

УДК 547.292 – 35.542.924

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.261>

Володимир ДУТКА¹, Галина МІДЯНА², Юрій ДУТКА²

СТАБІЛІЗАЦІЯ РОЗЧИНІВ АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКІСЛОТ

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vducka@ukr.net

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та
углеміжі ім. Л.М. Литвиненка Національної академії наук України,
бул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

Досліджено вплив малих кількостей органічних сполук на стабілізацію розчинів аліфатичних пероксикислот. Стабілізуюча дія комплексоутворювачів залежить від іона металу каталізатора та реакційного середовища. У середовищах, які містять воду, найефективнішим є трилон-Б. Каталітичний розклад пероксидеканової кислоти у ацетоні перебігає з найменшою швидкістю. Знайдено енергії активації реакції каталітичного розкладу. Каталітичний розклад пероксидеканової кислоти (ПДК) у толуені перебігає з великою швидкістю, тому цей розчинник недоцільно використовувати. Вивчено вплив різних комплексантів для стабілізації ацетонових розчинів пероксикислот. Підтверджено, що найкращими стабілізаторами є 8-оксихінолін, а-піколінова кислота та трилон-Б.

Ключові слова: пероксикислоти, стабілізація, константи розкладу, енергії активації, каталітичний розклад, трилон-Б, 8-оксихінолін, а-піколінова кислота.

Вступ

Пероксикислоти (ПК) є найменш стабільними органічними пероксидами. І в чистому вигляді, і у розчинах ПК здатні розкладатися інколи по кількох механізмах одночасно. За порівнянню з високими температурами можлива реакція гомолізу О–О групи [1, 2]. При довгому зберіганні ПК втрачають активний кисень [3]. У водних розчинах спостерігається гідроліз ПК, під час якого утворюється пероксид водню та відповідна карбонова кислота [4]. Найбільший вклад у нестабільність ПК вносять іони металів змінного ступеня окиснення [5, 6]. Через каталітичний розклад виникає проблема стабілізації ПК. Ми розглянули методи стабілізації пероксикислот у розчині.

Методична частина

Пероксиоцтову кислоту (ПОК) синтезували [7] шляхом газо-рідинного окиснення оцтового альдегіду киснем. Під час процесу отримували концентровані

зразки ПОК. Отриману пероксикислоту поглинали ацетоном або етилацетатом. Зразки концентрованих розчинів ПОК містили оцтову кислоту, воду та, можливо, непрореагований оцтовий альдегід, який з часом давав оцтову кислоту. Концентрацію ПОК визначали йодометрично [8]. Оцтову кислоту визначали титруванням розчином гідроксиду калію. Зразки ПОК зберігали у скляних реакторах протягом 60 діб за кімнатної температури, визначаючи через певні проміжки часу кількість ПОК, яка залишилася. Пероксидеканову кислоту (ПДК) синтезували у середовищі сірчаної кислоти з пероксиду водню (60 %) за методикою [1]. Кінетику каталітичного розкладу пероксикислоти вивчали у скляному реакторі. До термостатованого розчину ПДК швидко, мікрошприцом додавали розчин солі каталізатора в оцтовій кислоті, відмічаючи початок реакції. Під час додавання солі металу-каталізатора реакційну суміш потрібно інтенсивно перемішувати, щоб запобігти локальному концентруванню каталізатора у частині реактора, оскільки це може привести до неконтрольованого розкладу. Через певні проміжки часу з реактора відбирали проби і аналізували їх йодометричним методом на вміст ПДК, що не розкладалася. Кінетичні досліди проводили у інтервалі температур 303–333 К. Температуру у термостаті підтримували з точністю $\pm 0,05$ К. Похибка у визначенні констант швидкості каталітичного розкладу не перевищувала 3,0 % відн. Як каталізатори використовували ацетати кобальту, мангану, никелю, нітрат заліза, нітрат алюмінію та бензоат церію. Всі солі мали кваліфікацію «ХЧ». Як потенціальні стабілізатори застосовували речовини: 8-оксихінолін (8OX) та α -піколінову кислоту (АПК), пірофосфат натрію, поліфосфат натрію та трилон-Б. У всіх випадках застосовували суміш розчинників при вивченні стабілізації ПОК. При вивченні стабілізації ПДК використовували ацетон, діоксан, етилацетат, оцтову кислоту та інші органічні розчинники, які очищали за методиками [9, 10].

