

УДК 541.123:661.491:546732:546.215+311.16

*Олександр ПОКУЦА, Роман МАКІТРА, Ірина БАЛАШОВА,  
Дарія МАКСИМ, Андрій ЗАБОРОВСЬКИЙ*

## **УЗАГАЛЬНЕНА ОЦІНКА ВПЛИВУ РОЗЧИННИКІВ НА КІНЕТИКУ ГОМОЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ НА ОСНОВІ ПРИНЦИПУ ЛІНІЙНОСТІ ВІЛЬНИХ ЕНЕРГІЙ**

*Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна  
e-mail: [hop\\_vfn@ukr.net](mailto:hop_vfn@ukr.net)*

*З використанням принципу лінійності вільних енергій проведено узагальнення впливу основних параметрів розчинника на перебіг гомолітичних реакцій. З'ясовано, що за допомогою шестипараметрових рівнянь можна адекватно описати елементарні стадії процесу окислення органічних субстратів і розпаду пероксидів у розчинниках різної природи.*

*Ключові слова: кінетика, окислення, розпад, розчинники, кореляція.*

Залежність швидкості хімічних реакцій від природи розчинника вивчають вже понад 150 років [1]. Донедавна вважалось, що швидкість визначається лише яким-небудь одним чинником, який характеризує фізико-хімічні властивості розчинника. Таким чинником вважали полярність розчинника. Згодом з'ясувалось, що залежність  $\lg k$  ( $k$  – константа швидкості) від полярності в більшості випадків не є лінійною. Однак термін полярність розчинника вживався донедавна і лише Х. Райхардт замінив його на адекватніше поняття сольватаційної здатності розчинника [1].

В минулому столітті було запропоновано шкали для кількісної оцінки цієї здатності, переважно беручи за основу швидкість якогось хімічного процесу в ряді розчинників. Наприклад, константу швидкості кватернізації амінів [3], чи так званий параметр  $\omega$  (омега) Берсона – співвідношення ендо- до екзоформ продукту циклоприсоединення циклопентадієну до метилакрилату [2], або теплоту змішування розчинників із  $\text{SbCl}_5$  (донорні числа DN по Гутману) та ін. [3].

Однак всі ці характеристики розчинників виявились придатними тільки для обмежених груп подібних хімічних реакцій. Лише в кінці 60-х років минулого століття в працях Ульріха Маєра [4], а також І. Коппеля і В. Пальма [5] та М. Камлета і Р. Тафта [6] було запропоновано визначати сольватаційну здатність розчинника через суму різних сольватаційних процесів, передусім неспецифічної і специфічної сольватації вихідних реагентів та проміжного стану. Запропонована В. Пальмом

формула (1) виявилась придатною для узагальнення результатів дуже багатьох серій кінетичних, спектральних і рівноважних процесів. Перші два члени формули (поляризованість і полярність розчинників) характеризують здатність розчинника до неспецифічної сольватації, а основність  $B$  і електрофільність  $E_T$  характеризують їхню здатність до кислотно-основної взаємодії, тобто специфічної сольватації. Н. Камлет, Р. Тафт та М. Абрагам розвинули подібний підхід, але з іншими шкалами характеристик розчинників.

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2-1}{n^2+2} + a_2 \frac{e-1}{2e+1} + a_3 B + a_4 E_T \quad (1)$$

Для гетеролітичних реакцій згаданий підхід виявився дуже ефективним, проте у випадку гомолітичних реакцій він виявився малопродатним. Його застосування можливе лише тоді, коли проходження гомолітичної реакції придушене Інгібітором, тобто вона переходить у гетеролітичний режим. Як приклад можна навести дані з розкладу трет-бутильного естеру надмурашиної кислоти [7], інгібованому піридином, що опрацьовані в [5]. Зауважимо, що праць з вивчення впливу розчинників на радикальні реакції значно менше, ніж таких самих праць для гетеролітичних реакцій. Це зумовлено тим, що їхня швидкість досить малочутлива до зміни розчинника, а також і складністю та багатостадійністю цих процесів [8]. Коли швидкості гетеролітичних реакцій можуть змінюватися залежно від розчинника в границях 10 порядків, то діапазон змін швидкостей радикальних процесів рідко перевищує 1-2 порядки. Зазначимо про невдачі спроб кореляції впливу розчинника на радикальні реакції з в'язкістю середовища, чи їхньою когезією (самоасоціацією) – певні залежності простежуються лише в рядах близьких по природі розчинників, наприклад, ряду алканів [9].

