

УДК 547.292-39.542924

КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД ПЕРОКСИДЕКАНОВОЇ КИСЛОТИ У РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

В. Дутка^{1*}, Г. Мідяна², Ю. Дутка²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
буль. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

² Відділення фізико-хімії горючих копалин
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка
Національної академії наук України,
буль. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна,
e-mail: vdutka@ukr.net

Досліджено розклад пероксидеканової кислоти в різних органічних розчинниках за наявності іонів металів різної природи. Визначено сумарні константи швидкості каталітичного розкладу та енергії активації досліджуваного процесу. Найвищою каталітичною активністю володіють іони мангану та кобальту, активність інших іонів – менша. Запропоновано характеризувати каталітичну активність іонів металу змінного ступеня окиснення відношенням ефективної константи швидкості розкладу (k_{ef}) до концентрації каталізатора (C_k). Органічні розчинники, які використовували як середовище для проведення реакції, впливають на швидкість каталітичного розкладу. Через різну сольватацію іона каталізатора та молекул пероксикислоти змінюється реакційна здатність.

Ключові слова: пероксикислоти, каталітичний розклад, енергія активації, вплив розчинників.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.349>

1. Вступ

Органічні пероксикислоти (ПК) є ефективними окиснючими, епоксидуючими та дезінфікуючими агентами [1–4]. У працях М. Блажівського пероксикислоти застосовують у аналітичних цілях для кількісного визначення біологічно активних речовин [5]. Важливою перевагою ПК перед іншими окиснювачами є їхня м'яка окиснювальна дія, що здебільшого дає можливість проводити реакції контрольовано. Після завершення процесу реакційну суміш легко розділити. Широкому застосуванню ПК у багатьох процесах заважає їхня низька стабільність, оскільки як у чистому вигляді, так і у розчинах ПК здатні інтенсивно розкладатися навіть за кімнатних температур [6–8]. У багатьох промислових процесах застосовують пероксиоцтову кислоту, яка за високих концентрацій здатна розкладатися з вибухом. Для контрольованого проведення процесу часто застосовують пероксикапрінову кислоту, яка є менш небезпечною. Дуже часто

розклад ПК перебігає за декількома механізмами одночасно, що суттєво ускладнює аналіз процесів розкладу та пошук шляхів стабілізації розчинів пероксикислот.

За підвищених температур простежується термоліз ПК, який перебігає за гомолітичним радикальним механізмом, причому в сумарний процес суттєвий вклад можуть вносити реакції індукованого радикального розкладу [9]. Реакції каталітичного розкладу ПК здебільшого викликають іони металів змінного ступеня окиснення, які потрапляють у реакційні середовища через корозію технологічного обладнання. У розчинниках, які містять функціональні групи, які здатні окиснюватись, можлива реакція з ПК [10, 11]. Згідно з новими результатами [12, 13], каталітичний розклад пероксидів можна простежувати за наявності вуглецевих нанотрубок.

Мета нашої праці – дослідити каталітичний розклад ПК у різних органічних розчинниках за наявності іонів металів змінного ступеня окиснення. Результати такого дослідження можуть бути корисними для пошуку методів стабілізації розчинів ПК.

2. Матеріали та методика експерименту

У досліджах з вивчення каталітичного розкладу ПК використовувала пероксидеканову кислоти (ПДК). Пероксикислоту одержували згідно з методикою [14] з відповідної карбонової кислоти та пероксиду водню в середовищі концентрованої сульфатної кислоти. Після очищення ПДК, згідно з даними йодометричного аналізу, чистота препаратів становила не менше 99,5 %. Основною домішкою в зразках пероксикислоти була відповідна карбонова кислота. Розчинники, які застосовували в дослідженні, очищали згідно з методиками [15, 16]. Для визначення швидкості розкладу розчин пероксикислоти певної концентрації поміщали у скляний реактор, який занурювали в термостат з визначеною температурою. Досліди проводили в інтервалі температур 303–323 K в атмосфері аргону. У реактор мікрошприцом вводили розчин каталізатора в оцтовій кислоті і відзначали початок реакції. Через певні проміжки часу з реактора відбирали проби, аналізуючи їх на вміст непрореагованої ПК йодометрично [10]. Похибка у визначенні констант швидкості розкладу не перевищувала 4,0 % відн. Як каталізатори розкладу пероксикислот використовували ацетати $Mn(CH_3COO)_2$, $Co((CH_3COO)_2$, $Ni((CH_3COO)_2$, та бензоат $Se(C_6H_5COO)_3$ і нітрат $Fe(NO_3)_3$. Усі солі мали кваліфікацію ХЧ. Для отримання розчину каталізатора розраховану кількість солі каталізатора розчиняли у льодяній оцтовій кислоті.

