

УДК 547.292-39:542.924

## КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД ПЕРОКСИДЕКАНОВОЇ КИСЛОТИ В РІЗНИХ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ ЗА НАЯВНОСТІ НІТРАТУ ЗАЛІЗА

В. Дутка<sup>1\*</sup>, Т. Грицеляк<sup>1</sup>, Б. Остапович<sup>1</sup>, Я. Ковальський<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
\*e-mail: vdutka@ukr.net

<sup>2</sup> Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С.Бандери, 12, 79013 Львів, Україна,

Вивчено реакцію каталітичного розкладу пероксидеканової кислоти за наявності нітрату заліза в різних органічних розчинниках. Числові значення ефективних констант швидкості каталітичного розкладу  $k$  та енергії активації досліджуваного процесу  $E_{ак}$  залежать від природи розчинника, в якому відбувається процес. Між величинами  $\Delta H^\ddagger$  та  $\Delta S^\ddagger$  активованого комплексу є лінійний взаємозв'язок, що свідчить про наявність компенсаційного ефекту в наших дослідках. Розчинник впливає на каталітичну активність каталізатора та змінює реакційну здатність молекул пероксидеканової кислоти. Каталітична активність іонів  $Fe^{+3}$  та  $Ni^{+2}$  – невисока, тоді як іони  $Co^{+2}$  та  $Mn^{+2}$  мають значну активність.

*Ключові слова:* пероксидеканової кислоти, каталітичний розклад, іони заліза, реакційна здатність, вплив розчинника.

Як відомо, пероксидеканової кислоти (ПК) є нестабільними сполуками і можуть розкладатися за багатьма механізмами. Бурхливий розклад ПК зумовлюють іони металів змінного ступеня окиснення. Особливості розкладу ПК розглянуто в ряді робіт [1–3]. У цих працях досліджено, головне, каталітичну активність іонів кобальту, мангану та нікелю. Вплив іонів заліза на швидкість розкладу ПК практично не вивчали. Іони металів можуть потрапляти в реакційні суміші внаслідок корозії технологічного обладнання, яке здебільшого складається зі сплавів заліза, тому дослідження кінетики каталітичного розкладу ПК в різних органічних розчинниках за наявності йонів заліза є актуальним завданням. Результати таких дослідів можна використати для пошуку ефективних стабілізаторів розчинів ПК.

Пероксидеканову кислоту (ПДК) синтезували за реакцією деканової кислоти з пероксидом водню в середовищі сульфатної кислоти [4]. Після синтезу отриманий препарат декілька разів перекристалізували, домагаючись чистоти препарату не нижче 98,5 %. Чистоту зразків ПДК контролювали методом йодометрії. Основною домішкою в препаратах ПДК, які застосовували в кінетичних дослідках була деканова кислота. Органічні розчинники, які використовували в роботі очищували за відповідними методиками та фракціонували в атмосфері аргону [5, 6]. Каталізатор – нітрат заліза марки “х. ч. додатково не очищували. Реакцію каталітичного розкладу ПДК вивчали в скляному реакторі в атмосфері аргону, який поміщали в термостат температуру якого підтримували з точністю  $\pm 0,2$  °C. До розчину ПДК певної концентрації в відповідному органічному розчиннику мікрошприцом швидко

вводили розчин каталізатора в оцтовій кислоті. Після додавання каталізатора з реактора відбирали проби, відмічаючи початок реакції. Через певні проміжки часу відбирали проби, аналізуючи їх на вміст пероксикислоти, яка не розклалася [7]. Досліди проводили в інтервалі температур 303–323 К. Зазначимо, що без каталізатора розчини ПДК в інтервалі досліджуваних температур у всіх розчинниках практично не втрачали активного кисню протягом 2–5 год.

У всіх випадках кінетику розкладу ПДК за наявності нітрату заліза добре описує кінетичне рівняння швидкості реакції першого порядку. Отримані результати лінійні в координатах  $\ln(C_0/C_t)$  від  $\tau$ .

