

技术进展

过氧酸分解机理与抑制剂分子设计
研究进展范曦^{1,2,3}, 朱云峰^{1,2,3}, 王洪宇^{1,2,3}, 姜杰^{1,2,3}, 孙冰^{1,2,3}, 徐伟^{1,2,3*}(1. 化学品安全全国重点实验室, 山东 青岛 266104;
2. 中石化安全工程研究院有限公司, 山东 青岛 266104;
3. 应急管理部化学品登记中心, 山东 青岛 266104)

摘要: 过氧酸作为一类重要的有机过氧化物, 在生活中通常被用作漂白剂、杀菌剂和消毒剂等。过氧酸分子极不稳定, 容易发生分解或爆炸。因此, 过氧酸的安全生产、存储和应用是化工行业关注的重点。针对这一核心问题, 系统综述了过氧酸的水解、自发分解和金属离子催化分解等多种分解行为, 重点梳理了当前通过添加抑制剂来稳定过氧酸的研究进展, 提出了基于分子设计的新型抑制剂开发策略, 旨在为工业应用中过氧酸的安全生产、长期稳定储存及安全高效应用提供理论基础。

关键词: 过氧酸; 分解; 反应; 安全; 抑制

中图分类号: TQ22

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S1-0030-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.006

Research Advances in the Decomposition Mechanisms of Peroxy Acids and
the Molecular Design of InhibitorsFAN Xi^{1,2,3}, ZHU Yun-feng^{1,2,3}, WANG Hong-yu^{1,2,3}, JIANG Jie^{1,2,3}, SUN Bing^{1,2,3}, XU Wei^{1,2,3*}(1. State Key Laboratory of Chemical Safety, Qingdao 266104, China;
2. SINOPEC Research Institute of Safety Engineering Co., Ltd., Qingdao 266104, China;
3. National Registration Center for Chemicals, Qingdao 266104, China)

Abstract: Peroxy acids, as an important class of organic peroxides, are commonly used in daily life as bleaching agents, bactericides, and disinfectants. Peroxyacid molecules are highly unstable and prone to decomposition or explosion. Therefore, the safe production, storage, and application of peroxy acids are key concerns in the chemical industry. Addressing this core issue, this paper systematically reviews various decomposition behaviors of peroxy acids, including hydrolysis, spontaneous decomposition, and metal ion-catalyzed decomposition. It highlights current research progress on stabilizing peroxy acids through the addition of inhibitors and proposes a novel inhibitor development strategy based on molecular design. The aim is to provide a theoretical foundation for the safe production, long-term stable storage, and safe, efficient application of peroxy acids in industrial settings.

Key words: peroxy acids; decomposition; reaction; safety; inhibition

过氧酸是一种广泛应用于化学合成和聚合过程的有机过氧化物, 通常在食品或制药工业中用作消毒剂、抗菌剂, 在造纸行业中用作木浆漂白剂^[1]。此外, 过氧酸具有比过氧化氢(H₂O₂, HP)更强的氧化能力和更高的选择性, 可作为氧化剂应用在精细化学工业中, 例如烯烃的环氧化^[2]、Baeyer-Villiger反应或硫醚的氧化等过程^[3]。这类化合物分子结构中特有的过氧基团(—O—O—)既是功能活性的核心所在, 也是导致化学不稳定的根本原因。在工业实践中, 过氧酸的热分解行为直接关系到生产工

艺的安全性、产品收率及储存稳定性, 这使得对其分解机理的深入研究具有重要的经济和社会价值。近年来, 随着精细化工和绿色合成技术的快速发展, 过氧酸类物质的应用场景不断拓展, 对其稳定性和可控性的要求也日益提高, 相关研究和技术开发已成为化学工程领域的重要研究方向。

自 20 世纪中期有机过氧化物化学研究开展以来, 对过氧酸的分解机理已积累了较为系统的认识。早期的研究主要集中于热力学参数的测定和分解产物的表征, 通过差示扫描量热法(DSC)、热重分析

收稿日期: 2026-01-26; 修回日期: 2026-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378437)

作者简介: 范曦(1992-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为化工过程安全, fanx.qday@sinopec.com; 徐伟(1981-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向为化工过程安全, 通讯联系人, xuw.qday@sinopec.com。

