

РЕАКЦИИ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РАДИКАЛОВ НА МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

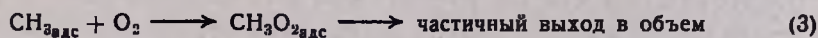
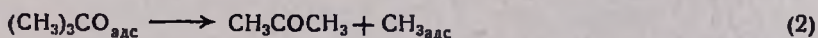
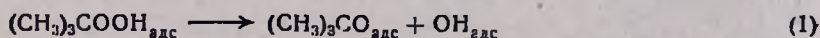
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

Показано, что распад паров гидропероксида третичного бутила (ГПТБ) и дитретбутилпероксида (ДТБП) на металлопорфириновых катализаторах в интервале температур 293—498 К протекает с образованием радикалов. В случае ГПТБ при 293—399 К в газовую фазу преимущественно выходят радикалы $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$, а при 399—508 К—радикалы CH_3O_2 . Показано, что в случае реакции радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ с продуктами распада ГПТБ на поверхности копропорфина меди образуется ДТБП.

Рис. 2, библ. ссылок 4.

В литературе имеются сведения [1] о том, что в жидкой фазе распад органических пероксидов на металлопорфиринах идет как гетеролитическим путем, так и гомолитическим. При распаде гидропероксида третичного бутила (ГПТБ) и дитретбутилпероксида (ДТБП) на металлических катализаторах [2, 3] в заметных количествах образуется ацетон, а в газовой фазе регистрируются пероксидные радикалы. Результаты объяснены с точки зрения гомолиза пероксидной связи:



В настоящей работе представлены результаты исследований радикального распада паров ГПТБ и ДТБП на металлопорфириновых катализаторах, а также взаимодействия образовавшихся радикалов на поверхности металлопорфиринового катализатора.

Исследования распада пероксидов проводились в потоке газа-носителя азота при атмосферном давлении в интервале 293—508 К на катализаторах: медь тетра-*n*-метоксифенилпорфирин (Cu ТМОФП), медный комплекс тетраметилового эфира гематопорфина-IX (Cu ТМЭП—IX), а также медь копропорфирин (Cu КП) в случае ГПТБ и Cu ТМОФП в случае ДТБП. Катализаторы—таблетки, прессованные из порошка с геометрической поверхностью $\sim 1 \text{ см}^2$, $[\text{ГПТБ}]_0 = 6 \cdot 10^{14} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$, $[\text{ДТБП}]_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ част} \cdot \text{см}^{-3}$. Методика опытов описана в [2].

В ходе опытов установлено, что в отсутствие катализатора в условиях настоящего эксперимента ГПТБ и ДТБП не распадаются.

С помощью метода ЭПР показано, что на исследуемых катализаторах распад ГПТБ и ДТБП происходит с образованием пероксидных радикалов, частично переходящих в газовую фазу. В продуктах реакции распада ГПТБ обнаружены заметные количества третбутилового

спирта, ацетона и небольшие количества изобутилена. Отношение концентраций спирта к ацетону на всех катализаторах при всех температурах больше единицы. Характерная кинетика распада ГПТБ на катализаторе Cu ТМЭГП—IX при 418 К в зависимости от условной величины τ (обратно пропорциональной объемной скорости (W) струи газа) представлена на рис. 1.

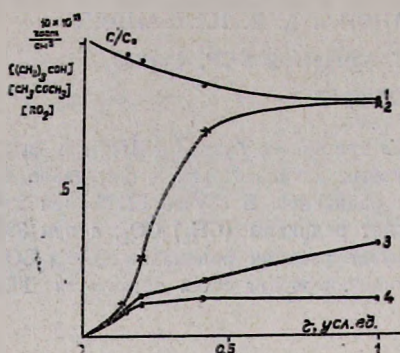


Рис. 1. Кинетические кривые распада ГПТБ — (1) и накопления третбутилового спирта — (2), ацетона — (3), радикалов — (4) на катализаторе Cu ТМЭГП—IX при 418 К.

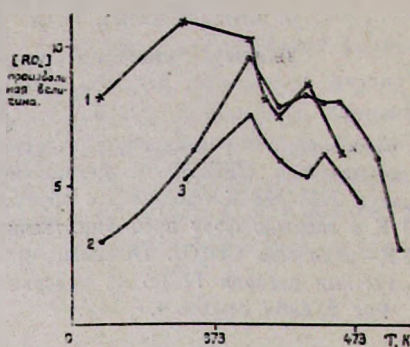


Рис. 2. Зависимость максимальной концентрации радикалов от температуры на катализаторах: 1 — Cu ТМОФП , 2 — Cu ТМЭГП—IX , 3 — Cu КП .