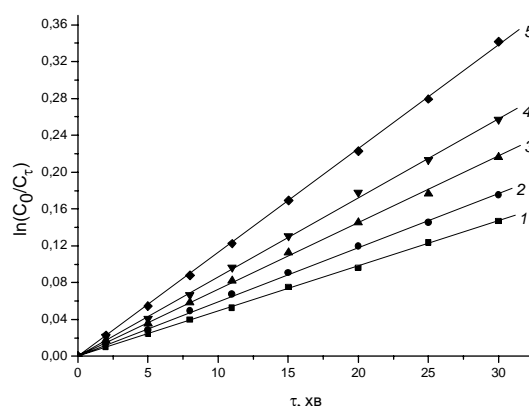


Рис. 1. Напівлогарифмічні анаморфози кінетичних кривих розкладу ПДК ( $C_0 = 0,05$  моль/л) у метилетилкетоні за наявності нітрату заліза ( $C_{\text{кат}} = 6,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Температура, К: 1–303; 2–308; 3–313; 4–318; 5–323.

Для прикладу зображено кінетичні криві каталітичного розкладу ПДК у розчині метилетилкетону (рис. 1). За тангенсом кута нахилу отриманих залежностей розраховано сумарні константи швидкості каталітичного розкладу ПДК  $k$ . Закономірності каталітичного розкладу ПДК в інших розчинниках подібні, однак числові значення величин  $k$  – різні. Ефективні константи каталітичного розкладу ПДК в досліджуваних розчинниках за різних температур наведено в табл. 1. Отримані результати засвідчують, що реакційне середовище впливає на числові значення  $k$ . Наприклад, в етилацетаті значення  $k$  дорівнює  $1,37 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , тоді як за цих же умов у хлорбензолі  $k = 13,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . За температурними залежностями ефективних констант розкладу в досліджуваних розчинниках розраховано сумарні енергії активації (див. табл. 1). Числові значення  $E_{\text{ак}}$  змінюються в широких межах – від 19,7 до 67,1 кДж/моль. Отже, розчинник, у якому проводять реакцію каталітичного розкладу, впливає на  $E_{\text{ак}}$ . На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що природа реакційного середовища впливає як на молекули пероксикислоти, так і на реакційну здатність каталізатора. Реакційну здатність каталізатора в різних середовищах можна схарактеризувати відношенням ефективної константи швидкості каталітичного розкладу до концентрації каталізатора –  $k/C_k$ .

Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри реакції каталітичного розкладу ПДК за наявності  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .  
Вихідна концентрація ПДК – 0,05 моль/л

Розчинник	$C_k \cdot 10^3$ моль/л	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}; \Delta k = \pm 0,04k$					$E_{\text{ак}}$ , кДж/моль
		303 K	308 K	313 K	318 K	323 K	
Етилацетат	6,6	1,37	1,91	2,75	4,31	5,63	56,8
Оцтова кислота	5,0	4,93	7,10	10,1	14,3	20,5	58,5
Діоксан	6,6	5,85	7,13	8,25	9,17	10,4	22,7
Ацетон	5,0	7,08	10,8	16,3	24,9	37,9	62,0
Метилетилкетон	6,6	8,15	9,68	11,9	14,3	18,9	33,6
Пропанол-2	5,0	9,45	15,2	24,3	39,7	64,7	67,1
Толуол	6,6	10,6	12,2	14,2	16,1	18,4	22,4
Хлороформ	6,6	11,0	13,5	16,4	18,1	21,0	25,9
Хлорбензен	6,6	13,0	15,2	16,9	18,9	21,3	19,7

Примітка:  $E_{\text{ак}}$  визначено з точністю  $\pm 5,0$  кДж/моль.

