

УДК 547:54-31+541.123.23+542.921.2

Володимир ДУТКА¹, Галина МІДЯНА², Олена ПАЛЬЧИКОВА³, Юрій ДУТКА¹

ВПЛИВ РЕАКЦІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ШВИДКІСТЬ ТЕРМОЛІЗУ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ

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
Національної академії наук України,
вул. Наукова За, м. Львів, Україна*

³*Інститут геології і геохімії горючих копалин
Національної академії наук України,
вул. Наукова За, м. Львів, Україна*

Вивчено термічний розклад аліфатичних пероксикислот (ПК) у різних органічних розчинниках. З'ясовано, що реакційне середовище впливає на первинний гомолітичний розклад і на вторинні реакції ланцюгового індукованого розкладання ПК. Знайдено кореляційні рівняння, які зв'язують константи швидкості термолізу ПК та енергетичні параметри термічного розкладу з основними фізико-хімічними параметрами розчинників.

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

Органічні аліфатичні пероксикислоти (ПК) широко застосовують як окиснюючі агенти, напівпродукти органічного синтезу, епоксидуючі сполуки [1–3]. Головний недолік ПК – їхня низька стабільність, оскільки в чистому вигляді, і в розчинах ці пероксидні сполуки можуть розкладатися (дуже часто за декількома механізмами одночасно). Багато реакцій за участю ПК проводять в інтервалі температур 363 – 383 К за цих умов можливий термічний розклад пероксидів, тому інформація про закономірності термолізу в різних органічних розчинниках має важливе значення. В нашому дослідженні наведені дані з термічного розкладу аліфатичних пероксикислот в 13 органічних розчинниках різної природи.

Пероксикислоти, які використовували в роботі для дослідження, синтезували за реакцією взаємодії відповідної карбонової кислоти з концентрованим пероксидом водню в сірчаноокислому середовищі [4, 5]. Після синтезу одержані вищі ПК декілька разів перекристалізували з гексану. Досліджували ПК, які містили від 8 до 16 атомів карбону. Число, після позначки ПК, означає кількість атомів карбону в молекулі пероксикислоти. Швидкість термічного розкладу ПК визначали за ампульною методикою. В чисту суху ампулу поміщали певний об'єм розчину

пероксиду з відомою концентрацією. Ампулу продували аргоном, запаювали. Ампули поміщали в термостат, температура в якому підтримувалась з точністю $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Досліди проводили в інтервалі температур 358 – 383 К. Через певні проміжки часу ампули виймали з термостату, різко охолоджували, відкривали і знаходили кількість ПК, яка не розклалась йодометрично. Ампульна методика дозволяє суттєво зменшити вплив різних чинників на процес термолізу і дає надійні відтворювані результати. В більшості кінетичних дослідів використовували пероксидеканову кислоту (ПК10). Органічні розчинники очищували згідно з відомими методиками [6, 7] та фракціонували в атмосфері аргону. Для вивчення впливу реакційного середовища на швидкість реакції термічного розкладу ПК застосовували відоме рівняння Коппеля-Пальма [8], 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) із швидкістю реакції термічного розкладу.

Усі фізико-хімічні параметри, які є складовими розширеного рівняння Коппеля-Пальма взяли з праць Макітри Р.Г. [9, 10]. Розширене рівняння Коппеля-Пальма допомагає знайти кореляційні залежності між швидкістю термічного розкладу ПК з переліченими параметрами розчинника. Загалом 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) 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. Для монопероксидних сполук кореляційні рівняння отримали в роботах [11, 12]. Ця праця є продовженням дослідження [12].

Термічний розклад ПК10 добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку. В координатах $\ln C_0/C_t$ від t кінетичні криві – лінійні (рис. 1).

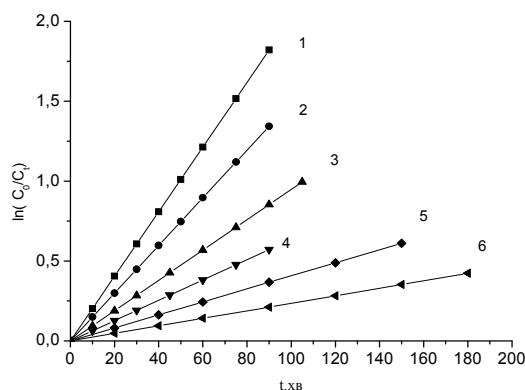


Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих термолізу ПК10 в розчині толуену. Температура, К: 1– 383; 2 – 378; 3 – 373; 5 – 368; 5 – 363; 6 – 358. Вихідна концентрація ПК10 – 0,05 моль/л.