Очевидно, головною причиною такого незбігання є те, що значна частина цих реакцій відбувається паралельно радикальним (ініційованим) та мономолекулярним (неініційованим) шляхом. Крім того, в ініційованих процесах значну роль відіграє “ефект клітки” (збільшення частоти співударів радикалу з молекулою внаслідок зростання когезії середовища). Очевидно, це треба теж враховувати.

Тому нами було запропоновано доповнити рівняння (1) членами, які враховують когезію середовища, енергія якої пропорційна до параметра розчинності Гільдебранда  $\delta$  та мольний об'єм розчинників  $V_M$

$$\lg k = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(e) + a_3 B + a_4 E + a_5 d^2 + a_6 V_M \quad (2)$$

Типовим прикладом може бути дослідження розпаду пероксиду бензоїлу. Сумарні константи швидкості процесу, одержані з використанням йодометричного аналізу, не зовсім задовільно узагальнюються зазначеним рівнянням. Проте роздільне узагальнення визначених у літературі констант інгібованого та Індукованого процесів приводить до рівнянь, які адекватно описують ці процеси, причому сольватація субстрату може відбуватися різними механізмами в залежно від шляху реакції

$$W = k_{\text{гомол}} [Bz_2O_2] + k_{\text{інд}} [Bz_2O_2]^{3/2}, \quad (3)$$

де  $Bz$  – бензоїл.

Коли в першому випадку швидкість розпаду достатньо точно описується трипараметровим рівнянням, яке враховує неспецифічну сольватацію та вплив основ-

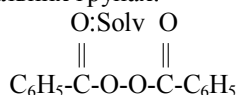
ності розчинника [10], то у випадку ініційованого розпаду визначальним є вплив когезії розчинника [11]. Як видно з цієї праці, вплив індукованого розпаду досить малозначимий і константи бруто-процесу близькі до констант швидкості Інгібованого процесу, однак співвідношення обох процесів змінюється зі зміною початкової концентрації пероксиду бензоїлу.

Таблиця 1

Константи швидкості та енергія активації реакцій розпаду пероксиду бензоїлу при 80°C по [10]

Розчинник	Пероксид бензоїлу			
	$k_{\text{сум}} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$	$E_{\text{сум}}, \text{ кДж / моль}$	$k_{\text{гомол}} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{інд}} \cdot 10^6, \text{ л}^{1/2} / \text{ моль}^{1/2} \cdot \text{с}$
Бензол	34,0	125,6	34,0	0
Дихлоретан	37,0	122,7	35,4	62,5
Циклогексан	41,6	124,8	19,0	610
Діоксан	113,1	108,0	43,7	1700
Етилацетат	71,0	115,5	51,9	450
Оцтова к-та	60,0	111,0	42,2	436
Метанол	62,0	112,6	-	-

В інгібованому процесі нуклеофільна сольватація  $\text{V}_{22}\text{O}_2$  сприяє його розпаду шляхом ослаблення зв'язку О-О внаслідок відтягування електронної густини по карбонільних групах:



$$\lg k_{\text{гомол}} = -5,543 + 3,00 f(n) + 1,13 f(\epsilon) + 0,0018\text{В} - 0,0024\delta^2; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} N &= 6; R = 0,977; \\ s &= 0,051; r = 0,403; r = 0,527; r = 0,807; r = 0,655. \end{aligned}$$

У поляризованому середовищі знижується швидкість ініційованого розпаду внаслідок стабілізації утворених вільних радикалів  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\bullet$  неспецифічною сольватацією ароматичного кільця високополяризованими розчинниками відтягуванням неподіленої електронної пари на кільце.

$$\lg k = 41,62 - 178,8 f(n) - 0,0257 \text{В} - 0,565 \text{Е} + 0,273\delta^2; \quad (5)$$

$$R = 0,991; s = 0,684; r = 0,798; r = 0,419; r = 0,230; r = 0,156.$$

Подібні залежності отримали при узагальненні розпаду інших діацильних пероксидів (пропіонілу, бутирилу, полімерного пероксиду азелаїнової кислоти), а також діалкілпероксидів, наприклад, ді-*трет*-бутилпероксиду. Варто зауважити, що такий самий підхід виявився придатним для опрацювання даних з розкладу найпростішого пероксиду –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Щоправда, внаслідок його гідрофільності та практичної нерозчинності в мало поляричних органічних розчинниках реакцію можна було дослідити лише в обмеженій кількості середовищ (8 точок розчинників).