Зазначені величини наведено в таб. 2. Як і треба було очікувати, значення  $k/C_k$  суттєво змінюються в різних розчинниках. Наприклад, в етилацетаті цей параметр дорівнює 8,53, тоді як у пропанолі – 2  $k/C_k=29,4$ . Отримані дані свідчать, що в різних розчинниках каталітична активність іонів заліза різна. Як відомо [2], реакція каталітичного розкладу ПК за наявності йонів металу змінного ступеня окиснення має дві стадії: на першій стадії швидко формується проміжна сполука каталізатор–ПК, яка розкладаючись на другому етапі дає продукти реакції.

Таблиця 2

Каталітична активність та активаційні параметри реакції каталітичного розкладу ПДК за наявності нітрату заліза. (Параметри розраховані для 323 K)

Номер з/п	Розчинник	$k/C_k$ $10^3$	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль К	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/моль
1	Етилацетат	8,53	54,1	151	102,8
2	Оцтова кислота	41,0	58,3	135	99,5
3	Діоксан	15,8	22,7	252	101,2
4	Ацетон	75,8	59,3	125	99,6
5	Метилетилкетон	28,6	30,9	219	101,6
6	Пропанол-2	129,4	64,4	105	98,2
7	Толуол	27,9	19,7	254	101,6
8	Хлороформ	31,8	23,2	242	103,1
9	Хлорбензен	32,3	17,0	261	101,2

Очевидно розчинник у якому проводять процес каталітичного розкладу впливає, як на першу так і на другу стадію процесу, що відображається на числових значеннях сумарної енергії активації. Параметри перехідного стану  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  наведено в табл. 2. Значення  $\Delta H^\ddagger$  змінюються в межах 17,0–64,4 кДж/моль. Числові значення параметра  $\Delta S^\ddagger$  від'ємні, що свідчить про більшу впорядкованість перехідного стану порівняно з вихідним. Значення  $\Delta G^\ddagger$  перехідного стану практично однакові і є в межах 98,2–103,1 кДж/моль (див. табл. 2). Отримані результати доводять наявність компенсаційного ефекту в серії наших дослідів. Побудова залежності  $\Delta H^\ddagger$  від  $\Delta S^\ddagger$  розраховані для різних розчинників підтверджує цей висновок (рис. 2).

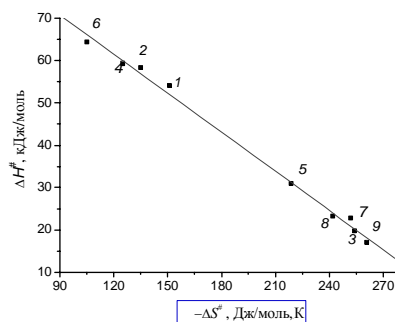


Рис. 2. Залежність між величинами  $\Delta H^{\ddagger}$  та  $\Delta S^{\ddagger}$  для температури 323 К.  
Номера точок відповідають номерам табл. 2.

Компенсаційний ефект у серії наших дослідів свідчить про те, що органічний розчинник змінює каталітичну активність іонів металу каталізатора, крім того, треба очікувати й на зміну реакційної здатності ПДК. Отримані в нашій роботі результати з вивчення реакції каталітичного розкладу ПДК за наявності йонів  $\text{Fe}^{+3}$  порівняно з даними отриманими для інших каталізаторів [8, 9] (табл. 3). Зміну каталітичної активності йонів металів каталізатора в реакціях перетворення моно- та дипероксикислот автори [10, 11] використали для розробки методів аналізу фармацевтичних препаратів. Зазначимо, що зміна оцтової кислоти на ацетон чи толуен призводить до зростання  $E_{\text{ак}}$  процесу каталітичного розкладу.

