

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 642.043.43 : 541.135.86 : 541.127

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ДИТРЕТБУТИЛ-
ПЕРОКСИДА МЕТОДОМ ЭПР НА МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ

С. С. БАГДАСАРЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1985

Показано, что гидропероксид третичного бутила (ГПТБ) распадается на металлопорфириновых катализаторах с образованием радикалов типа $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ и CH_3O_2 .

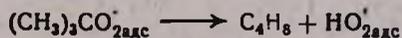
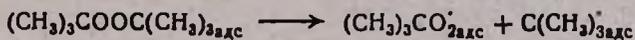
С целью установления возможности радикального распада паров дитретбутилпероксида (ДТБП) на металлопорфириновых катализаторах и подтверждения механизма распада ГПТБ, исследовался распад ДТБП на катализаторах медный комплекс тетраметилового эфира гематопорфирина-IX (CuTMЭГП-IX) и медь тетраметоксифенилпорфирин (CuTMOФП) по методике, описанной в [1]. CuTMOФП и CuTMЭГП-IX —таблетки, прессованные из порошка, с геометрической поверхностью $\sim 1 \text{ см}^2$.

Концентрация паров ДТБП в потоке газа-носителя азота составляла $6,2 \cdot 10^{13}$, $1 \cdot 10^{15}$ и $1,5 \cdot 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$.

На катализаторе CuTMЭГП-IX при распаде ДТБП ($6,2 \cdot 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$) вплоть до 503К радикалы не обнаруживаются, а в качестве продуктов реакции образуются заметные количества изобутилена и небольшие количества ацетона. Баланс по углероду соблюдается с точностью $\pm 10\%$.

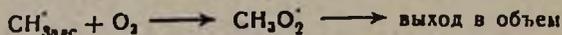
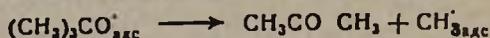
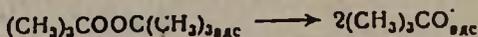
Кинетическая кривая распада ДТБП и кривые накопления изобутилена и ацетона получены при 503К. Количество образовавшегося изобутилена составляет $\sim 85\%$ от израсходованного количества ДТБП при $\tau=0,4$ (τ —величина, обратно пропорциональная объемной скорости струи газа).

Преимущественное образование изобутилена и соблюдение баланса в этих условиях эксперимента говорят о том, что распад ДТБП протекает преимущественно с разрывом C—O связи



как и в случае распада ГПТБ на металлопорфириновых катализаторах при низких температурах (293—399К).

С целью обнаружения радикалов при распаде ДТБП концентрацию исходного ДТБП увеличили до $1,5 \cdot 10^{16}$ *част.см⁻³*. При 399К количество распавшегося ДТБП ниже чувствительности применяемого метода анализа. Состав продуктов изменился: в продуктах реакции распада обнаруживаются ацетон в количествах $\sim 6 \cdot 10^{13}$ *част.см⁻³* и пероксидные радикалы $\sim 1 \cdot 10^{13}$ *част.см⁻³*. На этом основании можно заключить, что в этих условиях эксперимента ДТБП распадается с гомолизом пероксидной связи, как в случае распада ДТБП на платиновом катализаторе [2].



На катализаторе CuTMOФП при распаде ДТБП ($1 \cdot 10^{15}$ *част.см⁻³*) пероксидные радикалы обнаруживаются лишь при 293К, а из продуктов наблюдается только изобутилен. При $\tau=0,4$ концентрация радикалов $3,6 \cdot 10^{12}$ *част.см⁻³*, концентрация изобутилена $3 \cdot 10^{12}$ *част.см⁻³*. Количество распавшегося ДТБП ниже чувствительности применяемого метода анализа, т. е. при низких температурах на катализаторе CuTMOФП распад ДТБП, как и распад ГПТБ, идет с разрывом С—О связи. Кинетические кривые накопления пероксидных радикалов и изобутилена при 293 К представлены на рис. 1. При повышении температуры от 323 до 483 К радикалы не обнаруживаются, и состав продуктов реакции меняется. В интервале температур 293—399 К концентрация изобутилена выше концентрации ацетона. Выше 399 К концентрация ацетона преобладает над концентрацией изобутилена (рис. 2).

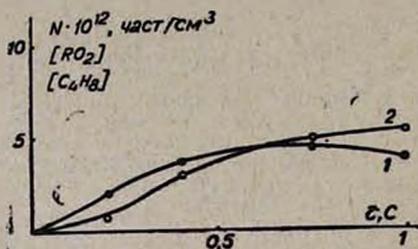


Рис. 1. Кинетические кривые накопления пероксидных радикалов (1) и изобутилена (2) при температуре 293 К.

Следует обратить внимание также на особое поведение изобутилена с изменением температуры. Его концентрация, как это видно из рис. 2, в интервале температур 293—399К падает, а затем с увеличением температуры до 483К снова начинает возрастать.

О количествах распавшегося ДТБП можно говорить только начиная с 399К при $\tau=1$. Однако судя по сумме образовавшихся продуктов—изобутилена и ацетона—можно предположить, что при распаде ДТБП на катализаторе CuTMOФП в интервале 293—483К имеет место явление отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции, объясняемое изменением механизма реакции, наблюдаемое при окислении многих органических соединений.

Такое поведение изобутилена, а также тот факт, что ацетон появляется примерно с 399К, подтверждают, что распад ГПТБ в интервале

384

температур 293—399К протекает преимущественно с разрывом С—О связи, а при температуре выше 399К—с гомолизом пероксидной связи.

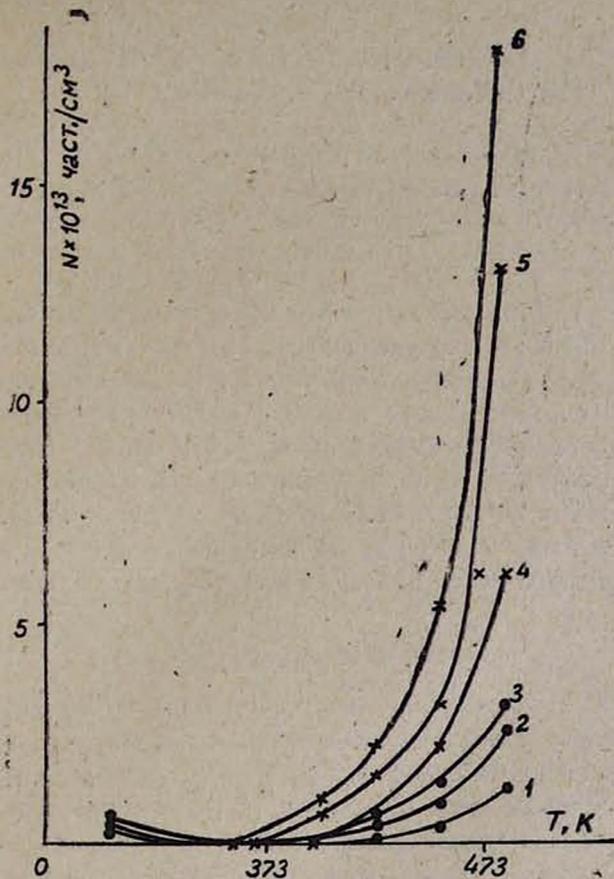


Рис. 2. Зависимость концентраций изобутилена (1, 2, 3) и ацетона (4, 5, 6) от температуры при $\tau=0,4$ (1, 4), $\tau=0,75$ (2, 5) и $\tau=1,0$ (3, 6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 380.
2. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 253.