Fig. 1. Kinetic curves of thermal degradation of PK10 in toluene. Temperature, K: 1– 383; 2 – 378; 3 – 373; 5 – 368; 5 – 363; 6 – 358. Initial peroxy acids concentration PK10 – 0,05 mol/l.

Зі збільшенням температури швидкість термічного розкладу пероксидеканової кислоти (ПК10) збільшується. За тангенсом кута нахилу прямих обчислено ефективні константи швидкості термолізу. Подібні залежності простежуються і для інших пероксикислот (табл. 1). Залежність констант швидкості термічного розкладу від кількості атомів карбону в молекулі ПК, знайдена за різних температур у толуені, свідчить про те, що розмір вуглеводневого радикала, який зв'язаний з пероксидною групою, практично не впливає на сумарні константи швидкості термічного розкладу. Зміна розміру вуглеводневого радикала від 8 – 16 атомів карбону в молекулах ПК також не буде впливати на швидкість термолізу і в інших розчинниках. Результати з вивчення термолізу досліджуваних ПК дають підстави спостережувати використати константи термічного розкладу для ПК10 визначені в різних органічних середовищах для всіх вивчених ПК.

Результати дослідження термічного розкладу ПК10 в різних органічних розчинниках свідчать про значний вплив реакційного середовища на швидкість термолізу. Кінетичні криві для реакції розкладу наведені на рис. 2. Як і у толуені, кінетичні криві – лінійні в координатах $\ln C_0/C_t$ від t , однак тангенс кута нахилу цих залежностей – різний. Розраховані константи швидкості термічного розкладу ПДК зображені в табл. 2. В залежності від природи розчинника значення $k_{\text{еф}}$ змінюються більш як в 100 разів. За температурною залежністю сумарних констант термолізу були розраховані ефективні енергії активації (E) досліджуваного процесу (див. табл. 2). Числові значення E лежать в межах 55 до 119 кДж/моль. Зазначений факт засвідчує значний вплив розчинника на активаційні параметри термолізу.

Таблиця 1

Сумарні константи термолізу й енергії активації аліфатичних пероксикислот в толуені.
Вихідна концентрація ПК – 0,05 моль/л

Table 1

Apparent rate constants and activation energies of the thermolysis peroxy acids in toluene

Пероксикислота	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,03 \text{ k}$						* $E_{\text{ак}}$ кДж/моль
	358К	363К	368К	373К	378К	383К	
ПК8	-	6,32	9,83	14,5	23,1	34,4	99
ПК9	3,18	4,89	7,65	13,1	23,8	33,6	112
ПК10	3,92	6,79	10,6	15,8	24,9	33,7	96
ПК12	-	-	8,78	15,2	25,3	34,0	109
ПК13	2,77	4,73	7,69	13,0	23,1	35,4	116
ПК14	-	6,40	10,0	14,7	23,4	32,3	95
ПК15	-	5,66	8,96	14,2	20,6	32,5	104
ПК16	-	-	10,2	14,2	23,9	34,1	96

*Похибка визначення $E_{\text{ак}}$ не перевищувала ± 5 кДж/моль.

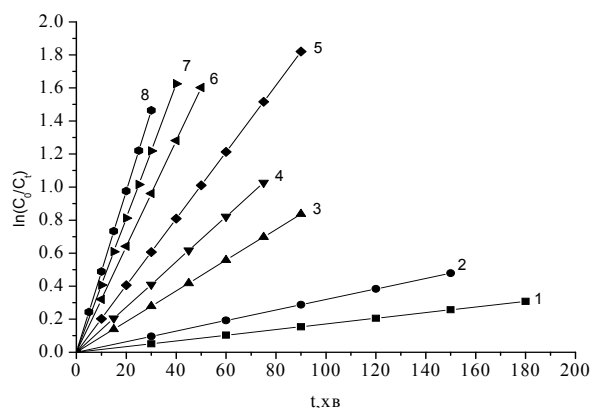


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих термолізу ПК10 при 383 К. Розчинник: 1 – хлорбензен; 2 – бензен; 3 – дихлоретан; 4 – оцтова кислота; 5 – толуен; 6 – ацетон; 7 – діоксан; 8 – декан. Вихідна концентрація ПК10 – 0,05 моль/л.

