

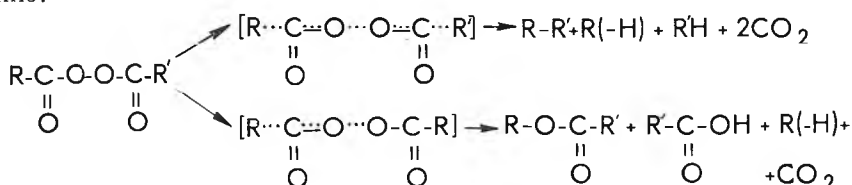


УДК 661.729:543.420.60

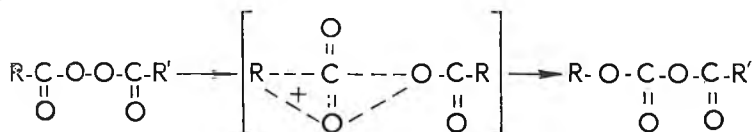
А. М. ЛАЗАРЕВА, А. И. СТАНКЕВИЧ

ОБ ОЦЕНКЕ УЧАСТИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ДИАЦИЛПЕРОКСИДОВ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Известно [1], что при радикальном разложении диацильных пероксидов образующиеся ацилоксирадикалы подвергаются декарбоксилированию:

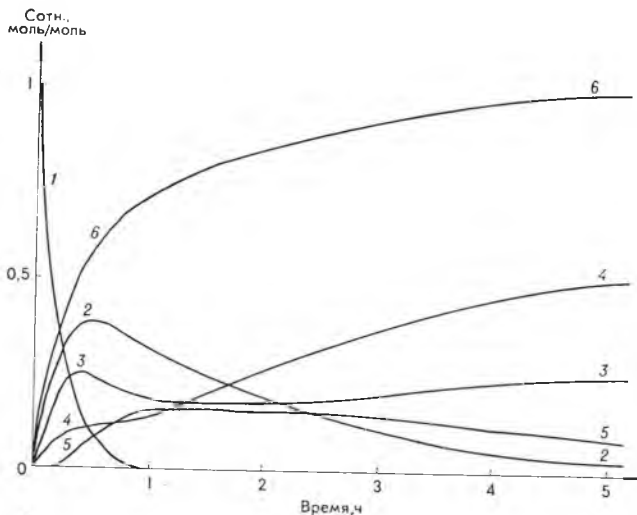


Однако выход карбонильных соединений по радикальному механизму, как правило, невысок. В то же время установлено [2], что в термоллиз многих диацильных пероксидов вносят вклад гетеролитические процессы. В этом случае значительная часть карбоксильных групп остается в образующихся соединениях. Например, при внутримолекулярной перегруппировке пероксида в (ацил)алкилкарбонат, обе карбонильные группы сохраняются:



В связи с этим считалось [3], что по выходу углекислого газа при термоллизе диацилпероксидов можно достаточно однозначно судить о соотношении гомолитических и гетеролитических путей этой реакции. В настоящей работе определено количество выделившегося CO_2 в процессе термоллиза пероксида (ацетил)-2-метилпропаноила (I) при 343 К в бензоле и пероксида дибензоила (II) в хлорбензоле при 385 К. Пероксид I является простейшим представителем диацилпероксидов, термоллиз которых уже при обычных условиях (неполярная среда) сопровождается конкурирующими процессами, а пероксид II разлагается только по радикальному механизму, поэтому представляется интересным сравнить доли выделившегося углекислого газа для этих пероксидов.

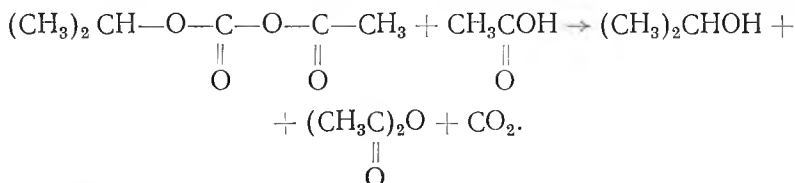
Содержание образовавшегося CO_2 при термоллизе пероксидов I и II устанавливали по привесу аскаритовой трубки. Относительная ошибка определения CO_2 составляла 2%. Для пероксида II количество выделившегося CO_2 пропорционально доле распавшегося пероксида, и к моменту завершения реакции выделяется 1,77 моля CO_2 на моль пероксида. Для пероксида I количество выделившегося CO_2 не соответствовало ожидаемому и продолжало увеличиваться даже после полного распада пероксида. Ранее было установлено [4], что в указанных для пероксида I



Изменение относительных концентраций (моль/моль пероксида) карбонилсодержащих соединений при термолитическом разложении пероксида I:

1 — пероксид; 2 — (ацетил)изопропилкарбонат; 3 — уксусная кислота; 4 — изопронилацетат; 5 — уксусный ангидрид; 6 — углекислый газ

условиях выход карбонильных соединений составляет: (ацетил)изопропилкарбонат — 50 %, уксусная кислота — 34 %, изопронилацетат — 12 %. Исходя из этого к моменту полного распада пероксида I должно было бы произойти выделение 0,54 моля CO_2 на моль распавшегося пероксида. Из кривых накопления продуктов, приведенных на рисунке, видно, что в действительности к этому моменту выделилось 0,72 моля CO_2 на моль распавшегося пероксида, а в конечном счете — 1,01 моля CO_2 на моль пероксида. Завышенный выход CO_2 к концу реакции и продолжающееся его выделение после этого момента объясняется взаимодействием (ацетил)изопропилкарбоната с уксусной кислотой по реакции



В результате почти половина выделившегося CO_2 относится к нерадикальным процессам термолитического разложения пероксида I, в то время как для пероксида II весь CO_2 образуется при декарбоксилировании радикалов. По нашему мнению, определение выхода CO_2 не позволяет однозначно судить о соотношении гомолитических и гетеролитических путей этой реакции. Вместе с тем имеется отличие в выделении CO_2 для пероксида, разлагающегося по радикальному механизму, и пероксида, превращение которого идет с участием конкурирующих процессов. В первом случае количество CO_2 высоко, и его выделение заканчивается к моменту распада пероксида, во втором — выход CO_2 значительно ниже, и его выделение продолжается после полного распада пероксида.

Таким образом, определение выхода CO_2 позволяет только установить наличие или отсутствие гетеролитических процессов при термолитическом разложении диацилпероксидов.

Список литературы

1. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М., 1977. С. 510.
2. Яблоков В. А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 9. С. 1711.
3. Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М., 1979. С. 77, 155.
4. Станкевич А. И., Зятков И. П., Лазарева А. М., Ельницкий А. П. // ЖОрХ. 1980. Т. 16. № 9. С. 1823.