(TGA)等^[4]传统手段揭示了温度、浓度等宏观因素对分解过程的影响规律。随着分析技术的进步,特别是原位红外光谱、电子自旋共振(ESR)等^[5]现代检测手段的应用,研究者得以在分子层面解析过氧酸分解的微观机理。值得关注的是,近年来的量子化学计算为这一传统认知提供了新的理论支撑,密度泛函理论(DFT)计算精确揭示了过氧键断裂能垒的规律^[6],为分子设计提供了理论指导。

在分解抑制技术研究方面,工业方面已发展出多种有效策略。传统方法主要依赖于添加稳定剂(如螯合剂等)来减缓分解过程^[7],这类方法在催化剂体系中的应用已较为成熟。随着材料科学的发展,新型纳米载体材料(如介孔二氧化硅等)的负载固定技术展现出独特优势^[8],显著提高了过氧化物的稳定性。此外,工艺条件的优化控制(如微反应器技术等)在抑制分解方面也取得了突破性进展^[9]。然而,现有研究多聚焦于单一抑制手段的开发,对多因素协同作用机制的认识仍存在不足,特别是在复杂工业体系中的长效稳定技术仍需进一步探索。

基于现有研究,本文中首先针对过氧酸的生成机理进行了系统介绍,包括化学合成途径及反应速率控制步骤等,为后续分解机理及分解抑制研究奠定理论基础。随后,重点阐述了过氧酸的分解行为,从水解、自发分解和金属离子催化分解3个方面深入探讨分解反应机理,并结合热力学数据分析,阐明分解过程中的能量变化规律。此外,全面总结了当前过氧酸分解抑制剂的主要策略及应用场景等,并对对比分析了不同抑制剂的优缺点及适用条件。最后,基于现有研究的不足,总结了过氧酸分解抑制技术面临的关键挑战,如抑制效率低、环境兼容性差等,并展望了未来可能的发展方向,以为过氧酸的安全储存、高效利用及工业应用提供理论指导和技术参考。

1 过氧酸制备及生成机理

过氧酸的首次合成可追溯至 D'ans 等^[10]将甲酸、 H_2O_2 与硫酸混合的实验,随后 Bunton 等^[11]通过使用 ^{18}O 同位素标记开展实验,取得突破性发现,过氧酸生成过程不涉及过氧化氢中—O—O—键的断裂。此外,由 HC^{18}OOH 或 $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{OOH}$ 合成的过氧酸通过水解生成的过氧化氢也不含重氧(^{18}O),这说明在过氧酸的生成和水解中,仅酰基和氧原子之间的化学键会生成和断裂。Swern^[12]揭示了过氧酸

制备的反应本质,认为酸性催化剂催化过氧乙酸(PAA)生成过程机理如图1所示,羰基经质子化形成碳正离子后,依次经历亲核加成、质子迁移与脱水、脱质子等过程,最终生成PAA。Zhao等^[13]建立的均相模型验证了图1反应机理的可行性。值得注意的是,该反应在无外加酸时仍可进行,这是由于有机酸具有自解离特性。

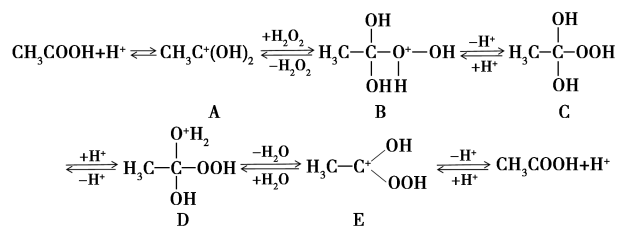


图1 PAA生成机理

Rubio等^[14]通过对比研究提出了过氧甲酸(PFA)合成的双路径模型。图2所示为PFA合成的2种路径,路径A中甲酸分子与 H_2O_2 成键生成四面体过渡态 A_1 ,随后 A_1 发生分子内氢转移、脱水直接生成PFA产物;路径B则与Swern机理相似,但简化了中间体转化步骤:甲酸经质子化生成碳正离子 B_1 , B_1 与 H_2O_2 成键并发生分子内电子转移形成四面体过渡态 B_2 ,随后直接通过脱水、脱质子完成反应。2种机理的差异凸显了反应底物结构与反应条件对路径选择的影响。

