

УДК 541.1: 661.729

## КІНЕТИКА ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ВИЩИХ МОНО- ТА ДИПЕРОКСИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ В КОРОТКОЛАНЦЮГОВИХ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТАХ

Вищі пероксикарбонові кислоти знаходять широке застосування в органічному синтезі та аналітичній практиці як окисні агенти [1-5], а також входять до складу сучасних дезінфекційних і відбілюючих засобів [1,6]. Для їх широкого впровадження в промислове виробництво та аналітичну практику необхідні дані про кінетику розкладу в органічних розчинниках, зокрема, в аліфатичних спиртах. Наявні відомості про кінетику процесу розкладу аліфатичних пероксикарбонових кислот в органічних середовищах вельми обмежені і стосуються порівняно високих температур [7].

Відомо [2,7,8], що в органічних неполярних розчинниках термічний розклад пероксикислот відбувається переважно з участю вільних радикалів за механізмом самовільного та індукованого розкладу. Частка гетеролітичних перетворень в процесі розкладу збільшується в присутності кислот і основ, при використанні полярних розчинників та за умов достатньо низьких температур [2,8].

Метою теперішньої праці було кінетичне вивчення реакцій розкладу моно- ( $C_8, C_{10}, C_{12}$ ) та дипероксикарбонових ( $C_6, C_8, C_{10}$ ) кислот в розчинах коротколанцюгових спиртів при 289 і 298 К.

### Експериментальна частина

Кінетику розкладу вивчали на прикладі ряду середньоланцюгових моно- та дипероксикислот: пероксикаприлової ( $C_8$ , ПКлК), пероксикапринової ( $C_{10}$ , ПКК), пероксилауринової ( $C_{12}$ , ПЛК) монопероксикислот, а також дипероксиадипінової (ДПАК), дипероксиазелаїнової (ДПАЗК) та дипероксисебацінової (ДПСК) кислот за витратою активної речовини методом йодометричного титрування і утворення відповідної карбонової кислоти (дослідження здійснювали методом кислотно-основного титрування потенціометрично) [9]. Усі названі пероксикарбонові кислоти отримували реакцією ацилювання пероксиду водню відповідними карбоновими кислотами в присутності сульфатної кислоти з наступним очищенням їх двократною перекристалізацією з діетилового та петролейного (монопероксикислоти) естерів [10]. Як розчинники використовували аліфатичні спирти нормальної будови – метанол, етанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол та ізобудови: *ізо*-пропанол, *трет*-бутанол та *ізо*-пентанол. Органічні розчинники очищували за відомими методиками [11]. Розчини пероксикислот виготовляли об'ємно-ваговим методом і термостатували при 289 і 298 К з точністю  $\pm 0.1$  К.

*Дослідження кінетики розкладу.* Наважку (0.2 г) пероксикислоти розчиняли у 100 мл досліджуваного спирту. Реакцію розкладу вивчали при 289 і 298 К ( $\pm 0.1$  К). Відбір проб (1.00) здійснювали щодобово год, впродовж не менше перших трьох діб і одразу переносили в конічні колби на 75 мл з корком, які містили 2 мл 5% розчину калію йодиду і 2 мл 0.1 М розчину хлористоводневої кислоти; проби в закоркованих колбах витримували 30 сек. в темноті і титрували 0.02 М розчином тіосульфату натрію. Паралельно відбирали по 5.00 мл досліджуваного розчину в склянки на 50 мл, додавали 5 мл бідистилляту, вмикали магнітний змішувач, занурювали скляний та хлоридосрібний електроди і титрували за 0.1 М розчином гідроксиду натрію, реєструючи величину рН та об'єм титранта. Точну концентрацію лугу встановлювали потенціометрично за стандартним розчином хлористоводневої кислоти [9]. Об'єм розчину титранта вимірювали напівмікробюреткою з точністю до  $\pm 0.01$  мл. Величину рН визначали за допомогою йономіра лабораторного И-130. Кінетичні криві будували в координатах  $\lg C_0/C$  від часу  $t$  (год). Константи швидкості розкладу ( $k_{ef}$ ) знаходили за тангенсом кута нахилу початкових ділянок кінетичних кривих. Енергію активації ( $E_a$ ) визначали графічно за тангенсом кута нахилу прямої, побудованої в координатах  $\lg k_{ef} - 1/T$ , за формулою  $E_a = 2.303 \cdot R \cdot \text{tg } \alpha \cdot \xi$ , де  $\alpha$  – кут нахилу прямої до осі абсцис,  $\xi$  – відношення масштабів по осі абсцис та осі ординат,  $R$  – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·К). Константи швидкості визначали з точністю до  $\pm 5\%$ , величину  $E_a$  –  $\pm 2$  Дж/моль.