3. Результати досліджень та їх обговорення

У всіх досліджуваних розчинниках процес добре описується кінетичним рівнянням швидкості реакції першого порядку, на рис. 1, 2 наведено кінетичні криві розкладу ПДК за наявності ацетату кобальту та бензоату церію за різних температур у діоксані та оцтовій кислоті. За тангенсом кута нахилу обчислено константи швидкості реакції (k_{ef}) каталітичного розкладу ПДК. Досліди з вивчення швидкості каталітичного розкладу в різних розчинниках за наявності $Mn(CH_3COO)_2$ проведено за різних температур. Числові значення k_{ef} , розраховані для процесу каталітичного розкладу ПДК за наявності манган ацетату, який проводили в різних органічних розчинниках, подано в табл. 1. Наведені результати свідчать про значний вплив розчинника на швидкість досліджуваного процесу.

За температурними залежностями k_{ef} визначено енергії активації реакції каталітичного розкладу ПДК за наявності $4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л манган ацетату, які лежать у межах 54–128 кДж/моль (табл.1) і близькі до відповідних параметрів, які наводять у літературі для таких реакцій. Числові значення E_a для процесу каталітичного розкладу ПДК у пропанолі-2, нижче, ніж для інших розчинників, що свідчить про можливу реакцію розчинника з пероксикислотою.

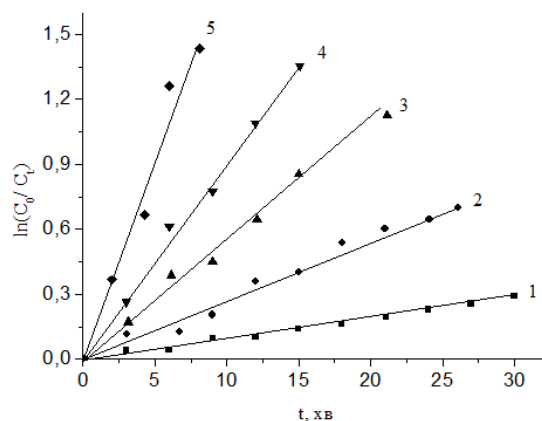


Рис. 1. Кінетичні криві реакції каталітичного розкладу ПДК у присутності манган ацетату ($C_k = 4,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Розчинник – діоксан ($C_{ПДК} = 0,05$ моль/л).

Температура, К: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323

Fig. 1. Kinetics of PDA (0.05 mol/l) decomposition in dioxane in presence manganese acetate ($4,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Temperature, K: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323

Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри реакції каталітичного розкладу ПДК у присутності каталізатора манган ацетату у різних органічних розчинниках

Table 1

Kinetic and activation parameters of catalytic PDA decomposition in the presence of manganese acetate in various solvents

Розчинник	$k_{ef} \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$, $\Delta k = 0,04k$					E_a , кДж/моль
	303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
Ацетон	25,2	43,0	74,6	151	417	101
Оцтова к-та	–	44,7	82,4	149	260	94
Діоксан	15,9	46,1	89,1	149	309	116
Пропанол-2	66,7	107	136	179	245	54
Тетрахлорметан	15,9	29,6	51,4	92,8	160	96
Етилацетат	11,0	22,6	47,5	106	–	115
Толуол	12,7	28,8	59,4	138	–	128
Гексан	15,3	28,0	49,4	116	–	100

Похибка у визначенні E_a становить $\pm 4,0$ кДж/моль.

Концентрація каталізатора церій бензоату, яка викликає розклад ПДК, вища за концентрацію манган ацетату у 100 разів (рис. 2).

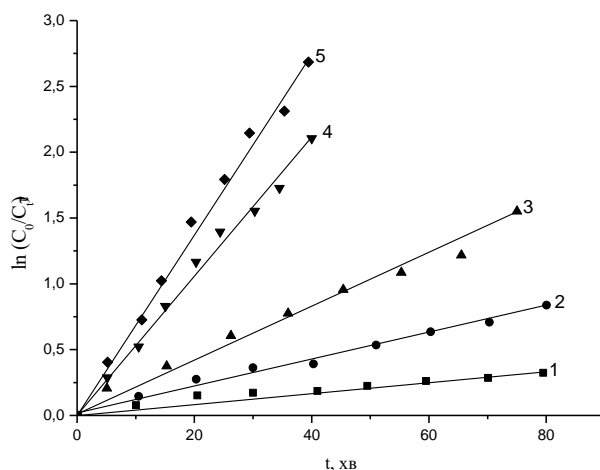


Рис. 2. Кінетичні криві каталітичного розкладу ПДК (0,05 моль/л) в оцтовій кислоті.