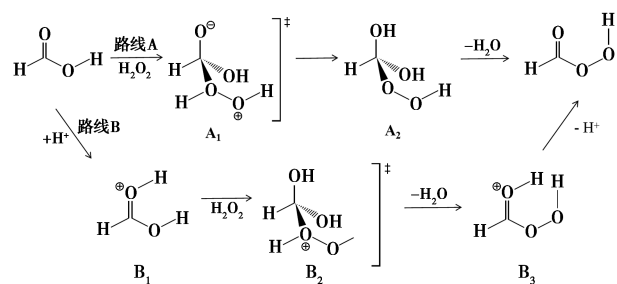


图2 PFA的2种生成路线

关于速率控制步骤方面,Rubio等^[14]认为氢质子进攻有机酸生成四面体中间体过程决定了反应速率,而Zhao等^[13]则推测活性羰基碳与过氧化氢之间的亲核加成反应是关键限速步骤,这种观点分歧可能源于不同反应体系中主导路径的差异性。

综上所述,现有研究通过多种方法逐步构建起过氧酸生成的反应框架,确认了过氧酸生成过程中—O—O—键的稳定性。然而,在速率控制步骤判定、中间体表征及路径选择机理等方面仍缺乏定论,说明过氧酸生成反应路径在不同反应物结构和催化环境下具有一定差异性。因此,在实际生产工艺中,通

过调控酸度、选择特定催化剂可以优化反应效率,减少副反应的发生。

2 过氧酸分解机理

2.1 过氧酸水解

工业生产中,有机酸与 H_2O_2 合成过氧酸的可逆特性促使在实际制备过程中采取浓度调控方法,通过提高有机酸浓度推动反应正向进行,同时增强体系酸性以加速平衡状态下的反应速率。然而,过氧酸固有的水解特性导致产物容易发生逆反应,进而导致易分解生成有机酸和 H_2O_2 。

2.1.1 酸性环境中过氧酸水解

Secco 等^[15]对过氧苯甲酸(PBA)的水解反应进行了相关研究,推测 PBA 通过发生质子化反应生成氧过配位活性物种;随后水对该质子化产物进行亲核进攻,生成四面体中间体,通常该亲核进攻反应速

率缓慢;最后四面体中间体经分解生成苯甲酸、 H_2O_2 和 H^+ 。Zhao 等^[13]研究了硫酸催化乙酸和 H_2O_2 合成 PAA 的均相动力学模型。结果表明,PAA 合成和水解的实验速率常数均与体系内 H^+ 浓度呈线性关系,推测 PAA 水解过程中的速控步骤是 H_2O 与活性羰基中间体的反应。Deary^[16]在研究硼酸(H_3BO_3)催化过氧酸发生水解反应时则认为四面体中间体分解为产物的反应为速控步骤。

Da Silva 等^[17]基于密度泛函理论对图 3 中 PAA 的水解过程进行了相关计算。结果表明,PAA 水解整体为放热过程。其中,羰基质子化并生成碳正离子 B 是关键驱动步骤,放热 272.35 kJ/mol;随后碳正离子与 H_2O_2 结合生成中间体 C 是主要吸热步骤(75.42 kJ/mol),这可能是调控反应路径的关键节点。后续步骤涉及 H_2O_2 亲核进攻及质子迁移,均伴随较小热量变化。

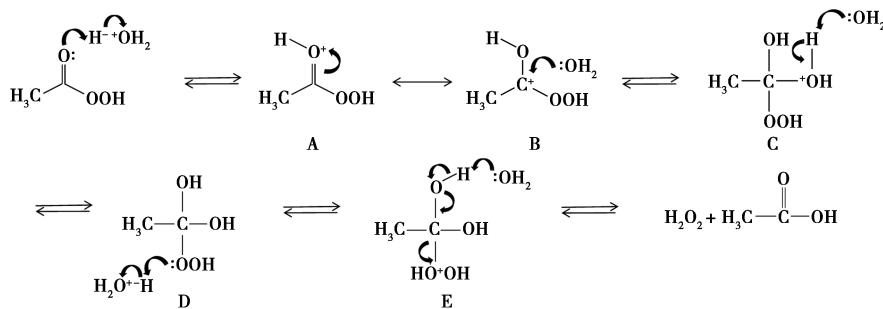


图 3 PAA 酸性环境水解反应机理

2.1.2 碱性环境中过氧酸水解

过氧酸在碱性环境中也可发生水解反应。D'ans 等^[18]经研究发现,PAA 的水解反应速率随 pH 的增加而加快。Koubek^[19]研究了 pH 对 PAA 分解的影响,同样发现在较高的碱浓度下其水解反应增强。Secco 等^[20]推测了碱性环境下 PBA 的水解机理,如图 4 所示, H_2O 或 OH^- 可进攻 $PhCO_3^-$ 的羰基碳,分别形成四面中间体 A 或 B。A 可分解为 $PhCO_2^-$ 和 H_2O_2 ,B 可分解为 $PhCO_2^-$ 和 HO_2^- 。中间体 A、B 还可与 OH^- 进一步反应生成 B 或 C,进而分