Експериментальні дані та обговорення

Оскільки ПК є нестабільними сполуками, то виникає проблема стабілізації розчинів цих пероксидних сполук. Поряд з хорошими дезінфікуючими та окиснюючими властивостями за певних умов ПК здатні до розкладу з вибухом, що накладає додаткові умови на зберігання цих речовин. Ми провели досліди, за яких розчини ПОК у змішаному розчиннику зберігались у скляних посудинах протягом двох місяців за кімнатної температури. Результати дослідів підсумовані у табл. 1.

Найвищою каталітичною дією володіють йони марганцю та кобальту. Для ініціювання реакції розкладу ПОК цих солей потрібно мало (табл. 1). Для початку розкладу ПОК концентрація солей церію, никелю та заліза потрібно у 10, 100 разів більше. Нітрат заліза та алюмінію має найменшу каталітичну активність.

Отримані результати свідчать, що запропоновані стабілізатори мають різну стабілізуючу дію. Найкращим стабілізатором ПОК у змішаному розчиннику складу 24 % об ацетону, 38 % об оцової кислоти та 38 % об води володіє трилон-Б. Стабілізуюча дія поліфосфату, 8-оксихіноліну, пірофосфату – менша, а α -піколінової кислоти найменша (табл. 2). З отриманих дослідів можна зробити висновок, що природа реакційного середовища впливатиме на термін зберігання ПОК. Для підтвердження цього висновку ми провели досліди з каталітичного розкладання ПДК у різних розчинниках (рис. 1). Пероксидеканова кислота вибрана тому, що її легко можна очистити до 99,0 %. Крім того, ПДК не є вибухонебезпечною як ПОК. З найменшою швидкістю каталітичний розклад ПДК перебігає у ацетоні та

діоксані (рис. 1). У толуені та оцтовій кислоті спостерігається висока швидкість каталітичного розкладу.

Таблиця 1

Зміна концентрації пероксицтової кислоти при зберіганні її розчинів за кімнатної температури у присутності різних солей металів

Table 1

Change in the concentration of peroxyacetic acid during storage of its solutions at room temperature in the presence of various metal salt

Кatalізатор*	Термін зберігання, доби							
	0	2	9	21	32	43	50	59
Без катал.	1,269	1,270	1,110	0,987	0,823	0,724	0,633	0,507
Ni(CH ₃ CO) ₂	1,269	1,219	1,1081	0,956	0,808	0,685	0,589	0,491
Al(NO ₃) ₃	1,269	1,203	1,106	0,911	0,709	0,506	0,485	0,366
Fe(NO ₃) ₃	1,269	1,114	0,953	0,556	0,387	0,231	0,175	0,115
Co(CH ₃ CO ₂) ₂	1,269	1,220	1,040	0,813	0,506	0,325	0,221	0,075
Mn(CH ₃ CO ₂) ₂	1,269	1,208	1,031	0,654	0,425	0,275	0,104	0,015
Ce(C ₅ H ₅ CO ₂) ₃	1,269	1,234	1,045	0,650	0,575	0,375	0,260	0,120

*Концентрація катализатора, моль/л: Ni(CH₃CO₂)₂ – 1·10⁻³, Al(NO₃)₃ – 1·10⁻², Fe(NO₃)₃ – 2·10⁻³, Co(CH₃CO₂)₂ – 5·10⁻⁵, Mn(CH₃CO₂)₂ – 1·10⁻⁵, Ce(C₅H₅CO₂)₃ – 1·10⁻⁴.