Каталізатор $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ ($C_{\text{кат}}=3,33 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Температура, К: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323

Fig. 2. Kinetics of PDA (0.05 mol/l) decomposition in acetic acids in presence cerium benzoate ($3.33 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Temperature, K: 1 – 303; 2 – 308; 3 – 313; 4 – 318; 5 – 323

На основі отриманих результатів можна стверджувати, що природа реакційного середовища впливає як на молекули перокси кислоти, так і на реакційну здатність каталізатора. Розчинники, здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки з ПДК, змінюватимуть реакційну здатність пероксидного зв'язку. Крім того, через неоднакову сольватацію змінюватиметься каталітична активність іона металу та реакційна здатність ПДК. Реакційну здатність каталізатора в різних середовищах можна охарактеризувати відношенням ефективної константи швидкості каталітичного розкладу до концентрації каталізатора – k/C_K . Зазначені величини для розчину ацетону наведено у табл. 2. Як і варто очікувати, величини k/C_K суттєво змінюються для різних досліджуваних каталізаторів. Так, для іонів мангану величина k/C_K найбільша, тоді як для іонів церію та кобальту цей параметр дорівнює 0,136 та 0,159, відповідно.

Таблиця 2

Параметри реакції каталітичного розкладу за наявності досліджуваних каталізаторів

Table 2

Parameterizes of catalytic decomposition of PDA in the presence of various catalizators

Каталізатор	C_k , моль/л	$k \cdot 10^5$, c^{-1}	k/C_k	E_a , кДж/моль	ϕ^0 , В
$Mn(CH_3COO)_2$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	74,6	17,76	101,0	1,84
$Ni((CH_3COO)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	17,0	0,034	87,6	1,75
$Co((CH_3COO)_2$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	31,8	0,159	121,0	1,808
$Ce(C_6H_5COO)_3$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	46,3	0,136	61,6	1,61
$Fe(NO_3)_3$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	16,3	0,032	62,0	0,771

Енергія активації, визначена з похибкою $\pm 4,0$ кДж/моль.

Каталітична активність іонів нікелю та заліза невелика. Як відомо [17], реакція каталітичного розкладу ПК за наявності іонів металу змінного ступеня окиснення охоплює дві стадії: на першій стадії швидко формується проміжна сполука каталізатор – ПК, яка, розкладаючись на другому етапі, дає продукти реакції. Як на першу, так і на другу стадію органічний розчинник впливає. Під час каталітичного розкладу іони металу-каталізатора змінюють свій ступінь окиснення. Спроба охарактеризувати каталітичну активність за пониженням величини енергії активації не привела до успіху, оскільки E_a для досліджуваних каталізаторів різна та змінюється в широких межах (табл. 2). Каталітичну активність можна охарактеризувати за допомогою стандартних електродних потенціалів (ϕ^0) для одноелектронного переносу. Каталітична активність іонів мангану та кобальту за цим показником найвища, тоді як інші іони металів мають нижчу активність.

4. Висновки

Каталітична активність іонів-металів змінного ступеня окиснення в реакції каталітичного розкладу ПДК залежить від розчинника, у якому проходить процес. Каталітична активність іонів мангану та кобальту найвища, а іони церію, нікелю, заліза мають нижчу активність. На реакційну здатність пероксикислоти та іонів металів змінного ступеня окиснення впливає органічний розчинник.

