

## РАЗЛОЖЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ КАЛЬЦИЯ

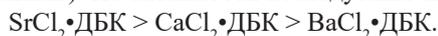
Нуруллина Н.М., Харлампида Х.Э., Батыршин Н.Н.<sup>а</sup>

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68  
e-mail: nyryllina@mail.ru*

Супрамолекулярные комплексы краун-эфиров и галогенидов щелочноземельных металлов, широко используемые в промышленных синтезах и в межфазном катализе, являются привлекательными объектами исследования реакций распада гидропероксидов, обладая способностью к комплексообразованию с органическими молекулами.

Для установления каталитической активности соединений металлов II подгруппы мы исследовали каталитическое разложение третичных гидропероксидов (изопропилбензола и третичного бутила) в присутствии комплексов краун-эфира дибензо-18-краун-6 (ДБК) с хлоридами кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), стронция ( $\text{SrCl}_2$ ), бария ( $\text{BaCl}_2$ ).

Все исследуемые соединения ускоряют распад гидропероксидов третичного бутила (ГПТБ) и изопропилбензола (ГПИПБ). По активности исследуемые катализаторы можно расположить в следующий ряд:



Кинетически установлено, что ГПТБ со всеми комплексами образует промежуточный интермедиат состава 3:1, при распаде гидропероксида изопропилбензола образуется комплекс состава  $\text{ROOH} : \text{Kat} = 2:1$ .

Оба гидропероксида имеют достаточно разветвленную структуру, однако наличие бензольного кольца в ГПИПБ, очевидно, представляет большее стерическое препятствие для образования комплекса 3:1.

Распад протекает последовательно: одновременно распадаются несколько комплексов различной стехиометрии ( $3\text{ROOH} \cdot \text{Kat}$ ,  $2\text{ROOH} \cdot \text{Kat}$ ,  $\text{ROOH} \cdot \text{Kat}$ ), что приводит к высоким наблюдаемым значениям констант скоростей распада и заниженным энергиям активации. Скорости распада ГПТБ оказываются более высокими, чем ГПИПБ, т.к. одновременно разлагаются 3 (против 2) промежуточных интермедиата различной стехиометрии.

Квантово-химическим методом подтверждено образование промежуточных комплексов в системе гидропероксид-катализатор, определена оптимизированная структура, установлен постадийный механизм их образования и распада.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания № 10.956.2017 (ПНИЛ 25.17).*