Кінетичні криві витрати пероксикислот в середовищі досліджуваних спиртів задовільно описуються кінетичним рівнянням першого порядку. Як приклад, на рис. 1 і 2 наведені кінетичні криві процесу розкладу дипероксисебацінової та пероксикаприлової кислот в середовищі досліджуваних спиртів. Експериментальні точки задовільно вкладаються на пряму ( $r=98-99\%$ ). Коефіцієнт кореляції розраховували згідно [12]. Значення знайдених величин констант швидкостей представлені в табл. 1-4.

Залежності між ефективними константами розкладу моно- та дипероксикарбонних кислот і діелектричною проникністю органічного розчинника можуть бути представлені виразом Аміса. Лінійна залежність  $-\lg k_{\text{eff}}$  процесу розкладу пероксикислот від оберненої величини діелектричної проникності розчинника вказує на малу полярність відповідальної за розклад реакції. На рис. 3 приведені залежності за виразом Аміса на прикладі дипероксиадипінової та дипероксисебацінової кислот.

Залежність констант швидкостей реакцій досліджуваних пероксикислот в різних спиртах від параметру полярності розчинника також має лінійний характер. Одержані дані, які демонструють залежність констант швидкості розкладу пероксикарбонних кислот від діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) та параметру полярності ( $E_T$ ) середовища нижчих аліфатичних спиртів при 298К представлено в табл. 5.

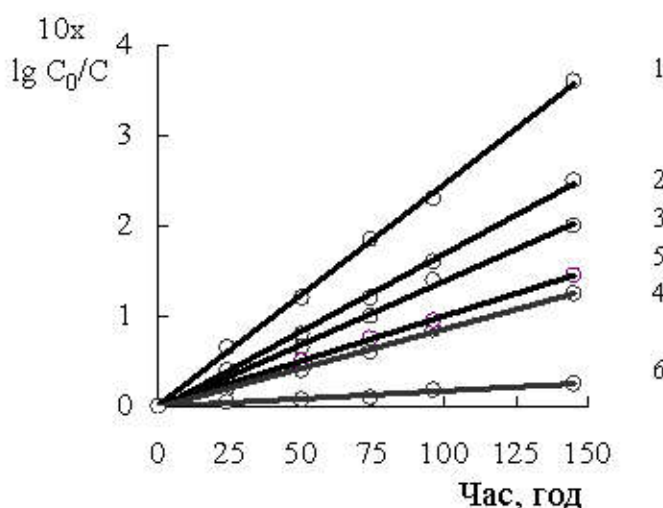


Рис. 1. Кінетичні криві розкладу дипероксисебацінової кислоти в розчинах спиртів: 1- MeOH, 2- EtOH, 3- *n*-PrOH, 4- *n*-BuOH, 5- *i*-PrOH, 6- *t*-BuOH.  $C_{\text{диск}}=0,2\%$ , 298 К