Автори [12] вивчали розклад  $H_2O_2$  у 8 розчинниках, каталізований кобальтацетилацетонатом до глибини 50 % перетворення  $H_2O_2$  розпад відбувається за першим порядком. Безпосередньо пов'язати швидкість процесу з природою розчинника нам не вдалося. Припущення, що в процесі важливу роль відіграє утворення водневих зв'язків сумнівне, така ж висока швидкість, як у спиртах простежується і в електронно-донорному тетрагідрофурані. Водночас швидкість розпаду у здатній до утворення водневих зв'язків воді на 1,5 порядку нижча. Швидкості цього бруто процесу (табл. 2) можуть бути узагальнені 6-параметровим рівнянням, причому полярність та основність розчинника збільшують швидкість процесу, а усі інші параметри його сповільнюють. Зауважимо, що подібний вплив характеристик розчинників спостерігають і у разі розкладу пероксиду бензоїлу.

$$\lg W = 9.812 - (35.65 \pm 0.22)f(n^2) + (8.25 \pm 0.06)f(\epsilon) + (0.610 \pm 0.065) \cdot 10^{-3}V - (7.81 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}E_T - (0.856 \pm 0.008) \cdot 10^{-3}\delta^2 - (7.48 \pm 0.32) \cdot 10^{-3}V_M \quad (6)$$

$$N = 8; R = 0.999; S = \pm 5.76 \cdot 10^{-3}$$

$$W_\Sigma = W_{\text{мономол}} + W_{\text{індуц}} = k_{\text{ін}} [Bz_2O_2]^{3/2} \quad (7)$$

Як показано вище, загальна швидкість визначається сумарним результатом 2 реакцій – інгібованого та індукованого розпаді. Для визначення їхньої ролі в розпаді  $H_2O_2$  в [13] вивчили швидкість розпаду  $H_2O_2$  в присутності інгібітора – Бензохінону (табл. 3). Виявилось, що швидкість індукованого розпаду, яку визначають з різниці між швидкістю сумарного та швидкістю інгібованого розпаді, суттєво вища, ніж швидкість інгібованого розпаду, причому ця різниця залежить від характеристик розчинника: коли в більшості розчинників, особливо гідроксильних, вони на 0,5-0,7 порядку вищі, то у воді чи діоксані швидкості обох процесів приблизно однакові. Відповідно, змінюється і чутливість швидкості до впливу різних сольватаційних чинників

$$\lg W_{\text{інт}} = 5.048 - (22.76 \pm 2.61) f(n^2) + (4.84 \pm 0.46) f(\epsilon) - (4.18 \pm 0.92) \cdot 10^{-2}E_T - (0.353 \pm 0.082) \cdot 10^{-3}\delta^2 \quad (8)$$

$$R = 0.982; S = +0.078$$

$$\lg W_{\text{індук}} = 10.377 - (38.76 \pm 0.54)f(n^2) + (9.40 \pm 0.14)f(\epsilon) + (0.678 \pm 0.160) \cdot 10^{-3}V - (0.084 \pm 0.003)E_T - (1.049 \pm 0.019) \cdot 10^{-3}\delta^2 - (8.41 \pm 0.80) \cdot 10^{-3}V_M \quad (9)$$

$$R = 0.999; S = \pm 0.014; r = 0.225; 0.517; 0.074; 0.009; 0.074; 0.20$$

(r – парні коефіцієнти кореляції  $\lg W$  з окремими параметрами).

Як бачимо, вплив сольватаційних чинників в обох випадках однаковий за напрямом. Для інгібованого розпаду суттєве сповільнює значення має електрофільна сольватація, а у випадку індукованої складової її вплив значно менший, проте вплив всіх інших чинників приблизно вдвічі більший. Визначальним чинником у прискоренні обох маршрутів є полярність середовища (рис. 1).