Fig. 2. Kinetic curves of the thermolysis of PK10 at 383 K. Solvents: 1 – chlorobenzene; 2 – benzene; 3 – dichloroethane; 4 – acetic acid; 5 – toluene; 6 – acetone; 7 – dioxane; 8 – decane. Initial PK10 concentration: 0,05 mol/l.

Отримані результати термолізу ПК10 в різних розчинниках свідчать про те, що реакція термічного розкладу включає в себе процеси ланцюгового індукованого розпаду. Проведення реакції розкладу ПК10 за різних вихідних концентрацій підтверджують цей висновок (див. табл. 3). Зі збільшенням вихідної концентрації пероксикислоти збільшується ефективна константа.

Кінетику термодеструкції ПДК можна описати відомим рівнянням:

$$-dc/dt = k_0c + k_1c^n, \quad (2)$$

де k_0 – константа швидкості первинного гомолітичного розкладу, k_1 – константа ланцюгового індукованого розпаду, n – формально, кінетичний порядок реакції індукованого розкладу.

Визначити числові значення k_0 можна екстраполяцією залежностей k на нульову концентрацію ПДК. Числові значення k_1 та n можна розрахувати побудувавши залежність $\ln(k_{\text{еф}} - k_0)$ від $\ln C$. Такі залежності, як і варто було очікувати, лінійні. За тангенсом кута нахилу таких залежностей знайшли числові значення n , які становлять 1,70 – 1,84 (табл. 3).

Таблиця 2

Ефективні константи швидкості термолізу ПК10 та відповідні величини E , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger у різних розчинниках. (Вихідна концентрація ПК10 – 0.05 моль/л)

Table 2

Effective rate constant and ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger of the thermolysis of peroxydecanoic acid in the studied solvents. ([ПК10]= 0.05 mol/l)

Розчинник	$k_{\text{еф}} \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1} \Delta k = \pm 0.04k$			$E_{\text{ак}}$ кДж/моль	ΔH^\ddagger кДж/моль	ΔS^\ddagger Дж/моль К	ΔG^\ddagger кДж/моль
	373К	378К	383К				
Хлорбензен	1,20	1,84	2,86	101	97,8	54,4	76,6
Бензен	1,01	2,31	5,33	104	100,8	67,6	74,6
Тетрахлормет	4,30	6,23	8,15	85	81,8	21,8	73,2
Дихлоретан	8,16	11,8	15,5	86	82,8	30,8	71,2
Хлороформ	12,5	16,6	20,5	67	63,8	-17,5	73,5
Оцтова к-та	11,6	15,8	22,8	70	66,8	-8,0	70,1
Толуен	15,8	24,9	33,7	96	92,8	61,6	68,7
Етилацетат	20,0	33,4	52,9	119	115,8	127,6	70,5
Ацетон	37,5	45,5	53,4	55	51,8	-40,4	70,5
Діоксан	25,5	41,3	67,7	118	114,8	127,2	69,7
Декан	35,9	51,9	81,4	104	100,8	90,3	69,7
ДМФА	138	176	–	57	53,8	-23,0	65,5
Нитробензен	12,5	24,6	37,0	100	96,8	74,1	68,4

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

Для знаходження кореляційних залежностей ми використали рівняння, яке зв'язує константи швидкості термолізу ПК10 з основними фізико-хімічними константами розчинників. У розрахунках порядок величин констант швидкості термолізу не враховували.

Для величин $k_{\text{еф}}$, отриманих при 373 К (див. табл. 2) одержано кореляційне рівняння з невисоким коефіцієнтом множинної кореляції ($R = 0,9219$). Не враховуючи результати, які отримані у 1,3-діоксані числове значення R збільшилось до 0,9703, що відповідає добрій кореляції. У цьому випадку отримано кореляційне рівняння

$$k_{\text{еф}} = 98,822 - (619,87 \pm 169,863) f(n^2) - (132,26 \pm 47,75) f(\epsilon) + (0,07642 \pm 0,0774) V - (3,1613 \pm 1,0119) E_T + (0,5650 \pm 0,0932) \delta^2 + (0,3817 \pm 0,1137) V_M. \quad (3)$$

де $N = 12$; $R = 0,9703$; $S = \pm 9,0738$; $F = 0,4365$. Тут N – число розчинників; R – множинний коефіцієнт кореляції; S – критерій Стьюдента, F – критерій Фішера.

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно дорівнюють: $-0,2504$; $0,3790$; $0,7679$; $0,2658$; $0,6843$; $-0,0389$.