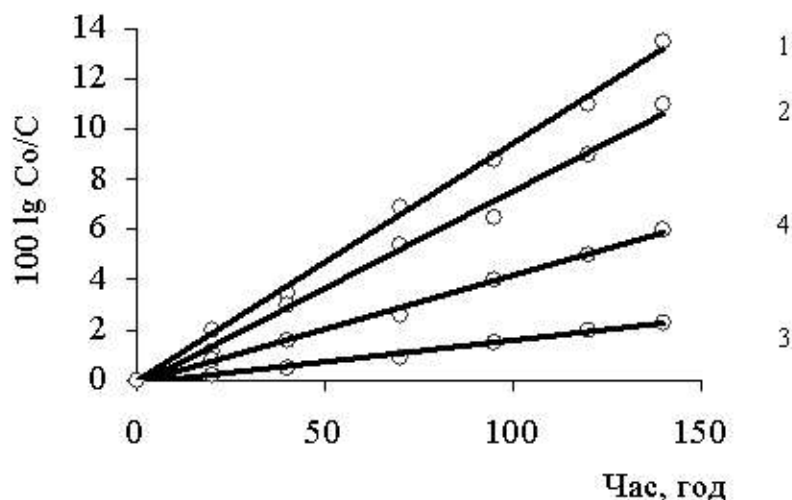


Рис. 2. Кінетичні криві розкладу пероксикаприлової кислоти в розчинах спиртів: 1- MeOH, 2- EtOH, 3- *n*-PrOH, 4- *i*-PrOH.  $C_{\text{диск}}=0,2\%$ , 289 К

Таблиця 1

Константи швидкості розкладу аліфатичних монопероксикислот ПКлК, ПКК і ПЛК в деяких нижчих спиртах при 289 К

Розчинник	$E_T$	100/ $\epsilon$	$-\lg k_{\text{ef}}, \text{ год}^{-1}$		
			ПКлК	ПКК	ПЛК
Метанол	55.5	3.06	3.05	3.56	3.08
Етанол	51.9	4.07	3.085	2.28	3.21
Пропанол	50.7	4.975	3.75	2.495	2.68
<i>iso</i> -Пропанол	48.6	5.46	3.36	3.47	2.71
Бутанол	50.2	5.85	-	3.34	2.13

Таблиця 2

Константи швидкості та енергія активації процесу розкладу пероксиаприлової і пероксилауринової кислот в нижчих спиртах

Розчинник	$E_T$	100/ $\epsilon$	$-\lg k_{\text{ef}}, \text{ год}^{-1}$		$E_a, \text{ кДж/ моль}$	
			ПКлК, 298 К	ПЛК, 303 К	ПКлК	ПЛК
Метанол	55.5	3.06	2.585	2.49	96.5	36.4
Етанол	51.9	4.07	3.00	2.36	27.1	66.7
<i>iso</i> -Пропанол	48.6	5.46	2.74	3.74	7.2	113.5

Таблиця 3

Константи швидкості і енергія активації процесу розкладу дипероксиадипінової та дипероксисебацінової кислот в нижчих спиртах при 289 та 298 К

Розчинник	$-\lg k_{\text{ef}}, \text{ год}^{-1}$				$E_a, \text{ кДж/ моль}$	
	ДПАК		ДПСК		ДПАК	ДПСК
	289 К	298 К	289 К	298 К		
Метанол	2.70	2.32	3.12	2.62	73.4	95.6
Етанол	2.10	2.00	3.04	2.75	15.8	54.9
Пропанол	-	2.71	-	2.83	-	-
<i>iso</i> -Пропанол	3.44	2.73	3.44	3.04	134.5	77.6
Бутанол	3.89	3.05	3.70	2.97	159.2	140.0
<i>трет</i> - Бутанол	-	-	-	3.87	-	-
<i>iso</i> - Пентанол	-	3.16	-	3.26	-	-
Вода	-	3.40	-	3.45	-	-

Таблиця 4

Константи швидкості процесу розкладу дипероксиазелаїнової кислоти в нижчих спиртах та воді при 298 К

Розчинник	$E_T$	100/ $\epsilon$	$-\lg k_{\text{ef}}, \text{ год}^{-1}$
Метанол	55.5	3.06	1.79
Етанол	51.9	4.07	1.92
Пропанол	50.7	4.975	3.00
<i>iso</i> -Пропанол	48.6	5.46	3.10