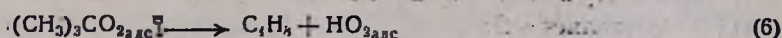
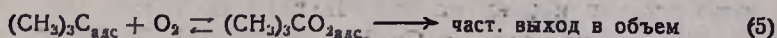
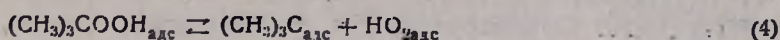
С наибольшей скоростью ГПТБ распадается на катализаторе Cu ТМОФП , а на Cu ТМЭГП—IX и Cu КП скорости близки друг к другу. Активность катализаторов в отношении радикального выхода при 10% превращении ГПТБ убывает в следующем порядке: Cu ТМЭГП—IX , Cu КП , Cu ТМОФП при всех температурах, т. е. скорость гетерогенного взаимодействия радикалов с образованием инертных продуктов больше на катализаторе Cu ТМОФП . С повышением температуры от 293 до 508 К радикальный выход падает на всех катализаторах. На Cu ТМЭГП—IX при 353 К доля радикалов, перешедших в газовую фазу, составляет $\sim 85\%$.

Наблюдаемая зависимость максимальной концентрации радикалов от температуры при $\tau=0,4$ на исследуемых катализаторах необычна (рис. 2). Как видно, имеются два участка их роста с увеличением температуры при непрерывном возрастании количеств израсходованного ГПТБ, что свидетельствует о наличии двух типов пероксидных радикалов, переходящих в газовую фазу. Об этом говорит также и изменение состава продуктов реакции.

Абсолютная концентрация изобутилена с ростом температуры несколько растет, но отношение $[\text{C}_4\text{H}_8]/\Delta[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]$ при 418 К в 5 раз меньше, чем при 293 К ($\tau=0,4$). Обращает на себя внимание тот факт, что при температурах 293—353 К $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]/[\text{RO}_2] < 1$ выше 353 К > 1 .

В случае гомолиза пероксидной связи концентрация радикалов CH_3O_2 не может превышать концентрацию ацетона. Эти данные говорят о том, что при низких температурах в газовой фазе регистрируются

отличные от CH_3O_2 пероксидные радикалы. Исходя из этих данных сделано заключение, что при низкотемпературном распаде ГПТБ обнаруживаются пероксидные радикалы. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$, образование которых возможно следующим образом:



Уменьшение отношения $[\text{C}_4\text{H}_8]/\Delta[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]$ и концентрации радикалов с возрастанием температуры от 399 К для Си КП и Си ТМОФП- IX и от 353 К для Си ТМОФП говорит о том, что реакции (4) и (5) обратимы.

При $T > 399$ К преобладание концентрации ацетона над концентрацией радикалов указывает на преимущественный выход в газовую фазу радикалов CH_3O_2 .

Экспериментальные результаты, полученные при распаде ДТБП на Си ТМОФП, также свидетельствуют о возможности распада ГПТБ по С—О связи. При распаде ДТБП на Си ТМОФП пероксидные радикалы обнаруживаются лишь при 293 К, а в продуктах реакции распада—только изобутилен, т. е. в этих условиях распад ДТБП идет с разрывом С—О связи. При повышении температуры от 323 до 483 К радикалы не обнаруживаются и состав продуктов реакции меняется, выше 399 К концентрация ацетона преобладает над концентрацией изобутилена. Поскольку количество распавшегося пероксида при $T < 399$ К не поддавалось точному анализу, то о ходе температурной зависимости реакции распада пероксида судили на основании данных о концентрациях продуктов реакции. С ростом температуры скорость реакции уменьшается до 399 К, а затем снова возрастает. Можно заключить, что в случае распада ДТБП наблюдается отрицательный температурный коэффициент максимальной скорости реакции, обусловленный сменой механизма реакции.

Реакции пероксидных радикалов типа $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ и CH_3O_2 на поверхности Си КП исследовались в интервале 313—453 К. Источником этих радикалов являлась реакция распада ГПТБ на Си ТМОФП при 313 и 428 К, соответственно. Образовавшиеся радикалы и непрореагировавший ГПТБ поступали через капилляр при давлении 0,3 Торр во второй съемный пирексовый реактор с катализатором Си КП. Методика опытов описана в работе [4].

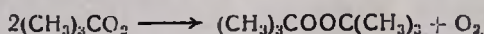
При исследовании реакций пероксидных радикалов на поверхности Си КП установлено, что уменьшение концентрации радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ начинается с температуры 398 К, а уменьшение концентрации радикалов CH_3O_2 —с 323 К. Этот факт объясняет данные по радикальному распаду ГПТБ на металлопорфиринах, на которых радикальный выход $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ ($T=293$ —399 К) больше, чем CH_3O_2 ($T=399$ —508 К).

