

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

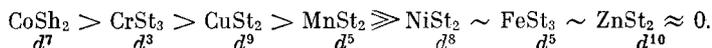
А. Я. ВАЛЕНДО, Ю. Д. НОРИКОВ, Э. А. БЛЮМБЕРГ,  
академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

### 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 (<sup>1, 2</sup>) 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 (<sup>4</sup>).

Распад гидроперекиси изопропилбензола проводился при 70—90° С в изопропилбензольном растворе; при помощи газо-жидкостной хроматографии изучалась кинетика расходования гидроперекиси и накопления продуктов реакции (<sup>3, 4</sup>). 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 (<sup>4</sup>), 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  $d^7$  ( $\text{CoSt}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) и  $d^3$  ( $\text{CrSt}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ). К малоактивным соединениям как в том, так и в другом случае относятся соединения, катионы которых имеют на  $d$ -электронной оболочке по 5 ( $\text{MnSt}_2$ ,  $\text{FeSt}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и 10 ( $\text{ZiSt}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) 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 (<sup>7</sup>). Скорость расходования гидроперекиси изопропилбензола в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 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-

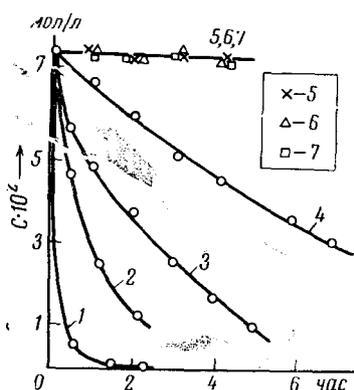


Рис. 1

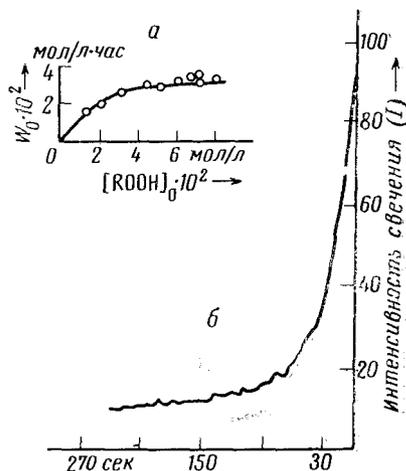


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые распада гидроперекиси изопропилбензола катализированного ( $C = 1 \cdot 10^{-4}$  мол/л) стеаратами металлов: 1 —  $\text{CoSt}_2$ ; 2 —  $\text{CuSt}_2$ ; 3 —  $\text{CrSt}_3$ ; 4 —  $\text{MnSt}_2$ ; 5 —  $\text{ZnSt}_2$ ; 6 —  $\text{NiSt}_2$ ; 7 —  $\text{FeSt}_3$ . 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . б — кривая затухания хемилюминесценции раствора гидроперекиси изопропилбензола в бензоле после отфильтровывания катализатора. Температура  $20^\circ \text{C}$ , катализатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

но с А. А. Вичутинским с помощью метода хемилюминесценции. Опыты проводились следующим образом. Раствор гидроперекиси изопропилбензола в бензоле встряхивался с 100 мг катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Затем катализатор быстро отфильтровывался через бумажный фильтр и раствор переводился в ячейку хемилюминесцентной установки<sup>(5)</sup>. Для усиления интенсивности свечения в раствор вводился активатор — 9,10-дибромантрацен в количестве 0,3 мг на 1 мл.

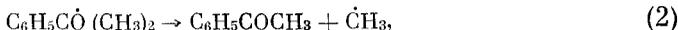
Если распад гидроперекиси сопровождается выходом образовавшихся радикалов в объем жидкости, то следует ожидать появления свечения раствора, вызванного рекомбинацией радикалов, прошедших через фильтр вместе с раствором. При этом интенсивность сигнала должна падать во времени из-за отсутствия источника 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  $\text{RO}^\cdot$  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  $72^\circ$  со-

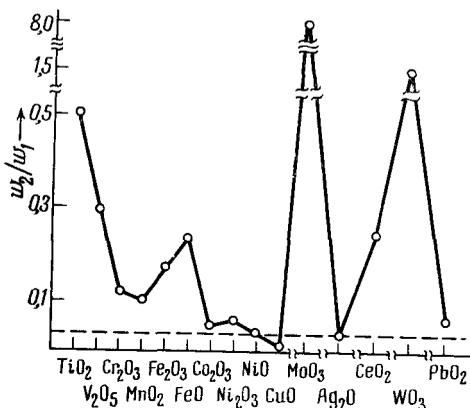


Рис. 3. Отношения начальных скоростей образования ацетофенона  $w_2$  и диметилфенилкарбинола  $w_1$  при распаде гидроперекиси изопропилбензола в присутствии окислов металлов. Растворитель — изопропилбензол, температура  $71,6^\circ$ . Пунктирная линия — величина отношения  $w_2/w_1$  при распаде гидроперекиси,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

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