Вода	63.1	1.28	3.50
------	------	------	------

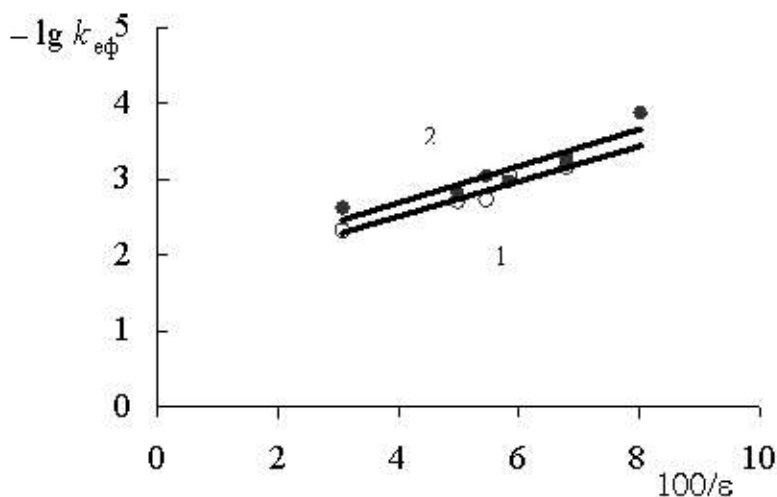


Рис. 3. Залежність констант розкладу дипероксидипінової (1) та дипероксисебацінової (2) кислот від діелектричної проникності нижчих спиртів в координатах Аміса. 298 К

Таблиця 5

Залежність констант швидкості розкладу пероксикарбонових кислот від діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) та параметру полярності ( $E_T$ ) середовища нижчих аліфатичних спиртів при 298 К

Пероксикислота	Рівняння залежностей, год <sup>-1</sup> = f( $E_T$ або 100/ $\epsilon$ )			
	$-\lg k_{\text{eff}} = a \cdot E_T + b$	r	$-\lg k_{\text{eff}}^* = a \cdot 100/\epsilon + b$	r
ДПАК	$-0.05 \cdot E_T + 5.13$	0.99	$0.23 \cdot 100/\epsilon + 1.59$	0.97
ДПАзК	$-0.21 \cdot E_T + 13.30$	0.98	$0.57 \cdot 100/\epsilon + 0.05$	0.99
ДПСК	$-0.10 \cdot E_T + 8.26$	0.96	$0.24 \cdot 100/\epsilon + 1.72$	0.95
ПКлК	$-0.025 \cdot E_T + 4.00$	0.99	$0.08 \cdot 100/\epsilon + 2.34$	0.99
ПКК	$-0.05 \cdot E_T + 0.51$	0.99	$0.10 \cdot 100/\epsilon + 2.17$	0.99

Примітка: \* Без врахування результатів з етанолом

Таблиця 6

Результати вивчення кінетики розкладу деяких пероксикарбонових кислот в розчинниках з однаковою йонізуючою здатністю при 289 і 298 К

Пероксикислота	$k_{\text{eff}}(41\% \text{ EtOH}) / k_{\text{eff}}(\text{HCO}_2\text{H})$ Y=2.08		$k_{\text{eff}}(97\% \text{ EtOH}) / k_{\text{eff}}(\text{AcOH})$ Y=1.63	
	289 К	298 К	289 К	298 К
ДПАК		0.41		8.62
ДПСК		0.265		4.83
ПКлК	0.17		1.77	
ПКК	0.97		24.0	
ПЛК	0.38		—	

Від'ємні значення нахилу корелятивних залежностей, представлених в координатах  $-\lg k_{\text{eff}} - E_T$ , вказують на зменшення полярності учасників реакції в перехідному стані. Ймовірно, отримані

експериментальні дані відображають специфічні взаємодії молекул розчинника і субстрату у їх вихідних та перехідних станах, де суттєву роль відіграють внутрішньо- і міжмолекулярні водневі зв'язки із розчинником – досліджуваним спиртом.

Аномально низька швидкість розкладу пероксикислот в середовищі *трет*-бутанолу може бути пояснена стеричним ефектом між учасниками взаємодії, який запобігає сольватації молекул пероксикислоти, і не сприяє перебігу реакції розкладу.