При поступлении смеси ГПТБ + $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ на поверхность Си КП превращение ГПТБ составляет ~25% при 453 К, а в продуктах реакции обнаруживаются ацетон, третбутиловый спирт, небольшие количества метилового спирта, а также ДТБП. В отсутствие радикалов при 443 К превращение ГПТБ составляет ~5%. В продуктах распада ГПТБ ДТБП не обнаруживается. Из полученных данных следует, что радикалы инициируют распад ГПТБ на Си КП.

При поступлении на Си КП смеси ГПТБ + CH_3O_2 превращение ГПТБ составляет ~23%, и состав продуктов меняется. В продуктах реакции обнаруживаются значительные количества метилового спирта, третбутиловый спирт и ацетон в количествах меньших, чем в случае смеси ГПТБ + $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$, а также новый продукт. По аналогии с ДТБП можно предположить, что это диметилпероксид (ДМП). Действительно, использование синтезированного ДМП показало, что время его выхода совпадает со временем выхода нового продукта.

Отсутствие ДТБП при поступлении на Си КП смеси ГПТБ + CH_3O_2 при практически одинаковом расходе ГПТБ указывает на то, что образование ДТБП связано с реакциями радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ на поверхности. В пользу этого вывода говорят следующие факты. При увеличении времени пребывания продуктов распада ГПТБ в горячей зоне в пирексовой трубке за пределами катализатора выход ДТБП не меняется.

На основании полученных данных сделано заключение, что ДТБП образуется вследствие рекомбинации радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ с образовавшимися радикалами при распаде ГПТБ на поверхности Си КП, возможно, по пути:



ՊԵՐՈՔՍԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ՝
ՄԵՏԱԶՊՈՐՖԻՆԻՆԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ԲԱԴԴՍԱՐՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

ԷՊՈ սպեկտրոմետրի հետ զուգակցված ռադիկալների սառեցման մեթոդով ցույց է տրված, որ հիդրոպերօքսիդի և երրորդային բուտիլ պերօքսիդի գոլորշիների քայքայումը մետաղադիֆիրինային կատալիզատորի վրա 293—498 К ջերմաստիճանային տիրույթում ընթանում է ռադիկալային մեխանիզմով:

Հիդրոպերօքսիդի դեպքում 293—399 К ջերմաստիճաններում գազային ֆազ են անցնում առավելապես $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ ռադիկալները, իսկ 399—508 К ջերմաստիճաններում՝ CH_3O_2 ռադիկալները: Ցույց է տրված, որ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ ռադիկալների և հիդրոպերօքսիդի քայքայման արգասիքների միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի դեպքում պղնձի կուպրոպորֆիրինի մակերեսին առաջանում է հիդրոպերօքսիդ:

THE REACTION OF PEROXY COMPOUNDS AND RADICALS ON THE METALLOPORPHIN CATALYSTS

S. S. BAGDASSARIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

By the radicals freezing kinetic method coupled with ESR spectrometer it has been shown that the decomposition of the vapours of tert-butyl hydroperoxide (TBH) and those of di-tert-butyl peroxide (DTBP) proceeds by formation of the radicals on the metalloporphin catalysts. In the case of TBH inside 293—399 K temperature range predominantly $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ radicals are passed to the gas phase and at 399—508 K— CH_3O_2 radicals old the same. It has been shown that in the case of the reaction between $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ radicals and the products of TBH decomposition formation of DTBP on the surface of copper porphin is observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ениколопян Н. С., Богданова К. А., Кармилова Л. В., Аскаров К. А. — Усп. хим., 1985, т. 54, № 3, с. 369.
2. Багдасарян С. С., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1982, т. 53, № 10, с. 631.
3. Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 253.
4. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1970, т. 193, № 1, с. 123.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 79—84 (1988 г.)

УДК 541.127.13+547.281.1+546.57

ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА СЕРЕБРЕ, НАНЕСЕННОМ НА ПЕМЗУ

Т. А. ГАРИБЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН, А. А. МУРАДЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VII 1986

Изучено окисление CH_2O на Ag /пемзе, пемзе и кварцевой насадке при атмосферном давлении в интервале 450—900 К. Установлено, что ниже 670 К процесс окисления CH_2O осуществляется только на серебре. В области температур 670—780 К происходит окислительное дегидрирование CH_2O до CO на пемзе. При 820 К и выше наблюдаются как окисление, так и дегидрирование CH_2O . Радикалы в газовой фазе не обнаружены.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 7.

Каталитическое окисление метанола на серебряных катализаторах и в настоящее время остается промышленным способом получения формальдегида. В работах [1—3] кинетическим методом вымораживания радикалов было изучено каталитическое окисление метанола на серебре, нанесенном на пемзу, и чистом металлическом серебре. Установлено, что в газовой фазе присутствуют большие концентрации ра-