解。在高浓度 OH^- 下,A、B 更易形成稳定的五元环结构(如 D、E),促进反应进行。相关能垒数据表明, OH^- 参与的反应能垒较低,利于反应加速。研究显示,四面体中间体分解生成有机酸和过氧化氢的反应为过氧酸水解反应的速控步骤。

Yuan 等^[21]通过理论计算研究发现, OH^- 与 PAA 的共轭碱或 PAA 反应的 E_a 值分别为 62.4、49.13 kJ/mol,这表明在碱性介质中 PAA 比其共轭碱更易发生水解,该结论为通过 pH 调控反应路径提供了理论依据。

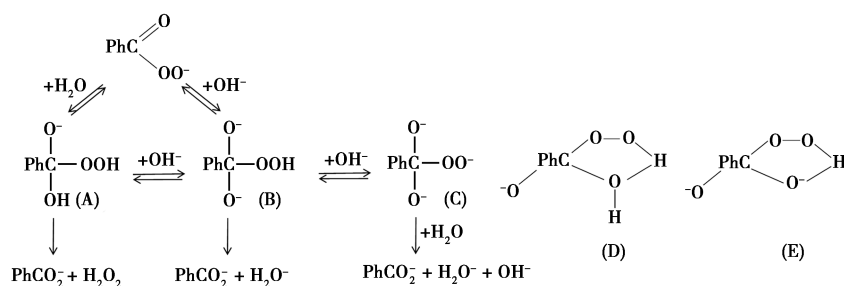


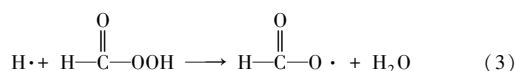
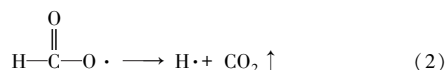
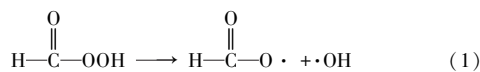
图 4 PBA 碱性环境水解分解反应机理

综合现有研究可知,过氧酸在碱性环境下水解特征表现为:pH 升高通过增强 OH⁻ 亲核性与中间体稳定性的双重作用下加速水解反应的发生,四面体中间体的形成与分解构成反应核心步骤,其稳定性直接影响整体动力学行为。

2.2 过氧酸自发分解

过氧酸在常温、避光且无显著催化剂存在的条件下,也会缓慢进行自发分解,且自发分解是一个放热反应,其速率随温度升高而显著加快。因此,在实际应用过氧酸时,自发分解也是需要着重考虑的危险因素之一。

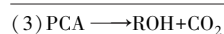
Sun 等^[22] 推测 PFA 的自发分解起始于—O—O—的均裂断裂,PFA 断裂产生羧基自由基[·C(O)OH]和羟基自由基(·OH)[反应式(1)]。·C(O)OH 进一步裂解生成氢自由基(·H)和 CO₂[反应式(2)],而·H 通过夺取其他过氧甲酸分子的氢原子生成 H₂O,同时形成新的·C(O)OH 维持链式反应[反应式(3)]。Klenk 等^[23] 通过实验发现,过氧酸的稳定性与其烷基链长度呈现正相关性,长链结构可显著提高化合物稳定性。



Leveneur 等^[24] 基于实验数据,计算出 PAA 和过氧丙酸(PPA)分解反应的动力学常数和反应能垒,见表1。PAA 通过水解生成乙酸和 H₂O 的能垒最小(反应1),但通过自发分解生成链烃分子、CO₂ 和 O₂ 的动力学常数最大(反应4)。PPA 通过自发分解生成链烃分子、CO₂ 和 O₂ 的能垒最小且动力学常数最大(反应4)。这验证了在相同环境中,过氧酸的烷基链长对其发生水解或自发分解反应具有一定的影响。