Виявлені нами відмінності у значеннях ефективних констант швидкості розкладу для усіх досліджуваних кислот у 41%-ному водному етанолі і мурашкочій кислоті, а також 97%-ному етанолі і оцтовій кислоті, які характеризуються однаковою йонізуючою здатністю (значення  $\gamma$  дорівнює 2.08 і 1.68 відповідно), але різняться за нуклеофільністю, свідчать про те, що в процесі розчинник діє не тільки як середовище, але й як реагент. Кінетичні дані, які демонструють ступінь специфічної участі розчинника в досліджуваній реакції розкладу, наведені в табл. 6. З таблиці видно, що, наприклад, у випадку ДПАК участь розчинника як нуклеофіла більш суттєва, ніж у реакції розкладу ДПСК. Важливість сольватаційних явищ в реакції розкладу дипероксикислот підтверджується відносно високим температурним коефіцієнтом, який досягає у випадку *n*-бутанолу – максимального значення – 6.8 і 5.3 для ДПАК та ДПСК відповідно. Енергія активації реакцій не перевищує 160 кДж/моль.

Дослідження кінетики розкладу пероксикислот (крім пероксикаприлової) в середовищі етанолу та пропанолу виявило суттєву різницю у значеннях величин констант швидкостей процесу, розрахованих за даними йодометрії та потенціометричного титрування. Як приклад, на рис. 4 наведені потенціограми кислотно-основного титрування реакційного середовища, які були отримані в ході процесу розкладу дипероксиадипінової кислоти в етанолі. Кількість утвореної в процесі розкладу карбонової кислоти була завищена, що свідчить про окисдацію в даних дослідах спирту пероксикислотою.

На рис. 5 наведені дані щодо потенціометричного дослідження кінетики та природи продуктів процесу розкладу пероксикаприлової кислоти в метанолі. Після повного розкладу пероксикаприлової кислоти в метанолі серед продуктів реакції карбонова кислота була взагалі відсутня. Цей результат дає підставу вважати, що ПКлК в метанолі декарбоксилується.

В усіх інших дослідах швидкості розкладу пероксикислот та нагромадження карбонових кислот в розчині були однаковими. Серед продуктів реакції знаходили відповідні карбонові кислоти практично з кількісним виходом. На рис. 6, як приклад, приведені потенціограми алкаліметричного титрування реакційного середовища в процесі розкладу каприлової кислоти в *ізо*-пропанолі. Вони свідчать про розклад пероксикаприлової кислоти до відповідної карбонової кислоти та відсутність продуктів окиснення спирту.

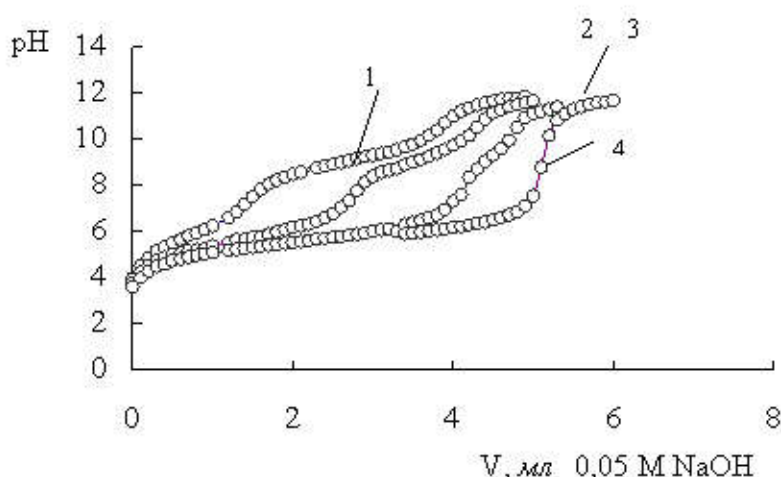


Рис. 4. Криві потенціометричного титрування  $5 \cdot 10^3$  М розчину дипероксиадипінової кислоти в суміші етанолу з водою (1 : 1) впродовж витримки етанольного розчину, год:  
1- 6; 2- 24; 3- 48; 4- 672. 298 К