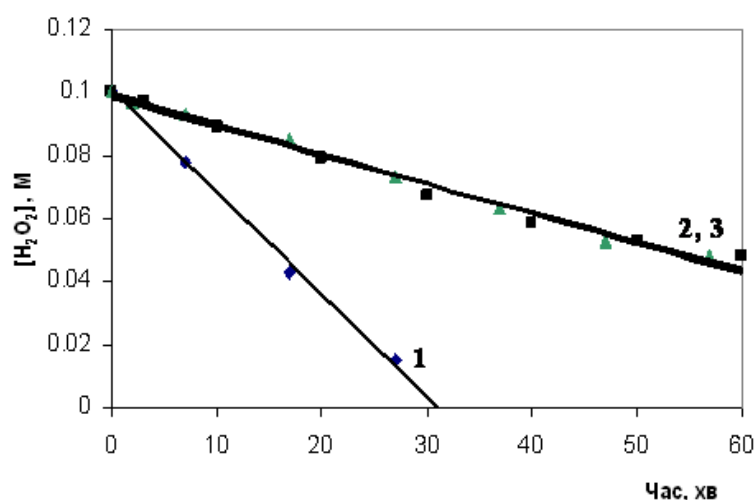


Рис. 1. Кінетика витрат  $H_2O_2$  в і-пропанолі (1), оцтовій кислоті (2) та ацетонітрилі (3) в присутності  $Co(acac)_2$ ,  $35^\circ C$

Таблиця 2

Швидкості витрачання  $H_2O_2$  визначені експериментально та розраховані за рівнянням [12]

Розчинник	$\lg W, M c^{-1}$		$\Delta \lg W, M c^{-1}$
	експеримент	розрахунок	
і-Пропанол	0,7160	0,7363	0,023
t-Буганол	0,7324	0,8038	0,0714
Оцтова к-та	0,1761	0,1483	-0,0278
Вода	-0,3979	-0,4024	-0,0044
1,4- Діоксан	-1,0000	-0,9559	0,0441
Морфолін	-0,5229	-0,5934	-0,0705
Ацетонітрил	-0,0969	-0,0207	0,0762
Тетрагідрофуран	0,7324	0,6231	-0,1092

Малозначимість чинника основності дає підстави висловити припущення, що утворення водневого зв'язку між OH- групами пероксиду та нуклеофільними розчинниками (тетрагідрофуран і діоксан) практично не впливає на швидкість розпаду.

Очевидно, певний вплив на визначення швидкості може мати активація чи дезактивація розчинниками каталізатора – солі кобальту, що важко перевірити. Однак, наведені експерименти свідчать про те, що розпад  $H_2O_2$  відбувається переважно за індукованим маршрутом.

Аналогічний підхід виявився ефективним і при аналізі впливу розчинників на інші радикальні процеси, передусім на розпад моноалкілзаміщених пероксиду водню, тобто алкілгідропероксидів [13]. Швидкість розпаду гідропероксиду тетраліну в 9 розчинниках узагальнюється чотирьохпараметровим рівнянням, в якому всі

сольватаційні члени ( $n^2$ ,  $\epsilon$ ,  $E_T$ ) сповільнюють процес. Враховуючи кислотні властивості гідропероксидів, вони, мабуть, в досліджених електрофільних середовищах стабілізуються. Водночас розпад літєвої солі *трет*-бутилгідропероксиду [14] в електрофільних розчинниках прискорюється.

Таблиця 3

Швидкості мономолекулярного (інгібованого)  $W_{\text{інг}}$  та радикального (індукованого)  $W_{\text{індук}}$  шляхів реакції розпаду  $H_2O_2$  [12]

Розчинник	$\lg W_{\text{інг}}, M c^{-1}$			$\lg W_{\text{індук}}, M c^{-1}$		
	експеримент	розрахунок	$\Delta \lg W$	експеримент	розрахунок	$\Delta \lg W$
i-Пропанол	-0,1549	-0,1779	-0,0230	0,6532	0,6915	0,0383
t-Бутанол	-0,3010	-0,1533	0,1477	0,6902	0,7591	0,0689
Оцтова к-та	-0,5229	-0,5542	-0,03013	0,0792	0,0429	-0,0363
Вода	-0,6990	-0,7036	-0,0046	-0,6990	-0,7048	-0,0058
1,4- Діоксан	-1,3010	-1,2689	0,0321	-1,3010	-1,2481	0,0529
Морфолін	-1,0000	-1,0213	-0,0213	-0,6990	-0,7812	-0,0822
Ацетонітрил	-0,6990	-0,6696	0,0294	-0,2218	-0,1342	0,0876
Тетрагідрофуран	-0,1549	-0,2838	-0,1289	0,6721	0,5487	-0,1234