Таблиця 2

Вплив різних доданків на стійкість розчинів пероксиду оцтової кислоти за наявності ацетату кобальту (1·10⁻⁵ моль/л). Вміст стабілізатора 0,02 % масові

Table 2

The effect of various additives on the stability of acetic acid peroxide solutions in the presence of cobalt acetate (1·10⁻⁵ mol/l). Stabilizer content 0.02% by mass

Стабілізатор	Термін зберігання, доби							
	0	2	9	14	26	40	48	55
Без стабіл.	1,207	1,197	0,998	0,972	0,639	0,409	0,308	0,216
α-піколінова кислота	1,207	1,126	0,812	0,662	0,507	0,362	0,344	0,293
Трилон-Б	1,207	1,203	1,168	1,053	0,981	0,701	0,701	0,594
8-оксихіонолін	1,207	1,073	0,898	0,731	0,608	0,428	0,428	0,390
Пірофосфат натрію	1,207	1,187	1,053	0,914	0,744	0,533	0,404	0,309
Поліфосфат натрію	1,207	1,203	1,064	0,987	0,840	0,660	0,549	0,450

Враховуючи отримані результати, найкращим розчинником, у якому варто зберігати перокислоти, є ацетон.

За температурною залежністю констант швидкості каталітичного розкладу (k) було обчислено енергії активації розкладу ПДК у досліджуваних розчинниках (табл. 3).

Числові значення $E_{ак}$ є у межах від 146,3 до 85,5 кДж/моль. Отже, реакційне середовище впливає на ефективні константи каталітичного розкладу та і на енергію активації процесу, в якому використовували як катализатор кобальт ацетат. Оскільки найбільш активні стабілізатори поліфосфат натрію та пірофосфат натрію

нерозчинні у багатьох органічних розчинниках, то для органічних розчинників були вибрані комплексанти α -піколінова кислота, 8-оксихіолін та трилон-Б.

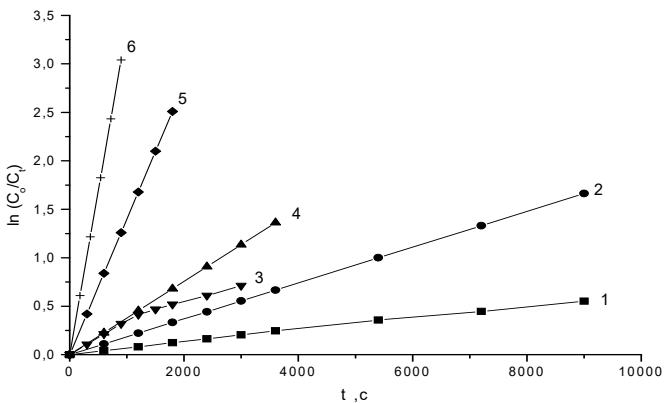


Рис. 1. Кінетичні криві реакції каталітичного розкладу ПДК (0,1 моль/л) в присутності ацетату кобальту ($C_{\text{кат}}=2,0 \cdot 10^{-3}$). Розчинник: 1 – ацетон; 2 – діоксан; 3 – тетрахлорметан; 4 – пропанол-2; 5 – оцтова кислота; 6 – толуен.

Fig.1. Kinetic reaction curves of catalytic decomposition of MPC (0.1 mol/l) in the presence of cobalt acetate (Slope= $2.0 \cdot 10^{-3}$). Solvent: 1 – acetone; 2 – dioxane; 3 – carbon tetrachloride; 4 – propanol-2; 5 – acetic acid; 6 – toluene.

Таблиця 3

Кінетичні та активаційні параметри реакції каталітичного розкладу С₁₀ ($C_0=0,1$ моль/л) в присутності ацетату кобальту ($C_{\text{к}}=2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в різних розчинниках

Table 3

Kinetic and activation parameters of the catalytic decomposition reaction of PDA ($C_0=0.1$ mol/l) in the presence of cobalt acetate ($C_{\text{K}}=2.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in various solvents

Розчинник	$k_{\text{еф}} 10^5, \text{ с}^{-1}; \Delta k=0,03\text{k}$					Енергія активації, $E_{\text{ак}}, \text{ кДж/моль}$
	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	
Ацетон	6,82	14,8	31,8	63,3	126	121,0
Діоксан	18,5	42,2	69,0	136	270	107,3
Пропанол-2	37,8	76,8	175	320	750	121,0
Тетрахлорметан	35,5	67,1	132	287	517	110,8
Етилацетат	–	99,4	162	270	573	94,5
Оцтова кислота	140	274	438	695	1180	85,5
Толуен	338	677	2290	5340	-	146,8

Енергія активації $E_{\text{ак}}$ визначена з точністю $\pm 5,0$ кДж./моль.