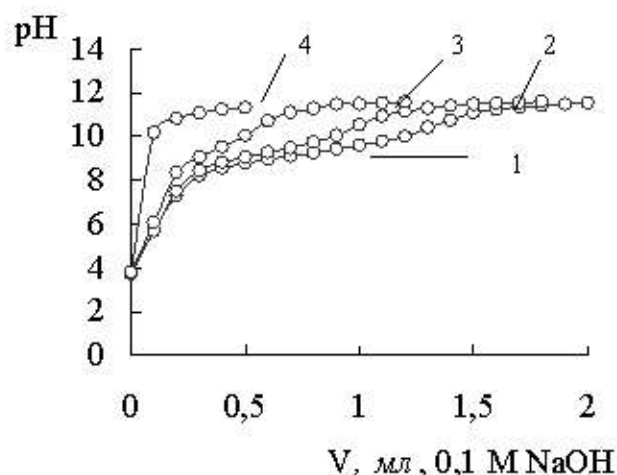


Рис. 5. Криві потенціометричного титрування  $5.65 \cdot 10^{-3}$  М розчину каприлової кислоти в суміші метанолу з водою (1 : 1) впродовж витримки метанольного розчину, год: 1- 6; 2- 43.5; 3- 115.5; 4- 1296. 298 К

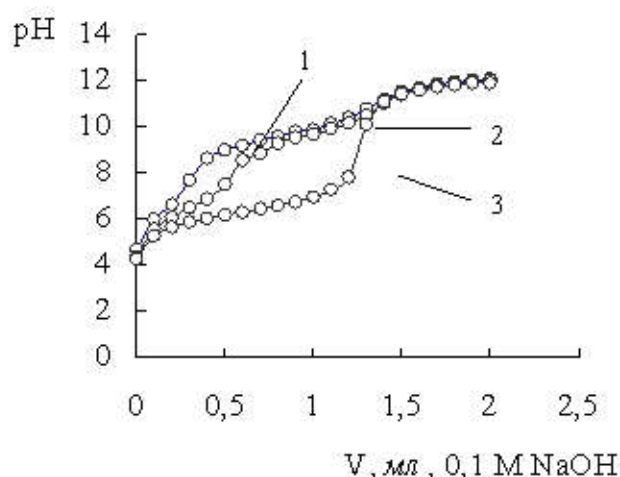


Рис. 6. Криві потенціометричного титрування  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчину каприлової кислоти в суміші *i*-PrOH з водою (1 : 1) впродовж витримки *i*-PrOH розчину, год: 1- 0; 2- 45; 3- 576. 298 К

### Висновки

При температурі 289 і 298 К розклад середньоланцюгових пероксикарбонових кислот в спиртових розведених розчинах відбувається головним чином гетеролітично за реакцією першого порядку. Методом термодинаміки показано, що розчинник в процесі розкладу приймає участь також як реакційний партнер.

Як основні продукти розкладу пероксикарбонових кислот в досліджуваних спиртах ідентифіковано відповідні карбонові кислоти і кисень. У випадку метанольних розчинів пероксикаприлової кислоти має місце її декарбоксилювання. В процесі розкладу пероксикислот  $>C_9$  етанол піддається окисдації до ацетатної кислоти.

### РЕЗЮМЕ

Вивчена кінетика та ідентифіковано продукти термічного розкладу моно- ( $C_8, C_{10}, C_{12}$ ) та дипероксикарбонових ( $C_6, C_9, C_{10}$ ) кислот в розведених (0.2%) розчинах коротколанцюгових (MeOH, EtOH, PrOH, *i*-PrOH, BuOH та ін.) спиртів при 289 і 298 К. Швидкість термолізу для всіх досліджуваних кислот задовільно описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку за

пероксикислотою. Залежність між  $-\lg k_{\text{эф}}$  і параметром полярності  $E_t$  та оберненою величиною діелектричної проникності  $\epsilon$  має лінійний характер.