Шестипараметрове рівняння і його спрощені п'яти-, чотири- та трипараметрові форми придатні також для аналізу розпаду надкислот. Про інгібований піридином розпад *трет*-бутилперформату ми згадували раніше. Явно гомолітичний характер має розпад *трет*-бутилпербензоату [15] (табл. 4). За даними для 15 розчинників розпад цієї сполуки при 110°C і 119°C задовільно описується чотирьох- а навіть трьохпараметровими рівняннями, в яких вирішальну роль відіграє когезія середовища:

а) для 110°C

$$\lg [k \cdot 10^4] = -1,406 - 10,566f(n) + 0,355f(\epsilon) + 0,00548^2 + 0,00218B - 0,0135E_T \quad (10)$$

$N = 11$ ,  $R = 0,966$ ,  $S = 0,055$ .

$r_1 = 0,765$ ,  $r_2 = 0,563$ ,  $r_3 = 0,494$ ,  $r_4 = 0,798$ ,  $r_5 = 0,646$ .

б) для 119,4°C

$$\lg [k \cdot 10] = -1,174 - 10,931f(n) - 0,555f(\epsilon) + 0,00328 + 0,00057B - 0,00393^E \quad (11)$$

$N = 13$ ,  $R = 0,954$ ,  $S = 0,167$ .

$r_1 = 0,843$ ,  $r_2 = 0,342$ ,  $r_3 = 0,354$ ,  $r_4 = 0,523$ ,  $r_5 = 0,653$ .

Таблиця 4

Константи швидкості розпаду трет-бутилпербензоату при 110°C і 119,4°C та параметри розчинників\*[15]

№	Розчинник	Літ. джер.	$\frac{n^2-1}{n^2+1}$	$\frac{\xi-1}{2\xi+1}$	$\delta$	B	E <sub>r</sub>	k·10 <sup>4</sup> (110°)	k·10 <sup>4</sup> (119,4°)	lgk (110°)	lgk (119,4°)
1	Хлорбензол	5	0,3064	0,377	385,9	38	157,0	0,384	1,115	-4,4157	-3,9527
2	n-Бутанол	5	0,2421	0,457	553,9	231	210,2	7,440	18,400	-3,1284	-2,7352
3	Дибутил.ефір	5	0,2421	0,289	250,4	285	139,8	1,800	3,793	-3,7447	-3,4210
4	Оцтова к-та	5	0,2270	0,387	427,1	139	214,4	1,140	9,058	-3,9431	-3,0430
5	Бензол	5	0,2947	0,231	349,8	48	144,4	0,350	1,041	-4,4559	-3,3825
6	Ксилол	5	0,2968	0,256	327,2	68	143,6	0,380*	1,092	-4,4202	-3,9618
7	n-Хлортолуол	5	0,3037	0,386	388,6	41	161,6	0,342	1,010	-4,4660	-3,9957
8	Дифеніл.естер	7	0,3340	0,321	358,8	123	147,8	0,228	0,900	-4,6421	-4,0458
9	Бутилацетат	5	0,2393	0,364	302,3	158	155,8	1,056	2,676	-3,9763	-3,5725
10	Кумол	11	0,2898	0,239	319,1	56	141,6	0,396	-	-4,4023	-
11	Ундекан	11	0,2536	0,203	250,0	0	129,4	0,425	4,170	-4,3716	-3,3799
12	Бромбензол	5	0,3232	0,373	422,4	40	157,0	-	1,325	-	-3,8778
13	Етилбензол	5	0,2921	0,242	325,7	58	142,3	-	1,065	-	-3,9727
14	m-Бутилбензол	5	0,2905	0,239	289,0	60	141,1	-	1,032	-	-3,9863
15	Метилбензоат	5	0,3025	0,394	408,8	160	164,2	-	0,784	-	-4,1073