Вивчення впливу 8-оксихіоліну на швидкість каталітичного розкладу ПДК за наявності нікель ацетату зображене на рис 2. Зростання 8-оксихіоліну у ацетоновому розчині ПДК призводить до зменшення швидкості каталітичного розкладу.

Однак навіть при високих концентраціях комплексоутворювача каталітичний розклад відбувається. Залежність зображена на рис. 2, легко спрямляється у координатах $k=f(1/C_{8\text{-ox}})$. Наявність такої залежності свідчить про утворення комплексу йон нікелю- 8-оксихінолін 1:1.

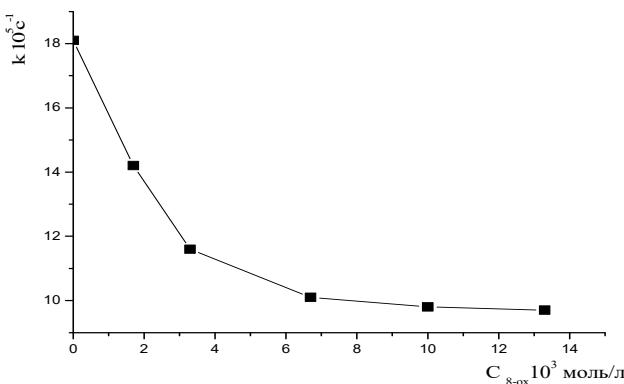


Рис. 2. Залежність ефективних констант швидкості каталітичного розкладу пероксидеканової кислоти від концентрації 8-оксихіноліну. Розчинник – ацетон. Температура 323 К. Каталізатор ацетат нікелю $C_k = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Fig. 2. Dependence of the effective rate constants of the catalytic decomposition of peroxydecanoic acid on the concentration of 8-oxyquinoline. Solvent – acetone. Temperature 323 K. Catalyst nickel acetate $C_k = 3.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Для вивчення стабілізуючої дії α -піколінової кислоти, трилону-Б та 8-оксихіноліну було вивчено вплив цих комплексантів на стабілізацію ацетонових розчинів ПДК. Результати дослідів наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Вплив комплексоутворювачів на ефективні константи швидкості каталітичного розкладу ПДК в присутності манган ацетату ($C_n = 0,83 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Температура 303 К. Розчинник – ацетон

Table 4

The effect of complexing agents on the effective rate constants of catalytic decomposition of PDA in the presence of manganese acetate ($C_n = 0.83 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Temperature 303K. Solvent – acetone

Комплексант		α -піколінова кислота	8-оксихінолін	Трилон-Б
Конц. компл. С 10^5 , моль/л	0	3,3	8,0	3,3
$K_{\text{eff}} \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	63,7	23,3	19,1	47,8
				35,1
				37,4
				25,1

Найкращим стабілізатором для ацетонових виявилася α -піколінова кислота. Трилон-Б володіє гіршою стабілізуючою дією, а для 8-оксихіноліну стабілізуюча здатність найслабша. Варто зазначити, що використувані комплексанти можуть окислюватись ПК, даючи N-оксиди [11–13].

Висновки

Вивчено вплив різних сполук на стабілізацію пероксикислот. Для розчинів ПК, які містять воду, найкращими комплексантами є трилон-Б та поліфосфат натрію. Вивчення каталітичного розкладу ПК у різних розчинника підтвердило, що найменша швидкість розкладу спостерігається у ацетоні. Для ацетонових розчинів ПК доцільно застосовувати комплекс анти 8-оксихіолін, трилон-Б та α -піколінову кислоту.

Автори вдячні Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD Ukraine 000145).