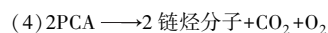
表1 过氧酸分解相关数据

反应式及相关数据	PAA	PPA
(1) PCA+H ₂ O → CA+H ₂ O ₂		
$k_1/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	2.45×10^{-6}	5.86×10^{-4}
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	80	45.39
(2) 2PCA → 2CA+O ₂		
$k_1/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	5.19×10^{-6}	1.72×10^{-5}
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	117	132



$$k_1/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \quad 1.06\times 10^{-4} \quad 1.77\times 10^{-5}$$

$$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad 115 \quad 150$$



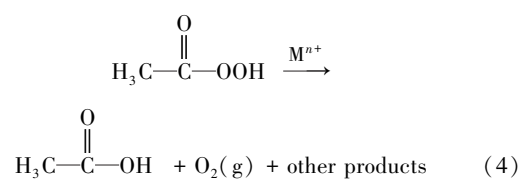
$$k_1/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}) \quad 5.28\times 10^{-6} \quad 6.77\times 10^{-7}$$

$$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad 117 \quad 13.9$$

综合现有研究可知,过氧酸的分解行为本质上是其热力学不稳定性和动力学路径选择共同作用的结果。自发分解路径受分子内电子分布、空间位阻及所在环境等的调控,且自由基分解通常与外界环境引发的链式反应密切相关。

2.3 过氧酸催化分解

金属离子催化在过氧酸分解过程中占据重要地位。其中,过渡金属因具备可变价态,催化活性尤为突出,痕量过渡金属离子即可催化过氧酸分解,这种催化作用与过氧酸的自发分解、水解反应形成竞争关系。郑建美^[25] 考察了金属离子对 PAA 分解速率的影响,结果显示 Cr³⁺、Al³⁺、Ni²⁺、Co²⁺ 等金属离子可引起 PAA 的快速分解,而 Hg²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Ag⁺ 等金属离子则引起 PAA 的缓慢分解,Mg²⁺、K⁺ 等金属离子则对 PAA 起到稳定作用。Kagan 等^[26] 通过自由基捕获实验验证了可变价金属(Mn²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Cu²⁺)催化过氧酸分解过程遵循自由基链式反应机理,总反应可表述为如下反应式:



Dutka 等^[27] 研究了过氧癸酸在锰、钴、铬、镍、铜等的金属醋酸盐和苯甲酸铈存在下的催化分解规律。结果表明,催化活性顺序为 Mn²⁺ > Co²⁺ > Ce³⁺ > Cr³⁺ > Ni²⁺ > Cu²⁺,推测过氧癸酸催化分解反应机理包括快速形成催化剂-过氧酸中间体复合物,中间体复合物随后释放催化剂分子生成过氧酸分解产物。

综上所述,过渡金属离子是过氧酸分解最有效的催化剂,其危害性远高于水解和自发分解。过渡金属离子通过可变价态引发自由基链式反应,在极低的浓度下引发过氧酸快速分解。因此,在过氧酸生成过程中不仅需要脱除金属离子,还需同时考虑残留过氧化氢的充分脱除。

3 过氧酸分解抑制

在过氧酸分解抑制方面,对抑制过氧酸水解和自发分解的措施相对较少,研究侧重点在于有效抑制金属离子对过氧酸的催化分解,最主要的方法是向过氧酸体系中添加金属整合剂。通常金属整合剂

能够通过配位作用与游离的金属离子结合,形成稳定的螯合物,从而降低金属离子的催化活性,减少过氧酸的催化分解。现有研究已系统探讨了多种稳定剂的作用机制与应用效果。表 2 为常用的螯合剂种类,由表 2 可知,常用的螯合剂主要包括无机磷酸盐类、有机羧酸类(如氨基羧酸、羟基羧酸、聚羧酸)、

