

РАЗЛОЖЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ КАЛЬЦИЯ

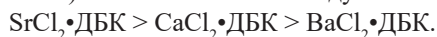
Харлампида Х.Э., Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, ул. К. Маркса, 68
e-mail: kharlampidi@kstu.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 (CaCl_2), стронция (SrCl_2), бария (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).