

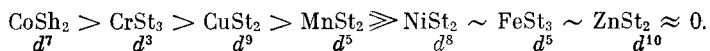
А. Я. ВАЛЕНДО, Ю. Д. НОРИКОВ, Э. А. БЛЮМБЕРГ,
академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ГЕТЕРОГЕННЫЕ И ГОМОГЕННЫЕ СТАДИИ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

В развитие исследований по влиянию твердых поверхностей на механизм цепных реакций жидкофазного окисления углеводородов (^{1, 2}) в настоящей работе изучено каталитическое действие окислов металлов на реакцию распада гидроперекиси изопропилбензола в жидкой фазе, которую можно рассматривать в качестве модельной реакции вырожденного разветвления цепи для процессов окисления. Природа окисла металла существенно влияет не только на скорость распада гидроперекиси, но и на селективность этой реакции (⁴).

Распад гидроперекиси изопропилбензола проводился при 70—90° С в изопропилбензольном растворе; при помощи газо-жидкостной хроматографии изучалась кинетика расходования гидроперекиси и накопления продуктов реакции (^{3, 4}). Для сопоставления характера изменения каталитической активности гетерогенных и гомогенных катализаторов в ряду соединений металлов IV периода изучена также кинетика распада гидроперекиси изопропилбензола в присутствии растворимых стеаратов металлов, в тех же условиях, в которых проводилось гетерогенное разложение гидроперекиси на окислах металлов.

Результаты этих опытов (рис. 1) приводят к следующему ряду убывающей активности стеаратов металлов:



Рассматривая эти результаты вместе с данными работы (⁴), можно сделать вывод об одинаковом характере связи между активностью катализатора и строением электронной оболочки катиона металла при гомогенном и гетерогенном распаде гидроперекиси изопропилбензола. Наиболее активными в распаде гидроперекиси как в гетерогенном, так и гомогенном катализе являются соединения, содержащие ионы металлов с электронной конфигурацией d^7 (CoSt_2 , Ni_2O_3) и d^3 (CrSt_2 , MnO_2). К малоактивным соединениям как в том, так и в другом случае относятся соединения, катионы которых имеют на d -электронной оболочке по 5 (MnSt_2 , FeSt_2 , Fe_2O_3) и 10 (ZiSt_2 , ZnO) электронов. Этот вывод указывает на общность механизма гомогенного и гетерогенного катализа в жидкофазных реакциях.

Механизм распада гидроперекиси изопропилбензола включает параллельное протекание нескольких гомогенных и гетерогенных стадий. Первичный акт распада гидроперекиси на радикалы с разрывом связи —O—O— происходит только на поверхности катализатора, молекулярный и цепной распад гидроперекиси в объеме жидкости полностью отсутствует (⁷). Скорость расходования гидроперекиси изопропилбензола в присутствии Fe_2O_3 оказалась равной скорости расходования ингибитора, реагирующего с образовавшимися свободными радикалами в объеме жидкости.

Этот вывод подтверждается также кинетическими данными по влиянию концентрации гидроперекиси изопропилбензола на скорость ее распада при постоянной концентрации катализатора Fe_2O_3 . Из рис. 2а видно, что начальная скорость w_0 распада гидроперекиси сначала нарастает, а затем становится независимой от концентрации гидроперекиси. Такой характер кривой свидетельствует о том, что при достаточной концентрации гидроперекиси, все активные центры катализатора оказываются связанными в комплекс с гидроперекисью и величина w_0 определяется только скоростью распада комплекса на радикалы.

Непосредственное экспериментальное доказательство перехода радикалов с поверхности катализатора в объем жидкости получено нами совмест-

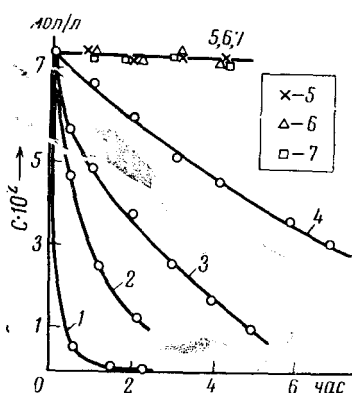


Рис. 1

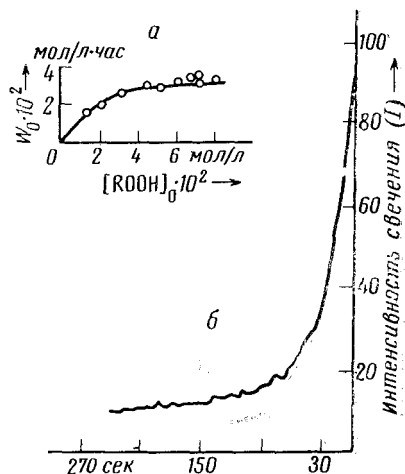


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые распада гидроперекиси изопропилбензола катализированного ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) стеаратами металлов: 1 — CoSt_2 ; 2 — CuSt_2 ; 3 — CrSt_3 ; 4 — MnSt_2 ; 5 — ZnSt_2 ; 6 — NiSt_2 ; 7 — FeSt_3 . Температура $71,6^\circ$, растворитель — изопропилбензол

Рис. 2. а — зависимость начальной скорости расходования гидроперекиси изопропилбензола от ее концентрации в изопропилбензоле. Температура $71,6^\circ$, катализатор Fe_2O_3 . б — кривая затухания хемилюминесценции раствора гидроперекиси изопропилбензола в бензоле после отфильтровывания катализатора. Температура 20°C , катализатор Fe_2O_3

но с А. А. Вичутинским с помощью метода хемилюминесценции. Опыты проводились следующим образом. Раствор гидроперекиси изопропилбензола в бензоле встряхивался с 100 мг катализатора Fe_2O_3 . Затем катализатор быстро отфильтровывался через бумажный фильтр и раствор переводился в ячейку хемилюминесцентной установки⁽⁵⁾. Для усиления интенсивности свечения в раствор вводился активатор — 9,10-дибромантрацен в количестве 0,3 мг на 1 мл.