\*Параметри розчинників  $\delta^2$  та E<sub>r</sub> в кДж/ моль згідно з [11]

Отож, підтверджується висновок про визначальний вплив полярності середовища на швидкість розпаду *трет*-бутилпербензоату, однак досить низьке значення парного коефіцієнта кореляції по цьому параметру  $R=0,746$  свідчить про значний вплив на швидкість процесу й інших чинників. При розгляді рівняння для  $110^{\circ}\text{C}$  почергова перевірка їхніх значень дає підстави вилучити чинник полярності:

$$\lg k = f(n, \delta^2, B, E_T), R=0,996.$$

З задовільною точністю процес можна описати чотири- або навіть три- параметровими рівняннями, які не враховують полярності та електрофільності:

$$\lg [k \cdot 10^4] = -1,484 - 10,375f(n) + 0,00548 \delta^2 + 0,00227B - 0,012E_T \quad (12)$$

$$R = 0,996, S = 0,054.$$

$$\lg [k \cdot 10^4] = -3,370 - 6,350f(n) + 0,00197 \delta^2 + 0,00220 B \quad (13)$$

$$R = 0,961, S = 0,146.$$

Водночас виключення інших сольватаційних чинників знижує значення суттєвіше:  $f(n)$  до 0,87 і  $\delta^2$  або  $B$  до 0,92. Для температури  $119,4^{\circ}\text{C}$  загальні залежності аналогічні: полярність середовища не впливає на значення  $\lg k$ , при її виключенні  $R$  зменшується з 0,954 до 0,953.

Незначний вплив електрофільної сольватації, виключення якої призводить до трипараметрового рівняння з  $R = 0,948$

$$\lg [k \cdot 10^4] = -1,057 - 11,216f(n) + 0,00345\delta^2 + 0,00044B - 0,004812E_T \quad (14)$$

$$R=0,953, S=0,158.$$

$$\lg [k \cdot 10^4] = -1,795 - 9,655f(n) + 0,00217 \delta^2 + 0,00041 \quad (15)$$

$$R=0,948, S=0,166.$$

Також мале значення і впливу параметра основності

$$\lg [k \cdot 10^4] = -1,620 - 10,224f(n) + 0,00224 \delta^2, \quad (16)$$

$$S=0,146.$$

Вплив середовища на інші радикальні реакції також можна пояснити подібно. Відомим ініціатором радикального полімеризаційного процесу та оксидативних процесів є азобісізобутиронітрил (АІВН). Швидкість його розпаду прискорюється внаслідок специфічної сольватації і сповільнюється у розчинниках з високою полярністю. Очевидно, сольватація нітрильних груп послаблює зв'язок  $C-N$  і, відповідно, полегшує розпад [16].

У багатьох дослідженнях також показано, що вплив розчинників має суттєве значення в реакціях окиснення. Це притаманне як активним органічним окислюва-



чам, наприклад, надощтовій кислоті, так і окиснення молекулярним киснем. Цікаво, у другому випадку на швидкість хімічного процесу накладається суто фізичний процес – розчинність кисню, яка теж залежить від характеристик розчинника.

Окиснення циклогексену прискорюється зі збільшенням полярності та когезії розчинників, тому що енергія когезії внаслідок ефекту “клітки” сприяє ефективнішій передачі ланцюга. Одночас електрофільна сольватація, наприклад, циклогексену по його  $\pi$ -зв’язку, знижує здатність молекули взаємодіяти з вільними радикалами. Подібні результати одержано при аналізі впливу розчинників на окисацію 4-метилциклогексену та  $\alpha$ -метилстиролу.

В [17] визначено співвідношення  $k_2/k_6$  в реакції окисації стиролу в присутності АІБН. У цьому випадку нуклеофільна сольватація (В) і когезія ( $\delta^2$ ) – прискорюють процес. Водночас, здатність розчинників до електрофільної (Е<sub>Т</sub>) сольватації сповільнюють процес.

Однак сольватаційні ефекти інгібованого і неінгібованого процесів суттєво відрізняються, так як це спостерігали для розпаду пероксиду бензоїлу. Подібні узагальнення було одержано під час аналізу багатьох праць з окисації насичених вуглеводнів, наприклад, тетраліну, та альдегідів, наприклад, масляного чи акролеїну [18].