Таблиця 3

Константи швидкості різних вихідних концентрацій ПК10 та параметри реакції індукованого розкладу

Table 3

The rate constants dependence on initial peroxydecanoic acid concentration and parameters induced decomposition reaction

Розчинник	Темп., К	$k_{\text{ef}} \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}; \Delta k = \pm 0.03k$						$k_0 \cdot 10^5, \text{ c}^{-1}$	$*k_i \cdot 10^4$	n
		Початкова концентрація ПК10, моль/л.								
		0,01	0,025	0,05	0,10	0,15	0,20			
Оцтова кислота	373	5,35	8,12	11,6	17,1	–	21,3	3,40	6,11	1,70
Толуен	373	10,5	11,5	15,8	19,4	22,9	24,1	8,80	5,99	1,79
Толуен	383	22,1	25,8	33,8	37,1	44,3	49,8	19,2	12,3	1,77
Толуен	393	45,3	53,2	68,4	86,0	89,9	100	40,4	26,1	1,84
Декан	373	16,3	25,6	35,9	43,1	–	61,9	12,0	20,3	1,80
Діоксан	373	20,5	22,4	25,5	33,3	–	37,7	18,3	5,33	1,70

*Розмірність констант (моль/л)ⁿ⁻¹с⁻¹.

Аналіз зазначеної залежності засвідчує, що основність середовища В не впливає на процес термічного розкладу. Невраховування цього параметра з розгляду привело до п'ятипараметрового кореляційного рівняння

$$k_{\text{ef}} = 128,07 - (752,47 \pm 108,52)f(n) - (141,91 \pm 49,57)f(\epsilon) - (3,4991 \pm 0,9936)E_T + (0,6391 \pm 0,0576)\delta^2 + (0,3710 \pm 0,1179)V_M \quad (4)$$

$N = 12$; $R = 0,9677$; $S = 9,4674$; $F = 0,4188$.

Множинний коефіцієнт кореляції дещо зменшився. Отже, на термоліз ПДК за цих умов впливає як специфічна, так і неспецифічна сольватація так і структурні чинники.

Для величин k_{ef} , отриманих при 378 К, одержано кореляційне рівняння з невисоким коефіцієнтом множинної кореляції ($R = 0,9441$). Найбільше відхилення дають результати, які отримані в 1-3 діоксані, виключення їх з розгляду привело до зростання R до 0,9743, при цьому отримали вираз

$$k_{\text{ef}} = 98,822 - (619,87 \pm 169,86)f(n^2) - (132,26 \pm 4,7486)f(\epsilon) + (0,07642 \pm 0,0774)V - (3,1613 \pm 1,0119)E_T + (0,5650 \pm 0,0932)\delta^2 + (0,3817 \pm 0,1137)V_M \quad (5)$$

$N = 12$; $R = 0,9743$ $S = \pm 10,686$; $F = 0,3979$

Коефіцієнти парної кореляції відповідно дорівнюють: $-0,2359$; $0,3732$; $0,7604$; $0,2493$; $0,6761$; $-0,0009$.

Як і у випадку даних, які отримані при 373 К, на процес терморозкладу не впливає основність середовища (В). Невраховування у розгляді цього параметра

привело до деякого зменшення множинного коефіцієнта кореляції $R = 0,9701$. Проте отримали п'ятипараметрове рівняння

$$k_{\text{сф}} = 142,69 - (924,79 \pm 131,86)f(n^2) - (170,19 \pm 60,23)f(\epsilon) - (4,271 \pm 1,2074)E_T + (0,8039 \pm 0,0699)\delta^2 + (0,5443 \pm 0,1433)V_M. \quad (6)$$

$N = 12; R = 0,9701; S = \pm 11,5308; F = 0,3582.$

Отже, на термоліз ПДК за цих умов впливають структурні чинники, специфічна та неспецифічна сольватація.

Для констант швидкості термічного розкладу, які отримані при 383 К, одержали шестипараметрове рівняння з низьким коефіцієнтом $R = 0,9466$. Не враховуючи результатів, які отримали в хлороформі, величина R зросла до 0,9736, що відповідає добрій кореляції. У цьому випадку отримали рівняння

$$k_{\text{сф}} = -34,092 - (2,6274 \pm 1,4116)10^2 f(n^2) - (0,2624 \pm 0,3231)10^2 f(\epsilon) + (0,2360 \pm 0,0521)V - (0,5515 \pm 0,7962)E_T + (0,1770 \pm 0,1080)\delta^2 + (0,8199 \pm 0,0845)V_M. \quad (7)$$