Найвищу каталітичну активність мають іони  $\text{Mn}^{+2}$  та  $\text{Co}^{+2}$ , оскільки концентрація солі тих металів, які зумовлюють інтенсивний розклад ПДК невисока. Концентрація солей мангану та заліза, за яких досягають розкладу пероксикислоти значно вища (див. табл. 3). Здебільшого активність іонів  $\text{Ni}^{+2}$  та  $\text{Fe}^{+3}$  близька. Розчинник крім того, що змінює каталітичну активність, може впливати і на реакційну здатність пероксикислоти. Як відомо в “інертних” розчинниках молекули ПДК існують у вигляді п’ятичленної циклічної сполуки з внутрішньомолекулярним водневим зв’язком.

Таблиця 3

Вплив розчинників на каталітичну активність іонів металу-каталізатора

Розчинник	Іон металу каталізатора	Концентрація каталізатора $C_{\kappa} \cdot 10^4$ моль/л	$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ при 303 К	$k/C_{\kappa} \cdot 10^3$ 303 К	$E_{\text{ак}}$ кДж/моль
Оцтова кислота	$\text{Co}^{+2}$	4,0	65,4	1 640	83,1
	$\text{Mn}^{+2}$	0,8		4 810	84,0
	$\text{Ni}^{+2}$	30,0	2,86	9,53	80,4
	$\text{Fe}^{+3}$	50,0	4,13	9,86	58,5
Ацетон	$\text{Co}^{+2}$	20,0	6,82	22,7	121,0
	$\text{Mn}^{+2}$	0,42	25,2	6 000	101,0
	$\text{Ni}^{+2}$	50,0	4,54	9,08	87,6
	$\text{Fe}^{+3}$	50,0	7,08	14,2	62,0
Толуен	$\text{Co}^{+2}$	20,0	338	1 690	146,8
	$\text{Mn}^{+2}$	0,42	12,7	3 023	128,0
	$\text{Fe}^{+3}$	66,0	10,6	16,0	22,4
Бензен	$\text{Ni}^{+2}$	50,0	27,2	54,4	76,0

Характеристичною смугою в ІЧ-спектрі є смуга поглинання при  $3\,280\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає частоті поглинання ОН-групи, зв'язаної внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Слабка смуга поглинання О-О-зв'язку в спектрі розчину ПДК у тетрахлорметані простежується за довжини хвилі  $865\text{ см}^{-1}$ . Зазначимо, що, згідно з отриманими даними, внутрішньомолекулярний водневий зв'язок має значну міцність. Спектроскопічні дослідження в інтервалі довжин хвиль від  $4\,000$  до  $2\,500\text{ см}^{-1}$  для розчинів ПДК з різною концентрацією практично не змінюють положення і характер смуги поглинання при  $3\,280\text{ см}^{-1}$ . Зміна концентрації ПДК від  $0,0125$  до  $0,2$  моль/л у розчині тетрахлорметану приводить до пропорційного зростання оптичної густини смуги  $3\,280\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Це свідчить, що за помірних концентрацій молекули пероксикислоти існують у мономерному стані з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком [12, 13].

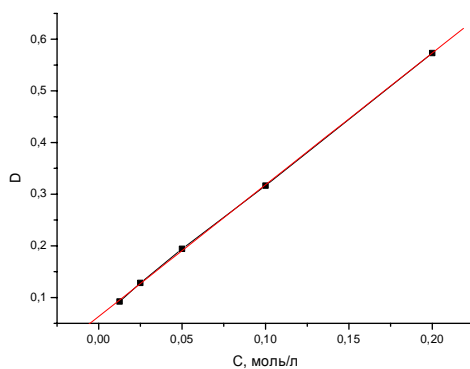


Рис. 3. Залежність значення оптичної густини  $D$  при  $\lambda = 3\,280\text{ см}^{-1}$  від концентрації ПДК.

У деяких випадках за великої концентрації пероксикислоти в розчині можуть утворюватись асоціати з декількох молекул ПК. У цьому разі закон Ламберта–Бугера–Бера порушуватиметься. У розчинниках, які можуть утворювати з ПК міжмолекулярні водневі зв'язки спектр у ділянці  $3\,280\text{ см}^{-1}$  суттєво змінюватиметься, водночас змінюватиметься реакційна здатність пероксикислот. Дослідження спектрів ПДК у розчині ацетону, етилацетату та діоксані засвідчує, що положення смуги при  $3\,280\text{ см}^{-1}$  дещо змінюється та розмивається, а це є ознакою утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між пероксикислотою та розчинником.

1. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2003. 391 с.
2. Dutka V. S., Zagorskaya V. V., Dutka Yu. V. Catalytic Decomposition of Aliphatic Peroxy Acids // *Kinetics and Catalysis*. 2010. Vol. 51. N. 3. P. 364–369.
3. Васютин Я. М., Гавенко В. О., Гарбузюк И. А., и др. Влияние минеральных солей на скорость распада надуксусной кислоты в водных растворах // *Укр. хим. журн.* 1989. Т. 55. № 6. С. 584–587.
4. Parker W. E., Ricciuti C., Ogg C. Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behaviour of long-chain aliphatic peracids // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. N 15 P. 4037.

5. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. л-ры., 1958. С. 520.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
7. *Антоновский В. Л., Бузланова М. М.* Аналитическая химия органических пероксидов. М.: Химия, 1978. С. 308.
8. *Дутка В. С., Колобова В. В., Дутка Ю. В.* Каталітичний розклад пероксидеканової кислоти за наявності солей мангану та нікелю. // Вопросы химии и химической технологии. 2012. № 3. С. 26–30.
9. *Дутка В., Маудза Л., Клодзинська та ін.* Розклад пероксидеканової кислоти за наявності бензоату церію // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 321–328.
10. *Blazhevskiy M. Ye.* The application of kinetic methods in pharmaceuotion analysys // Методи та об'єкти хімічного аналізу. 2011. Т. 6. № 1. С. 4–15.
11. *Blazhevskiy M. Ye., Bondarenko N. Yu.* The application of kinetic methods in pharmaceuotion analysys. Part. 2. Chemilumenescence – based kinetik determination of drug // Методи та об'єкти хім. аналізу. 2011. Т. 6. № 3–4. С. 124–142.
12. *Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кетрин Д., Морил Т.* Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983. С. 704.
13. *Жуковский В. Я.* Инфракрасные спектры перпеларгоновой кислоты в растворах // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2353–2354.

## CATALYTIC DECOMPOSITION OF PEROXYDECANOIC ACID IN ORGANIC SOLVENTS IN THE PRESENCE OF IRON NITRATE

V. Dutka<sup>1</sup>, T. Hrytselyak<sup>1</sup>, B. Ostapovych<sup>1</sup>, Ya. Kovalskiy<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Lviv Polytechnic National University  
S. Bandery Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine,

Studied the catalytic decomposition reaction peroxydecanoic acid in the presence of iron nitrate in different organic solvents. The numerical values of the effective rate constants of catalytic decomposition  $k$  and the activation energy of the process under study  $E_{ac}$  depend on the nature of the solvent in which the process runs. The decomposition rate at 303 K in chlorebenzene is highest, and etyl acetate value is 10 times smaller. The values of  $E_{ac}$  lie within 22,4–67,1 kJ/mol. Solvent changes the catalytic activity of the catalyst. The catalytic activity was determined as the ratio of the effective rate constant of catalytic decomposition  $k$  to a concentration of iron nitrate ( $k/C_{cat}$ ). Calculated characteristics of the  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  and  $\Delta G^\ddagger$  transition state of the catalytic decomposition reaction of peroxydecanoic acid. It is shown that in a series of experiments there is a compensation effect. The solvent effect on the catalytic activity of the catalyst and changes the reactivity of molecules peroxyacids. Catalytic activity of  $Fe^{+3}$  ions and  $Ni^{+2}$  – close, while ions of  $Co^{2+}$   $Mn^{+2}$  and are characterized by high activity.

*Key words:* peroxyacids, catalytic decomposition, iron ions, reactivity.

Стаття надійшла до редколегії 18.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014