## РЕЗЮМЕ

Изучена кинетика и идентифицированы продукты термического разложения моно- ( $C_8, C_{10}, C_{12}$ ) та дипероксикарбоновых ( $C_6, C_9, C_{10}$ ) кислот в разбавленных (0,2%) растворах короткоцепочных (MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH, BuOH и др.) спиртов при 289 и 298 К. Скорость термоллиза для всех исследуемых кислот удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по пероксикислоте. Зависимость между  $-\lg k_{\text{эф}}$  и параметром полярности  $E_t$  и обратной величиной диэлектрической постоянной  $\epsilon$  имеет линейный характер.

## SUMMARY

Kinetics has been studied. The products of the thermal decomposition of mono- ( $C_8, C_{10}, C_{12}$ ) and diperoxycarboxylic ( $C_6, C_9, C_{10}$ ) acids in diluted (0,2%) solutions of short chain (MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH, BuOH etc) alcohols at 289 and 298 K have been identified. The thermolize velocity for all studied acids is described satisfactorily by the first order peroxy acid kinetic equation. The dependence between  $-\lg k_{\text{эф}}$  and polar parameter  $E_t$  and reversible value of dielectric polarity  $\epsilon$  has linear character.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Дрюк В.Г., Карцев В.Г., Войцеховская М.А. Оксираны - синтез и биологическая активность. Механизм, ассоциативные и стерические эффекты пероксидного эпоксицирования алкенов. М.: Богородский печатник, 1999. -528 с.
2. Блажеєвський М.Є. // Сучасні технології органічного синтезу та медичної хімії: Тези доповідей Всеукр. наук.-практ. конф. (4 квітня 2003 р.). -Х.: Вид-во НФаУ, 2003. -С. 21.
3. Блажеєвський М.Є. // Наукові основи розробки лікарських препаратів: Матеріали Наук. сесії Відділення хімії НАН України. - Х.: Основа, 1998. -С.352-358.
4. Блажеєвський М.Є. // Фармац. журн. -2003, № 1. -С.64-73.
5. Красильников А.П. Справочник по антисептике. - Мн.: Выш. шк., 1995. -367 с.
6. Lefort D., Sorba J. // Bull. soc. chim. France. -1961. -P. 2373-2377.
7. Decomposition of Peroxybenzoic Acid in Solution I. Decomposition in Alcohols/ Tokumary K., Simamura O., Fukuyama M. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1962. -V. 35, № 10. -P. 1673-1677.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов, и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. -М.: Высш. шк., 2001. -463 с.
9. Parker W.E., Witnauer L.P., Swern D. J. // J. Am. Chem. Soc. -1957. Vol. 79. -P. 1929-1931.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. -С. 439.
11. Дерффель К. Статистика в аналитической химии: Пер. нем. -М.: Мир, 1994. -267 с.

*Поступило до Редакції 18.10.2005 р.*

*Є.Є. Костенко, М.Й. Штокало,  
О.М. Бутенко, С.М. Іванова*

*Національний університет харчових технологій, м. Київ*

УДК 543.064:543.42:541.183

## **КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ З ТВЕРДОФАЗНИМ КИСЛОТНИМ ХРОМТЕМНОСИНИМ К ТА ЙОГО АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ**

Важливим завданням аналітичної хімії є надійне та експресне визначення мікрокількостей токсичних металів у різних об'єктах харчової технології, біотехнології та довкілля. Ці проблеми неможливо розв'язати без використання сучасних аналітичних методів контролю.

Дуже ефективним в аналізі [1-4] є такий комбінований метод, який поєднує сорбційне концентрування і наступне фотометричне визначення у твердій фазі – твердофазна спектрофотометрія (ТФС). Використання високочутливих і селективних органічних реагентів, що добре зарекомендували себе в аналізі токсичних металів, у ролі модифікаторів різноманітних сорбційних матеріалів, є однією з головних причин популярності методу ТФС, оскільки це дозволяє покращити їх аналітичні характеристики: підвищити чутливість і ефективність визначення, зробити його екологічно безпечним і економічним. [4-7]. Зокрема застосування таких барвників як похідні