Варто зауважити, що придатність багатопараметрових рівнянь для аналізу впливу розчинників доведена не лише на саму швидкість реакції, й на співвідношення виходів різних сполук, які у цьому разі можуть утворюватися, наприклад, галогенування.

### ВИСНОВКИ

1. Вплив розчинників на кінетику радикальних процесів може бути узагальнений за допомогою багатопараметрових рівнянь лінійності вільних енергій, які враховують різні сольватаційні чинники.
2. В зв’язку з тим, що радикальні процеси звичайно відбуваються одночасно різними механізмами, для одержання адекватних узагальнень треба окремо розглядати кінетику індукованих і гомолітичних неіндукованих реакцій.
3. У кінетиці радикальних процесів важливу роль відіграє самоасоціація розчинника, яку можна характеризувати через параметр розчинності Гільдебранда.

### ЛІТЕРАТУРА

1. *Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*// 3-Ed. Wiley VCH, Weinheim 2003.
2. *Berson J., Hamlet Z. and Mueller A. The Correlation of Solvent Effects on the Stereoselectivities of Diels - Alder Reactions by Means of Linear Free Energy Relationships. A New Empirical Measure of Solvent Polarity* // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – Vol. 84. – P. 297- 304.
3. *Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах.* – М.: Мир, 1971.
4. *Mayer U. Eine semiempirische Gleichung zur Beschreibung des Lösungsmittleinflusses auf Statik und Kinetik chemischer Reaktionen.* //Monatsh. Chemie. – 1978. Rd. 109. – № 2. – P.421- 435., № 4. P.775-790.

5. *Koppel I.A., Palm V.A.* The Influence of the Solvent on Organic Reactivity // In: Advances in Linear Free Energy Relationships.- Chapter 5. – Plenum Press. London – NewYork. – 1972. – P.203 -280.
6. *Kamlet M.J., Abboud J.L.L., Taft R.W.* An Examination of Linear Solvation Energy Relationships. In: Progress in Phys. Org. Chemistry. – 1981. – Vol.13. – P.485 - 630.
7. *Pincock R.E.* Effects of nonpolar Solvents on an. Ionic reaction. The ionic decomposition of tert. - Butylperoxy formate // J. Amr. – Chem. Soc. – 1969. – Vol.86. – P.1820-1826.
8. *Макитра Р.Г., Пыриг Я.Н., Гаврыливі Е.М.* Влияние растворителей на кинетику гомолитических реакций. Термолиз эфиров перкислот // Реакционная способность органических соединений. – 1987. – Т.24, № 1. – С. 5-15.
9. *Pryor W.A., Smith K.* The viscosity dependence of bond homolysis // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 92, № 18. – P. 5403-5412.
10. *Molnar S.* Kinetik of Decomposition of Peroxides containiny Furane cycle // Period Polytechn. Chem. Eng. – 1973. – Vol. 17, № 3. – P. 257- 269.
11. *Макитра Р.Г., Пыриг Я.Н., Гаврыливі Е.М.* Влияние свойств растворителей на скорость разложения пероксида бензоила // Депон. ВИНТИ. – М. 1988., № 8418. – В88.
12. *Покуца А.П., Макитра Р.Г., Максим Д.С., Пальчикова Е.* Количественный учет влияния среды на каталитический распад H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в гидрофильных растворителях // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, Вып. 7. – С. 1069-1073.
13. *Иванов С.К., Катеева Й.* Распад гидроперекисей в присутствии азотсодержащих содинений // Кинетика и катализ. – 1983. – Т. 24. – С.277-282.
14. *Щекунова В.М., Соколов Н., Александров Ю.* Эффект специфической сольватации при разложении трет-бутилпероксида лития в ароматических растворителях // Журн. общей химии. – 1984. – № 54. – С.1163-1167.
15. *Makitra R.G., Midyana G.G., Vazylyak L.I., Zaikov G.E.* Analysis of Solvents Properties Influence on Kinetics of Some homolytic reactions // Polymer Research Journal. – 2008. – Vol. 2, № 1. – P. 59-75.
16. *Макитра Р.Г., Полюжин И.П., Головата И.П.* Влияние сольватации на скорость распада азобисизобутиронитрила // Журн. общей химии. – 2005. – Т. 75, № 2. – С.196-200.
17. *Niki E., Kamiya Y.* Solvent Effects in the Oxidation of Hydrocarbons. 11. Oxidations of Tetralin in Various Solvents // Bull. Chem. Soc. Japan. – Vol. 42, № 11. – P.3224-1969.
18. *Howard I., Ingold K.U.* Solvent effects on hydrocarbon autoxidations // Canad. J. Chem. – 1964. – Vol. 43, № 11. – P.1044-1056.

