35                         | 14.0  | 3.51              |
| Хлорбензен     | 10.6                         | 20.7  | 25.3              |
| Етилацетат     | 13.5                         | 21.9  | 0.386             |

Фізико-хімічними методами в роботі [13] доведено, що тетрахлорид вуглецю з пероксидом енантилу здатний утворювати аддукт складу 1:1 або 2:1. Ця властивість тетрахлориду вуглецю проявляється і в наших дослідах, внаслідок чого спостерігається зменшення числових значень  $k_2$  та  $K_c$  у порівнянні з близьким за сольватуючою здатністю розчинником хлорбензеном. Згідно з отриманими даними, у всіх випадках тетрахлорметан може стабілізувати пероксидну групу, що проявляється гальмуванням швидкості термодеструкції ДП за наявності цього розчинника.

Таким чином, сольватація та здатність утворювати комплекси пероксидної групи з молекулами розчинника може суттєво впливати на процес термічного розкладу.

**РЕЗЮМЕ.** Изучена кинетика термического разложения дидеканоилдиперадипината в различных органических растворителях и их смесях. Показано, что первичное гомолитическое разложение O–O-связи сопровождается реакциями цепного индуцированного распада. Определены эффективные константы скорости и энергии активации исследуемой реакции. Установлено, что сольватация пероксидной группы влияет на эффективные константы скорости реакции термоллиза.

**SUMMARY.** Kinetic of thermal decomposition of dydecanoilydperedipinate in different organic solvents and their mixtures have been studied. It is showed, that a primary homolytic decomposition of O–O bond is accompanied with reaction of chain induced decomposition. Effective rate constant and energy of activation of a research reaction have been calculated. It was found that solvation of peroxide group impact on effective rate constant of thermolysis reaction.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. // Успехи химии. -2003. -**72**, № 11. -С. 1055—1080.
2. Дутка В.С. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 9. -С. 64—67.
3. Мидяна Г.Г., Макитра Р.Г., Пальчикова Е.Я. // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, №10. -С. 1459—1463.
4. Макитра Р.Г., Положин И.П., Головата И.П. // Журн. общ. химии. -2005. -**75**, № 2. -С. 196—200.
5. Дутка В.С., Ковальский Я.П., Панкевич Р.В. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 4. -С. 429—433.
6. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
7. Воронов С.А., Варваренко С.М. Пероксидовмісні молекули на межі розділу фаз. -Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.
10. Антоновский В.Л., Бузуланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1978.
11. Антоновский В. Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. -М.: ИКЦ Академкнига, 2003.
12. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
13. Макитра Р.Г. Иваньк М.И., Мизюк В.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1975. -**18**, № 2. -С. 326—328.
14. Феліцин Н.М., Дутка В.С., Ковбуз М.О., Горбачевська Х.Р. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 8. -С. 80—82.
15. Ковбуз М.А., Артым И.И., Хоткевич А.Б. Сергучев Ю.А. Теорет. и эксперимент. химия. -1984. -**20**, № 5. -С. 631—633.
16. Вартапетян О.А., Чалтыкян О.А., Хачатрян С.А. // Журн. физ. химии. -1973. -**47**, № 6. -С. 1371—1373.
17. Горбатов В.В., Яблокова М.И., Александров Ю.А. Журн. общ. химии. -1980. -**50**, № 10. -С. 2274—2278.

Львівський національний університет  
ім. Івана Франка

Надійшла 07.03.2014