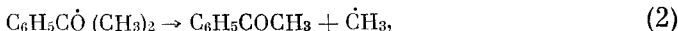
Если распад гидроперекиси сопровождается выходом образовавшихся радикалов в объем жидкости, то следует ожидать появления свечения раствора, вызванного рекомбинацией радикалов, прошедших через фильтр вместе с раствором. При этом интенсивность сигнала должна падать во времени из-за отсутствия источника образования радикалов и их расходования в результате рекомбинации. Именно такое явление и наблюдается на опыте (рис. 2б). Контрольные опыты показали, что раствор гидроперекиси без предварительного контакта с катализатором в этих условиях свечения не дает.

Последующие реакции образовавшихся при распаде гидроперекиси изопропилбензола алкоксильных радикалов RO^\cdot протекают как гомогенным,

так и гетерогенным путем. Образование диметилфенилкарбинола является гомогенной реакцией



Ацетофенон образуется в результате изомеризации и распада радикала RO^* по реакции:



протекающей при участии гетерогенного катализатора.

О гетерогенном характере этой реакции свидетельствуют данные рис. 3, из которого видно, что выход ацетофенона существенно различен при катализе распада гидроперекиси окислами разных металлов и значительно превышает выход ацетофенона при распаде гидроперекиси в присутствии гомогенного инициатора — перкарбоната. Так, например, выход кетона на распавшуюся гидроперекись в изопропилбензольном растворе при 72° со-

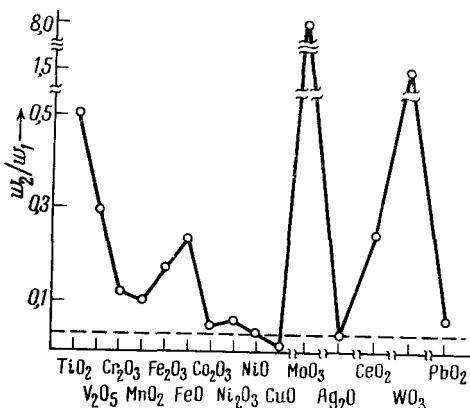


Рис. 3. Отношения начальных скоростей образования ацетофенона w_2 и диметилфенилкарбинола w_1 при распаде гидроперекиси изопропилбензола в присутствии окислов металлов. Растворитель — изопропилбензол, температура $71,6^\circ$. Пунктирная линия — величина отношения w_2/w_1 при распаде гидроперекиси, индуцированном перкарбонатом

ставляет всего 1,8%, если распад индуцируется перкарбонатом, и повышается до 17—18% от распавшейся гидроперекиси при катализе окислами Fe_2O_3 и FeO в тех же условиях. Таким образом, скорость гомогенной реакции образования ацетофенона может считаться пренебрежимо малой, а реакция изомеризации и распада радикала $C_6H_5CO^*(CH_3)_2$ может быть отнесена к гетерогенным стадиям механизма распада гидроперекиси изопропилбензола в присутствии окислов металлов. Об этом же свидетельствуют значения разности энергии активации двух конкурирующих реакций радикала — реакции (1) и (2).

Энергии активации расходования гидроперекиси и образования продуктов, измеренные по начальным скоростям для распада гидроперекиси изопропилбензола в присутствии Fe_2O_3 имеют следующие значения: расходование гидроперекиси 18 ккал/моль, накопления диметилфенилкарбинола 17 ккал/моль, ацетофенона 21 ккал/моль, т. е. разность энергий активаций $\Delta E = E_2 - E_1 = 4$ ккал/моль. Для некатализируемого распада гидроперекиси изопропилбензола $E_2 - E_1 = 9$ ккал/моль по данным (6). Эти различия в ΔE указывают на то, что энергия активации реакции (2) при катализированном окислами металлов распаде гидроперекиси изопропилбензола снижается за счет облегчения распада радикала RO на поверхности катализатора по сравнению с его гомогенным распадом в объеме жидкости.

Реакции рекомбинации радикалов RO и RO_2 , образующихся при распаде гидроперекиси изопропилбензола в присутствии окислов металлов, протекают как гомогенным, так и гетерогенным путем. Было установлено участие поверхности катализатора в процессе рекомбинации радикалов RO_2 с образованием дикумилперекиси*. Таким образом, состав продуктов

* Л. В. Салуквадзе, Ю. Д. Нориков, А. Я. Валендо, Э. А. Блюмберг — неопубликованные данные.

распада гидроперекиси изопропилбензола. Несмотря на то что радикалы выходят в объем жидкости, в значительной степени определяется гетерогенными реакциями продолжения (реакция (2)) и обрыва цепи (при малых значениях длины цепи, характерных для изучаемой реакции).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. ² Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль, ДАН, 151, № 5, 1127 (1963). ³ А. Я. Валендо, Ю. Д. Нориков, Изв. АН БССР, ОХН, 1968, 125. ⁴ А. Я. Валендо, Ю. Д. Нориков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 275. ⁵ В. Я. Шляпихин, О. Н. Карпухин и др., Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», 1966. ⁶ G. Twigg, G. Godin et al., Erdöl u. Kohle, 15, 20 (1962). ⁷ А. Я. Валендо, Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, Нефтехимия, 9, 866 (1966).