表 2 金属离子常用螯合剂

螯合剂种类	水溶液中溶解性		有机溶剂中溶解性		可作用的金属离子种类	
	酸性	碱性	极性	非极性		
无机磷酸类	三聚磷酸钠	溶解,但水解	易溶,稳定	不溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}
	焦磷酸钠	溶解,但水解	易溶,稳定	不溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}
	六偏磷酸钠	溶解,但水解	易溶,稳定	不溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}
氨基羧酸类	乙二胺四乙酸(EDTA)	难溶	易溶,形成 EDTA 盐	DMSO、DMF 中可溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}
	次氨基三乙酸(NTA)	微溶	易溶,形成 NTA 盐	DMSO、DMF 中可溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}
	亚氨基二琥珀酸(IDS)	溶解	易溶	DMSO、DMF 中可溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}
羟基羧酸类	酒石酸	易溶	易溶	溶于乙醇、丙酮	不溶	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+}
	柠檬酸	易溶	易溶	溶于乙醇	不溶	Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , 应用广泛的弱有机酸螯合剂
	葡萄糖酸	易溶	易溶,形成葡萄糖酸盐	溶于乙醇	不溶	Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}
有机磷酸类	氨基三甲叉磷酸(ATMP)	易溶	易溶	不溶或微溶(醇)	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}
	羟基乙叉二磷酸(HEDP)	易溶	易溶	不溶或微溶(醇)	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
	二乙烯三胺五亚甲基磷酸(DTPMP)	易溶	易溶	不溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}
	羟基丙叉二磷酸(HPDP)	易溶	易溶	不溶或微溶	不溶	类似于 HEDP,对 Ca^{2+} , Fe^{3+} 等有良好螯合作用
	乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMP)	易溶	易溶	不溶	不溶	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 等,对高价金属离子尤其有效
	己二胺四甲叉磷酸	易溶	易溶	不溶	不溶	Fe^{3+} , Cu^{2+}
	α -羟基辛基磷酸(HPA)	可溶	易溶	可溶于醇类	不溶	Fe^{3+} , Cu^{2+}
聚羧酸类	聚丙烯酸	可溶	易溶	DMSO、DMF 中可溶	不溶	通过分散作用抑制 CaCO_3 , CaSO_4 成垢,不可螯合
	聚甲基丙烯酸	微溶	易溶	DMSO、DMF 中可溶	不溶	通过分散作用抑制 CaCO_3 , CaSO_4 成垢,不可螯合
有机磷酸酯	磷酸三丁酯(TBP)	不溶	不溶	易溶(醇、酮、醚)	可溶	作为溶剂萃取稀土、铀、钍、钷、锆、铪等金属离子
盐系无机非金属材料	羟基磷灰石(HAP)	可溶	不溶	不溶	不溶	作为吸附剂吸附重金属离子如 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}
有机胺类	双-1,6-亚乙基三胺	易溶	可溶	易溶	微溶	可与 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等形成配合物
	十一烷基丙基醚胺	可溶	微溶	易溶	可溶	通过胺基与石英、硅酸盐等表面的金属位点作用
羟肟酸类	苯丙羟肟酸	可溶	可溶	易溶于乙醇、丙酮	微溶	对稀土、钨、锡、铁等金属氧化物有螯合吸附作用
	2-乙基-2-己烯羟肟酸	可溶	可溶	易溶于有机溶剂	可溶	萃取铜、钼、稀土等

有机磷酸类、有机磷酸酯以及有机胺类等。不同种类的螯合剂因螯合能力及自身化学特性的差异,分别适用于不同的 pH 环境、温度条件及特定的金属离子种类,因此在实际应用中需根据具体的体系进行针对性选择。

在传统螯合剂抑制过氧酸分解方面, Yuan 等^[21]通过添加二乙烯三胺五乙酸(DTPA)或二乙烯三胺五甲叉磷酸(DTMPA)等金属螯合剂研究其对 PAA 稳定性的影响,结果显示该类金属螯合剂能够有效抑制过氧乙酸分解,且 DTMPA 的效果通常优于 DTPA。Koubek 等^[28]在碱性介质中测定了 PAA、过氧氯乙酸、过氧单磷酸、 H_2O_2 和叔丁基过氧化氢的分解动力学,通过加入乙二胺四乙酸(EDTA)抑制由痕量金属离子引起的过氧酸分解。结果表明,金属离子催化过氧酸分解速率显著降低。

在稳定剂体系创新方面,研究呈多元化发展趋势。郑建美^[25]选择部分螯合剂(8-羟基喹啉、邻二氮菲、酒石酸盐、草酸钠等)相互配合进行 PAA 稳定剂的研究,发现这些配位剂与金属离子能够形成稳定配合物,对金属离子具有较好的隐蔽作用,能够增加 PAA 的稳定性。Man 等^[29]将钙盐、锌盐等金属盐和 1-羟基乙叉基二磷酸、氨基酸盐等螯合剂的稳定化合物加入到含有过氧酸的组合物中,所得过氧酸组合物具有增强的保存期限和存储稳定性。