$N = 12; R = 0,9736; S = \pm 6,0601; F = 0,6982.$

Аналіз отриманої залежності виявив, що параметр E_T не впливає на процес терморозкладу при 383 К. Н враховування цього параметра привело до деякого зменшення числового значення $R = 0,9723$. Параметр $f(\epsilon)$ також практично не впливає на досліджуваний процес, оскільки його виключення зменшує R до 0,9706. Вплив параметрів δ^2 та V також практично не впливають на процес термічного розкладу ПДК при 383 К. Виключення їх з розгляду зменшує коефіцієнт множинної кореляції до 0,9606, при цьому одержано двопараметрове рівняння

$$k = -70,312 + (0,3230 \pm 0,0343)V + (0,7648 \pm 0,0786)V_M. \quad (8)$$

$N = 12; R = 0,9606; S = \pm 7,3762; F = 0,4880.$

На константу швидкості термолізу ПК10 при 383 К впливає основність і мольний об'єм розчинника. Найбільше відхилення від кореляційної залежності (8) розрахованих значень від експериментальних даних ($\Delta k = k_{\text{роз}} - k_{\text{сф}}$) дають результати з термолізу в хлороформі (табл. 4).

При знаходженні кореляційної залежності, яка зв'язує енергію активації з основними фізико-хімічними параметрами розчинників, отримали рівняння, проте множинний коефіцієнт кореляції виявився низьким всього 0,7819. Найбільше відхилення дають результати, які отримали в ацетоні, ДМФА та бензені. Поступове ігнорування результатами в цих розчинниках приводить до зміни R від 0,8919 до 0,9468 та 0,9794, відповідно. Під час знаходження залежностей одержали рівняння

$$E_{\text{ак}} = 58,099 + (2,4306 \pm 0,8381)10^2 f(n^2) + (1,0775 \pm 0,2279)10^2 f(\epsilon) + (0,2807 \pm 0,0311)V - (1,5690 \pm 0,1750)E_T - (0,1374 \pm 0,0652)\delta^2 + (0,2431 \pm 0,0494)V_M. \quad (9)$$

$N = 10; R = 0,9794; S = \pm 3,57434; F = 1,6753.$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i) відповідно, становлять: 0,0420; -0,2079; 0,4759; -0,4615; -0,0896; 0,3958.

Аналіз зазначеної залежності засвідчує те, що параметри δ^2 і $f(n)$ не впливають на величину $E_{\text{ак}}$. Під час обчислень отримали чотирипараметрове кореляційне рівняння

$$E_{\text{ак}} = 117,593 + (93,489 \pm 23,893)f(\epsilon) + (0,2153 \pm 0,0248)V -$$

$$- (2,5087 \pm 0,4780)E_T + (0,2466 \pm 0,0654)V_M. \quad (10)$$

$N = 10; R = 0,9591; S = \pm 3,57434; F = 1,6753.$

Отже, на величину енергії активації чинить вплив специфічна та неспецифічна сольватація та молярний об'єм розчинника.

Таблиця 4

Експериментальні значення констант термічного розкладу ($k_{\text{еф}}$) ПДК та ($k_{\text{роз}}$) розраховані за рівнянням (8) для даних при 383 К

Table 4

Apparent rate constants thermal decomposition (k_{ef}) C₁₀ and calculate (k_{cal}) for equation (8) for experiments at 383 K

Розчинник	Визначено $k_{\text{еф}}$	Обчислено $k_{\text{роз}}$	Відхилення Δk
Хлорбензен	2,86	19,73	16,87
Бензен	5,33	13,35	7,82
Тетрахлорметан	8,15	3,49	-4,66
дихлоретан	15,5	11,22	-4,28
Оцтова кислота	22,8	18,36	-4,44
толуен	33,7	29,68	-4,02
Етилацетат	52,9	57,50	4,60
Ацетон	53,4	48,27	-5,13
Діоксан	67,7	71,09	3,39
Декан	81,4	78,78	-2,62
Нітробензен	37,0	29,47	-7,53
Хлороформ	20,5	-4,22	-24,72

Для параметра перехідного стану ΔG^\ddagger реакції термічного розкладу ПК10 привів до кореляційного рівняння з коефіцієнтом множинної кореляції, який дорівнює рівним 0,8950. Виключення з розгляду даних, які отримали в хлорбензені та толуені привів до росту до 0,9712, при цьому отримали рівняння

$$\Delta G^\ddagger = 88,104 + (4,2921 \pm 13,925)f(n^2) - (2,5217 \pm 3,0765)f(\epsilon) - (0,0168 \pm 0,0050)V - (0,1140 \pm 0,0698)E_T - (0,0168 \pm 0,0070)\delta^2 - (0,0585 \pm 0,0075)V_M. \quad (11)$$

$N = 11; R = 0,9712; S = \pm 0,6036; F = 8,0168.$

Коефіцієнти парної кореляції (r_i), відповідно, дорівнюють: 0,1339; -0,5212; -0,6744; -0,4162; -0,7079; -0,0614.