#### SUMMARY

**Alexander POKUTSA, Roman MAKITRA, Iryna BALASHOVA, Dariya MAKSYM, Andriy ZABOROVSKIY**

#### THE GENERALIZED EVALUATION OF THE SOLVENTS INFLUENCE ON THE KINETICS OF HOMOLYTIC REACTIONS BASED ON THE LINEAR FREE ENERGY PRINCIPLE

*Department of Physical Chemistry  
Institute of Physical Organic Chemistry and Chemistry of Coal, NAS of Ukraine,  
Naukova Str. 3a, 79060 Lviv, Ukraine  
e-mail: apokutsa@ukr.net; Fax: +380322635174*

The results brought in literature and acquired by the authors have been treated by means of a linear free-energy six-parameters equation in order to ascertain a generalized evaluation of different solvents influence on the kinetics of catalytic and non-catalytic homolytic reactions of substrates oxidation and peroxides decomposition.

A critical comparison of the existing approaches to establish of correlation among the cooperative parameters of solvent - refraction index  $n$ , dielectric permittivity  $\epsilon$ , basicity  $B$  and electrophilicity  $E$  and the rate of homolytic reaction developed that the Koppel-Palm four-parameters equation should be complemented with two more members – the Hildebrandt parameter  $\delta$  and molar volume of solvent  $V_m$

$$\lg k = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + a_3 B + a_4 E + a_5 d^2 + a_6 V_m$$

Such conclusion has been made based on the experimental data acquired during of the thermal decomposition of numerous peroxides studying (e.g. benzoyl peroxides). The medium polarization decreases the rate of initiated peroxide decomposition because of stabilization of the free radicals formed. Such effect is caused by the non-specific solvation of the aromatic rings with high-polar solvents as well as withdrawing of the unshared electron pairs towards the ring. In respect to the catalytic decomposition of hydroperoxides (e.g. hydrogen peroxide) studied by the method of inhibition has been revealed, that the decay of  $H_2O_2$  in hydrophilic medium is occurred by the induced way predominantly. For the inhibited cleavage of  $H_2O_2$  the noticeable deceleration is explicated by electrophilic solvation. Whereas for the induced moiety the last effect is much more lower although the influence of all others factors is about two times higher. Solvents have the noticeable influence also at the oxidation process. This effect is inherent for both oxidants - with bound oxygen (e.g. peracetic acid) and for molecular oxygen as well.

Because of the negligibility of the basicity member in six-parameters equation the ability of solvents to create of OH-bonds can not be assigned as it key characteristic determines the process rate.

The obtained data point out on the decisive role of solvent polarity and polarizability in the rate of reviewed processes.

Key words: kinetics, oxidation, cleavage, solvents, correlation.

## РЕЗЮМЕ

Александр ПОКУЦА, Роман МАКИТРА, Ирина БАЛАШОВА,  
Дария МАКСИМ, Андрей ЗАБОРОВСКИЙ

### ОБОБЩЕННАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

*Отделение физико-химии горючих ископаемых  
Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненка НАН Украины,  
ул. Научная, 3а, 79060 г. Львов, Украина  
e-mail: apokutsa@ukr.net; Fax: +380322635174*

Посредством шестипараметрового уравнения линейности свободных энергий обобщены литературные данные и результаты, полученные авторами, касающиеся оценки влияния различных растворителей на кинетику каталитических и некаталитических гомолитических реакций окисления и распада пероксидов. Используя метод ингибиторов было установлено, что распад  $H_2O_2$  в гидрофильной среде происходит преимущественно по индуцированному пути. Полученные данные указывают, что полярность и поляризуемость растворителя имеют решающее влияние на скорость рассматриваемых процессов.

*Ключевые слова:* кинетика, окисление, распад, растворители, корреляция.

Стаття надійшла 09.11.2009.  
Після доопрацювання 04.01.2010.  
Прийнята до друку 12.02.2010.