

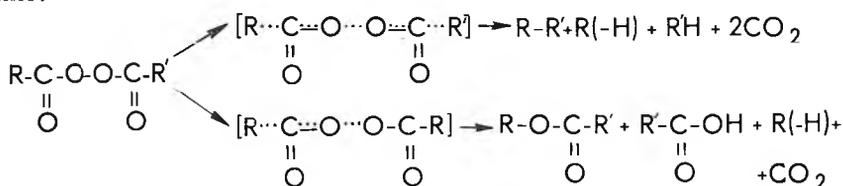


УДК 661.729:543.420.60

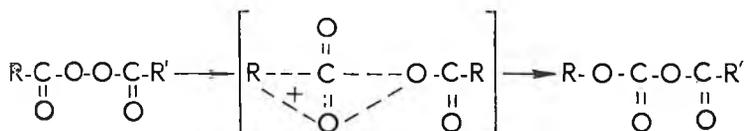
А. М. ЛАЗАРЕВА, А. И. СТАНКЕВИЧ

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