在特定应用场景下过氧酸稳定提升方面,徐淑莺等^[30]在过氧酸的漂白应用过程中发现 Ag^+ 或卤化物可以减少过氧酸的无效分解,此外,添加少量酰胺也可降低过氧酸的分解速率。此外,有研究选用 1-羟基亚乙基-1,1-二磷酸(HEDP)、乙二胺四亚甲磷酸(EDTMP)、二亚乙基三胺五亚甲磷酸(DTPMP)等磷酸或磷酸盐螯合过渡金属离子,制备了一种储存稳定的过氧羧酸用于抗微生物应用领域。在消毒领域,部分研究则选用二甲基氨基甲烷二磷酸、磷酰基丁二酸等包含 1 个或多个 $-CO_2H$ 、 $-OH$ 、胺官能团的多元磷酸作稳定剂,减少过氧化物使用过程中的无效分解。

现有研究提供了多种金属离子螯合剂,且具有一定的抑制分解作用,但仍停留在表观效果的对比,缺乏从分子水平上揭示稳定剂-金属离子-过氧酸三者之间的相互作用机制。此外,新型绿色螯合剂的研究较少,仍需开发具有靶向性的功效稳定剂,同时需重点关注稳定剂分子结构与过氧酸分解路径的构效关系,以及环境对稳定体系的协同

影响机制。

4 结语

综上所述,针对过氧酸的制备、分解与分解抑制已形成初步认知,但仍存在诸多关键科学问题亟待突破。在制备方面,速控步骤判定、中间体表征与路径调控机制需进一步阐明。水解过程中,不同酸碱条件下的反应路径与过渡态能量为速率调控提供了理论依据。分解行为方面,自发分解受分子结构与环境因素共同调控,金属催化分解涉及可变价金属的氧化还原循环,而自由基路径则与外界引发的链式反应密切相关。抑制剂研究虽已关注到螯合剂的协同效应,但其长期稳定性、体系适用性与环境友好性仍待提升。

目前,该领域研究仍面临以下挑战:缺乏原位实时监测技术,难以捕捉瞬态中间体的动态演化过程;现有分解理论多基于单一过氧酸体系,对实际工业生产复杂工况下杂质、溶剂等多因素协同作用机制认识不足;分解抑制选用方面,尤其是在无水过氧酸体系中,尚缺乏高效抑制性能与复杂体系适配性的新型抑制剂,且针对自发分解与水解的协同抑制措施仍较薄弱。

后续研究需明确稳定剂分子结构与过氧酸分解路径之间的构效关系,以及多尺度因素的协同作用机制。通过结合原位表征技术与理论计算,构建从微观机理到宏观行为的完整反应模型,从而为过氧酸类化合物的安全储存与工业应用提供理论基础与技术支撑。

参考文献

- [1] Leveneur S, Murzin D Y, Salmi T, *et al.* Synthesis of peroxypropionic acid from propionic acid and hydrogen peroxide over heterogeneous catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 147(2/3): 323-329.
- [2] 李彩琴, 刘荔贞, 张凯瑞, 等. 过氧酸与丙烯及衍生物环氧化反应的机理研究 [J]. *化学研究与应用*, 2017, 29(8): 1177-1182.
- [3] Leveneur S, Warna J, Salmi T, *et al.* Interaction of intrinsic kinetics and internal mass transfer in porous ion-exchange catalysts: Green synthesis of peroxycarboxylic acids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(19): 4101-4114.
- [4] Sun Y, Ni L, Papdaki M, *et al.* Reaction hazard and mechanism study of H_2O_2 oxidation of 2-butanol to methyl ethyl ketone using DSC, Phi-TEC II and GC-MS [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 66: 104177.
- [5] Hansen A S, Bhagde T, Qian Y J, *et al.* Infrared spectroscopic signa-