5. Подяка

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

1. *Pikh Z., Nebesnyi R., Ivasiv V., Pikh A., Vynnytska S.* Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid // *Chem. Chem. Technol.* 2016. Vol. 10, No. 4. P. 401–411. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.401>
2. *Kitis M.* Desinfection of wastewater with peracetic acid: a review // *Environ. Int.* 2004. Vol. 30. P. 47–55. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8)
3. *Valentino C., Salzano E., Mascho G.* Thermal behaviour of peracetic acid for the epoxidation of vegetable oils in the presence of catalyst // *Process Saf. Environ. Prot.* 2018. Vol. 116. P. 718–726. DOI: [10.1016/j.psep.2018.03.030](https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.030)
4. *Cleriti G., Zingeretti D., Baciocchi R.* Kinetics of peracetic acid formation and decomposition in Sol-Surry systems // *Sep. Sci. Technol.* 2010. Vol. 45, No. 11. P. 1610–1616. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487716>
5. *Blazheyvskiy M.* Application of derivatization by means of peroxy acid oxidation and perhydrolysis reaction in pharmaceutical analysis. Lviv, 2017. P. 104.
6. *Kim J., Huang C.* Reactivity of peracetic acid with organic compounds. *Critical Review // ACS EST Water* 2021. Vol. 1, No. 1, P. 15–33. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00029>
7. *Liu S., Zhang X., Asselin E., Li Z.* A new process for peracetic production from acetic acid and hydrogen peroxide bases on kinetic modeling and distillation simulation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. Vol. 61, No. 1. P. 339–348. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c04211>
8. *Levenuer S., Murzin D., Salmj T et al.* Synthesis of peroxypropionic acid from propionic acid and hydrogen peroxide over heterogeneous catalysis // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 147. P. 323–329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.045>
9. *Dutka V., Midyana G., Palchikova E., Dutka Yu.* Solvent effect on the rate of thermal decomposition of aliphatic peroxy acids // *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem Sci.* 2018. Vol. 53. P. 145–154.
10. *Dutka V.S., Matsyuk N.V., Dutka Yu. V.* Influence of a Reaction Medium on the Oxidation of Aromatic Nitrogen-Containing Compounds by Peroxyacids // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2011, Vol. 85, No. 1. P. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>
11. *Dutka V., Midyana G., Dutka Yu., Palchikova E.,* Oxidation of the acridine by peroxy acids in various organic solvents // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2021. Iss. 62. P. 330–339. DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.330>
12. *Voitko R. V., Bakalinska O. M., Kartel M. T.* Catalytic decomposition of organic peroxides in non aqutos media under metal-free nanoporous and nanosized carbocatalesis // *Him. Fiz. Technol Poverchni.* 2018. Vol. 9, No. 3. P. 283–300. DOI: [10.15407/hftp09.03.289](https://doi.org/10.15407/hftp09.03.289)
13. *Voitko R. V., Demianenko E. M., Kuts V. S., Bakalinska O. M., Grebeniuk A. G., Kartel M. T.* Catalytic decomposition of organic/inorganic peroxides via 1-3 D carbon matrices: empirical and quantum chemical study // *React. Kinet Mech. Catal.* 2020. Vol. 131. P. 583–597. DOI: [10.1007/s11144-020-01891-9](https://doi.org/10.1007/s11144-020-01891-9)
14. *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, No. 15. P. 4037–4041. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01620a023>

15. Weinberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A. and Toops E. E. Jr. Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications. New York: Interscience, 1955.
16. Gordon F. J. and Ford R. F. The chemist's Companion, A Handbook of Practical Data / Techniques and References. New York: Wiley, 1972.
17. Dutka V. S., Zagorskaya V. V., Dutka Yu. V. Catalytic Decomposition of Aliphatic Peroxy Acids // Kinet. Catal. 2010. Vol. 51, No. 3. P. 364–369.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S002315841003067>

CATALYTIC DECOMPOSITION OF PEROXYDECANOIC ACID IN VARIOUS ORGANIC SOLVENTS

V. Dutka¹, G. Midyana², Yu. Dutka²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry
named after L. M. Lytvynenko of the NAS of Ukraine
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine
e.mail: vdutka@ukr.net*

The catalytic decomposition of peroxy decanoic acids in various organic solvents in presence of manganese, cobalt, nickel acetates, cerium benzoate and ferrum nitrate is studied. The reaction medium has an effect both on the apparent rate constants and the activation energy of reactions. The activation energies (E_a) for the catalytic decomposition reaction in the presence of manganese acetate are in the range of 54–128 kJ/mol. Numerical values of E_a for other catalysts vary between 121 and 61.6 kJ/mol. In the presence of manganese acetate, the rate of catalytic decomposition of peroxydecanoic acid in the presence of manganese acetate runs at the lowest rate in ethyl acetate, while in propanol-2 the rate constant is 5 times higher. Solvents capable of forming intermolecular hydrogen bonds change the reactivity of peroxy acids. The reactivity of the catalyst metal will vary due to different solvation in the solvents. Catalytic activity can be characterized by the ratio of the effective rate constant of catalytic decomposition to the catalyst concentration (k_{ef}/C_k). The mechanism of catalytic decomposition runs to the formation of an intermediate compound of metal ion – peroxy acid. This stage can be described by the equilibrium constant. In the second stage, the intermediate compound decomposes into reaction products. The course of both stages is affected by the solvent.

Keywords: peroxy acids, energy activation, catalytic decomposition, solvent effect

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022

Прийнята до друку 17.05.2023