Аналіз зазначеного рівняння засвідчує, що параметри $f(n^2)$ і $f(\epsilon)$ практично не впливають на ΔG^\ddagger . Не врахування полярності (Y) та поляризованості (P) у розгляді дещо зменшує множинний коефіцієнт кореляції до 0,9681, проте кореляційне рівняння набуває вигляду

$$\Delta G^\ddagger = 90,032 - (0,0108 \pm 0,0028)V - (0,1538 \pm 0,0516)E_T - (0,0168 \pm 0,0034)\delta^2 - (0,0595 \pm 0,0077)V_M. \quad (12)$$

$N = 11; R = 0,9681; S = \pm 0,6350; F = 6,2864.$

Отже, на величини ΔG^\ddagger перехідного стану реакції термічного розкладу ПК10 впливає специфічна сольватація та параметри δ^2 та V_M середовища.

Вплив реакційного середовища на кінетичні й активаційні параметри реакції термічного розкладу ПК виявляється по-різному. Полярність, поляризованість, основність, електрофільність, структурні чинники розчинника можуть впливати на досліджуванні величини. На підставі отриманих кореляційних залежностей можна прогнозувати числові значення величин для тих середовищ, для яких немає експериментальних даних.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Antonovskii V.I., 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. *Rachimov A.I.* Chemistry and technology organic peroxyde compound – Moscow: Khimija, 1979. – P. 392. (in Russian).
4. *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. N 15. P. 4037–4041.
5. *Parker W.E., Winauer L.P., Swern D.* Peroxides IV. Aliphatic diperacids // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol.79. N 8. P. 1929–1931.
6. *Weisberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A. and Toops E.E. Jr.* Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications, New York: Intersci., 1955, 2nd ed. 520 p. (in Russian).
7. *Gordon F.J., Ford R.F.* The chemist's Companion, New York: Wiley 1972, -541 p. (in Russian).
8. *Makitra R.G., Turovski A.A., Zaikov E.E.* Correlation Analysis in Chemistry of Solution – Utrecht-Boston.: VSP. – 2003.
9. *Makitra R.G., Pirig Ja.N., Krivelyuk R. Makitra R.G.* Available from VINITI – Moscow 1986, № 628–B86 (in Russian).
10. *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. – Vol. 85, – №12. P. 2703 – 2709. doi 10.1134/S1070363215120063.
11. *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, N. 10. – P.1459–1463. doi. 10.1007/s111789-005-0032-2.
12. *Dutka V.S., Midyana G.G., Dutka Yu.V., Pal'chikova E.Ya.* Influence of solvents on the rate of thermal decomposition of peroxydecanoic acid // Russian Journal of General Chemistry. – 2018 – Vol. 88, N2 - P. 188 – 194. doi. 10.1134/S1070363218040047.

SUMMARY

V. DUTKA¹, G. MIDYANA², E. PAL'CHIKOVA³, Yu. DUTKA¹

**SOLVENT EFFECT ON THE RATE OF THERMAL DECOMPOSITION
OF ALIPHATIC PEROXY ACIDS**

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

²*Physical-Chemistry of Combustible Minerals Department
of Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine*

³*Institute of Geology and Geochemistry of Fossil Fuels,
National Academy of Science of Ukraine, Lviv, Ukraine*

The thermal decomposition of aliphatic peroxy acids in various organic solvents was studied. It shown that the primary homolytic dissociation of the peroxide group 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. The correlation equation for effective thermolysis rate constants and the basic physicochemical parameters of solvents at 383 K has the form:

$$k = -70.312 + (0.3230 \pm 0.0343)B + (0.7648 \pm 0.0786)V_M.$$

N = 12; R = 0.9606; S = ± 7.3762 ; F = 0.4880.

The basicity, 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 proposed correlation equations relate the parameters of the transition state of the thermolysis process and the physic-chemical parameters of solvents.

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

Стаття надійшла: 25.08.2018.
Після доопрацювання: 22.09.2018.
Прийнята до друку: 28.09.2018.