

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 642.043.43 : 541.135.88 : 541.127

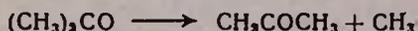
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД  
 ДИТРЕТ.БУТИЛПЕРЕКИСИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

С. С. БАГДАСАРЯН, Г. Ш. АЛАВЕРДЯН, И. А. ВАРДАНЯН  
 и А. Б. НАЛБАНДЯН

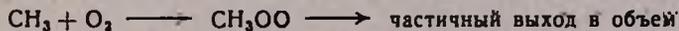
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1979

В работах [1, 2], в отличие от принятых представлений, показано, что распад органических перекисей в газовой фазе на твердой поверхности происходит не по молекулярному, а по радикальному механизму. Недавно нами было установлено, что при распаде гидроперекиси трет.бутила при комнатной температуре на платиновой сетке также образуются перекисные радикалы, частично переходящие в объем. В продуктах реакции в соответствии с литературными данными [3—5] обнаруживаются преимущественно трет.бутиловый спирт и ацетон. На основе этого были рассмотрены некоторые вероятные стадии процесса, протекающего на поверхности, в котором образование ацетона связывается со следующими реакциями:



а перекисного радикала—с реакцией



Целью настоящего исследования является установление на примере дитрет.бутилперекиси возможности гетерогенного радикального распада диалкилперекисей и протекания вышеуказанных стадий. Для решения последней задачи дитрет.бутилперекись может рассматриваться как вероятный источник радикалов  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ .

Исследование распада дитрет.бутилперекиси проводилось в интервале температур 175—225° в газовой фазе в проточном реакторе при атмосферном давлении по методике, описанной в работе [6]. Подача перекиси осуществлялась с помощью азота, содержащего ~ 0,5%  $\text{O}_2$  и пропускаемого

го через емкость с 98% перекисью при температуре 0°. Продукты распада анализировались хроматографически, а радикалы—методом ЭПР.

Катализатор представлял собой пятислойную платиновую сетку (толщина проволоки одного слоя  $l=0,01$  см, диаметр  $d=1$  см). При 225° в процессе распада дитрет.бутилперекиси был записан сигнал ЭПР, приведенный на рисунке и принадлежащий радикалу типа  $RO_2$ . Концентрация радикалов достигает  $\sim 10^{13}$  *част/см<sup>3</sup>*.

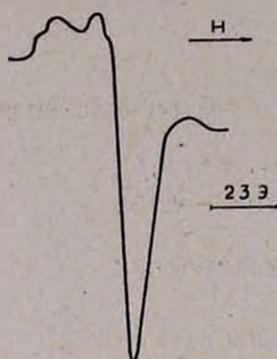
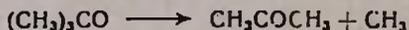
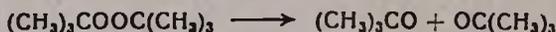


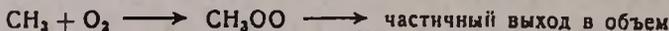
Рис. Спектр ЭПР радикалов  $RO_2$ .

Хроматографический анализ показал, что основным продуктом является ацетон в количестве  $\sim 3 \cdot 10^{18}$  *част/см<sup>3</sup>* при  $\tau = 1,1 \cdot 10^{-2}$  сек. Расход дитрет.бутилперекиси составлял не более 5%. Скорость распада дитрет.бутилперекиси значительно меньше скорости распада трет.бутилгидроперекиси в тех же условиях. В отсутствие катализатора в условиях опытов радикалы не обнаруживаются.

На основании экспериментальных данных можно заключить, что распад дитрет.бутилперекиси на поверхности происходит по следующему основному направлению, включающему вышеуказанные стадии, которые могут иметь место и при распаде  $(CH_3)_2COOH$ :



и



Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизма газофазного гетерогенного распада гидроперекиси трет.бутила и диалкилперекисей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, № 2, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 231, № 2, 362 (1976).
3. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).
4. R. Hlatt, J. Clipsham, T. Visser, Can. J. Chem., 42 2754 (1964).
5. A. B. Harte, R. A. Ross, J. Catalysis, 2, 121 (1963).
6. А. Б. Налбандян, А. А. Макташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975 г.