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Dutka V.S., Zagorskaya V.V., Dutka Yu. V. Savitskaya O.I. Thermal decomposition of aliphatic peroxy acids. Kinetics and Catalysis. 2011. Vol. 52(3). P. 363–367. <https://doi.org/10.1134/S0023158411020054>.
3. Yuan Z., Heiningen A. Kinetic of peracetic acids decomposition. Part 1. Spontaneous decomposition at a typical pulp bleaching. Canadian journal of chemical engineering 1997. Vol. 75(1). P. 37 – 41. <https://doi.org/10.1002/cjce.34 5450759108>.
4. Dutka V., Tkachuk N., Kovalskiy Ya., Oshchapovska N. Molecular modeling of the reaction involving aliphatic peroxy acids. Proc.of the Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2017. Vol. 53. P. 148–157.
5. Dutka V. S., Zagorskaya V. V., Dutka Yu. V. Catalytic Decompositon of Aliphatic Peroxy Acids. Kinetics and Catalysis. 2010. Vol. 51(3). P. 364–369. <https://doi.org/101134/S002315841003067>.
6. Popov E., Elorata J., Hietapelto V. Mechanism of decomposition of peracetic acids by manganese ions and diethlenetriaminepeteacetic acids (DTPA). Holzforschung. 2005. Vol. 59(5). P. 507–513. <https://doi.org/10.1515/HF.2005/084>.
7. Дутка В., Мідяна Г., Дутка Ю. Кatalітичний розклад концентрованих розчинів пероксиоцтової кислоти. Вісник Львівського ун-ту. Серія хімічна. 2024. Вип. 65. С. 344–351. <https://doi.org/10.30970/vch/6501/344>.
8. Dutka V., Midyana G., Dutka Yu. Catalytic decomposition and stabilisation of peroxyacetic acid solution. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem Sci. 2023. Vol 73. P. 154–160. doi/103782/ntsh.chem.2923.73.154.
9. Weisberger A, Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Jr. Organic Solvents. Physical Properties and methods of Purifications, New York: Interscience, 1955.
10. Gordon F.J., Ford R.F. The chemist's Companion, A. Handbook of Practical Data Techniques and References. New York: Wiley, 1972.
11. Kim J., Huang C. Reactivity of peracetic acid with organic compounds. Critical Review. ACS EST Water. 2021. Vol. 1(1). P. 15–33. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c.00029>.
12. Shi C., Li C., Wang Y *et all.* Review of advanced oxidation process based on peracetic acids for organic pollutants. Water. 2022. Vol. 14(15). P. 2309. <https://doi.org/10.3390/w14152309>.
13. Blazheyevskiy M. Application of derivatization by means of peroxy acid oxidation and perhydrolysis reactions in pharmaceutical analysis. Lviv. 2017. P. 104.

SUMMARY***Volodymyr DUTKA¹, Galyna MIDYANA², Yuriy DUTKA²*****STABILIZATION OF SOLUTIONS OF ALIPHATIC PEROXYACIDS**

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

²*Department of Physical Chemistry of Combustible Fossils,
Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L.M. Lytvynenko,
National Academy of Sciences of Ukraine,
Naukova St., 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

The effect of small amounts of organic compounds on the stabilization of aliphatic peroxyacid solutions was investigated. The stabilizing effect of complexing agents depends on the metal ion of the catalyst and the reaction medium. In media containing water, Trilon-B is the most effective. The catalytic decomposition of peroxydecanoic acid in acetone proceeds at the lowest rate. The activation energies of the catalytic decomposition reaction have been found. The catalytic decomposition of PDA in toluene proceeds at a high rate, so this solvent is impractical to use. The effect of various complexing agents on the stabilization of acetone solutions of peracids was studied and it was shown that the best stabilizers are 8-oxyquinoline, α -picolinic acid and trilon-B. The effect of various complexing agents on the stabilization of acetone solutions was studied. The effect of various complexing agents on the stabilization of acetone solutions of peracids was studied and it was shown that the best stabilizers are 8-oxyquinoline, α -picolinic acid and trilon-B. Effective stabilizers of peroxyacids form a strong compound with the metal ion of the catalyst, the catalytic activity of which is lower. Complexing agents are able to oxidize with peroxyacid molecules, which affects their stabilizing activity.

Keywords: peroxyacids, stabilization, decomposition constants, activation energies, catalytic decomposition.

Стаття надійшла: 02.07.2025.

Після доопрацювання: 03.08.2025.

Прийнята до друку: 26.09.2025.