- ture of a hydroperoxyalkyl radical ($\cdot\text{QOOH}$) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2022, 156(1): 014301.
- [6] Qian Y N, Xu W, Zhan J H, *et al.* Atomic insights into the thermal runaway process of hydrogen peroxide and 1, 3, 5-trimethylbenzene mixture: Combining ReaxFF MD and DFT methods [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 147: 578–588.
- [7] Kiejza D, Karpinska J, Leszczynska A, *et al.* Acceleration of the bisphenols oxidation in the Fe(III)/peracetic acid system with salicylic acid [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 411: 125697.
- [8] Markiton M, Ciemiega A, Maresz K, *et al.* Water-tolerant solid Lewis-acid sites: Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide in the presence of gallium-based silica catalysts [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 13602–13611.
- [9] Shang M J, Noel T, Su Y H, *et al.* High pressure direct synthesis of adipic acid from cyclohexene and hydrogen peroxide via capillary microreactors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(10): 2669–2676.
- [10] D'ans J, Frey W. Direkte Darstellung organischer Persäuren [J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1912, 45(2): 1845–1853.
- [11] Bunton C A, Lewis T A, Llewellyn D R. Tracer studies in the formation and reactions of organic per-acids [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1956: 1226–1230.
- [12] Swern D. Translated under the title *organicheskie reaktsii*, Moscow: Inostrannaya literatura [J]. *Organic Reactions*, 1956, 7: 476–544.
- [13] Zhao X B, Zhang T, Zhou Y J, *et al.* Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide, part I. Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, (284): 58–68.
- [14] Rubio M, Ramirez-galicia G, Lopez-nava L J. Mechanism formation of peracids [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2005, (726): 261–269.
- [15] Secco F, Celsi S. Kinetics of hydrolysis of peroxybenzoic acid in aqueous acidic solution [J]. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1971: 1792–1795.
- [16] Deary M E. Boric acid catalysed hydrolysis of peroxyacids [J]. *RSC Advances*, 2023, 13: 11826.
- [17] Da Silva W P, Carlos T D, Cavallini G S, *et al.* Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2020, 168: 115143.
- [18] D'ans J, Mattner J. Acetpersäure erleidet in verdünnter Natronlauge Hydrolyse in Wasserstoffperoxyd und Acetat. Durch Nebenreaktionen geht aktiver Sauerstoff verloren; Magnesiumhydroxyd und andere Stoffe verhindern diesen Verlust. Festes Magnesiumhydroxyd beschleunigt die Hydrolyse [J]. *Angew Chem*, 1951, 63: 368–370.
- [19] Koubek E. The kinetics and the mechanism of the decomposition of aliphatic peroxyacids in aqueous solutions [D]. Providence: Brown University, 1964.
- [20] Secco F, Venturini M, Celsi S. Kinetics and salt effects on the alkaline hydrolysis of perbenzoate ion [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1972, (5): 497–501.
- [21] Yuan Z, Ni Y, Van Heinigen A R P. Kinetics of the peracetic acid decomposition part II: pH effect and alkaline hydrolysis [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1997, 75: 42–47.
- [22] Sun X Y, Zhao X B, Du W, *et al.* Kinetics of formic acid-autocatalyzed preparation of performic acid in aqueous phase [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19: 964–971.
- [23] Klenk H, Gotz P H, Siegmeyer R, *et al.* Peroxy compounds organic [J]. *Ullmann's Encycl Ind Chem*, 2000, 7(9): 119–138.
- [24] Leveneur S, Salmi T, Musakka N, *et al.* Kinetic study of decomposition of peroxypropionic acid in liquid phase through direct analysis of decomposition products in gas phase [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, (62): 5007–5012.
- [25] 郑建美. 金属离子影响过氧乙酸分解速度的探讨及对策 [J]. *化学工程与装备*, 2007, (4): 8–12.
- [26] Kagan M J, Lubarsky G D. The intermediate stages of aldehyde oxidation. I. The catalytic action of manganese catalyst in the various stages of the process of acetaldehyde oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1935, (39): 837–847.
- [27] Dutka V S, Zagorskaya V V, Dutka Y V. Catalytic decomposition of aliphatic peroxy acids [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2010, 51(3): 364–369.
- [28] Koubek E, Haggert M L, Battaglia C J, *et al.* Kinetics and mechanism of the spontaneous decompositions of some peroxyacids, hydrogen peroxide and t-butyl hydroperoxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85(15): 2263–2268.
- [29] Man V F, Lascotte K G, Killeen Y M, *et al.* 增强稳定性的过酸组合物: CN 102197025A [P]. 2011–09–21.
- [30] 徐淑莺, 邱玉贵. 过渡金属离子在过氧酸漂白中的作用及控制 [J]. *广东造纸*, 2000, (6): 12–15. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>