

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. ФОК и А. Б. НАЛБАНДЯН

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО РТУТЬЮ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 V 1952)

Нами ⁽¹⁾ было показано, что продуктами реакции фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления пропана при комнатной температуре являются преимущественно органические перекиси. Была отмечена также важность установления природы и строения перекисей для правильного понимания механизма реакции окисления углеводов.

Настоящее сообщение посвящено установлению природы и строению этих перекисей.

Получение значительных количеств перекисей, необходимых для исследований, производилось в циркуляционной установке. Значительные выходы перекисей, достигающие 0,1 г в час, были получены в реакторе особой конструкции с освещением изнутри. Синтезированная перекись представляла собой бесцветную жидкость с резким запахом, трудно растворимую в воде.

Полярограмма этой перекиси, снятая в 0,1 *N* растворе хлористого лития, приведена на рис. 1 *а*. На рис. 1 *б* приведена полярограмма гидроперекиси изопропила, синтезированной по способу Медведева и Алексеевой ⁽²⁾.

Как видно из рисунков, обе полярограммы совпадают по форме, при этом одинаковые количества перекиси дают одинаковые по высоте волны. Выделение иода из кислого раствора иодистого кали оканчивается через час — факт, характерный для гидроперекиси.

Элементарный анализ ряда проб также показал, что в ходе реакции окисления образуется гидроперекись.

Для решения вопроса строения полученной гидроперекиси пропила были исследованы продукты ее разложения. Известно, что при разложении нормальной перекиси пропила в продуктах реакции обнаруживаются альдегиды, между тем как ацетон не обнаруживается; при разложении же изоперекиси — наоборот. Нами был изучен распад перекиси под действием щелочи, а также ее термический распад.

Заметный распад перекиси под действием щелочи наблюдался лишь при нагревании. Так, при нагревании определенной порции перекиси с 1,5 *N* раствором едкого кали в течение 30 мин. при 50° распалось 13,55% исходной перекиси. При повышении температуры до 70° и увеличении времени нагревания до 2 час. разложилось 22,6% перекиси.

Полярографический анализ показал отсутствие альдегидов в продуктах реакции. Анализ показал наличие ацетона в количестве 72,8% от разложившейся перекиси в первом случае и 76,4% во втором случае.

Ацетон был обнаружен также в продуктах, образующихся при термическом разложении гидроперекиси.

Опыты по термическому разложению перекиси проводились следующим образом: определенное количество перекиси, полученной в циркуляционной установке, перегонялось в заранее откачанную ампулу, помещенную в сосуд с жидким азотом, после чего ампула отпаивалась и

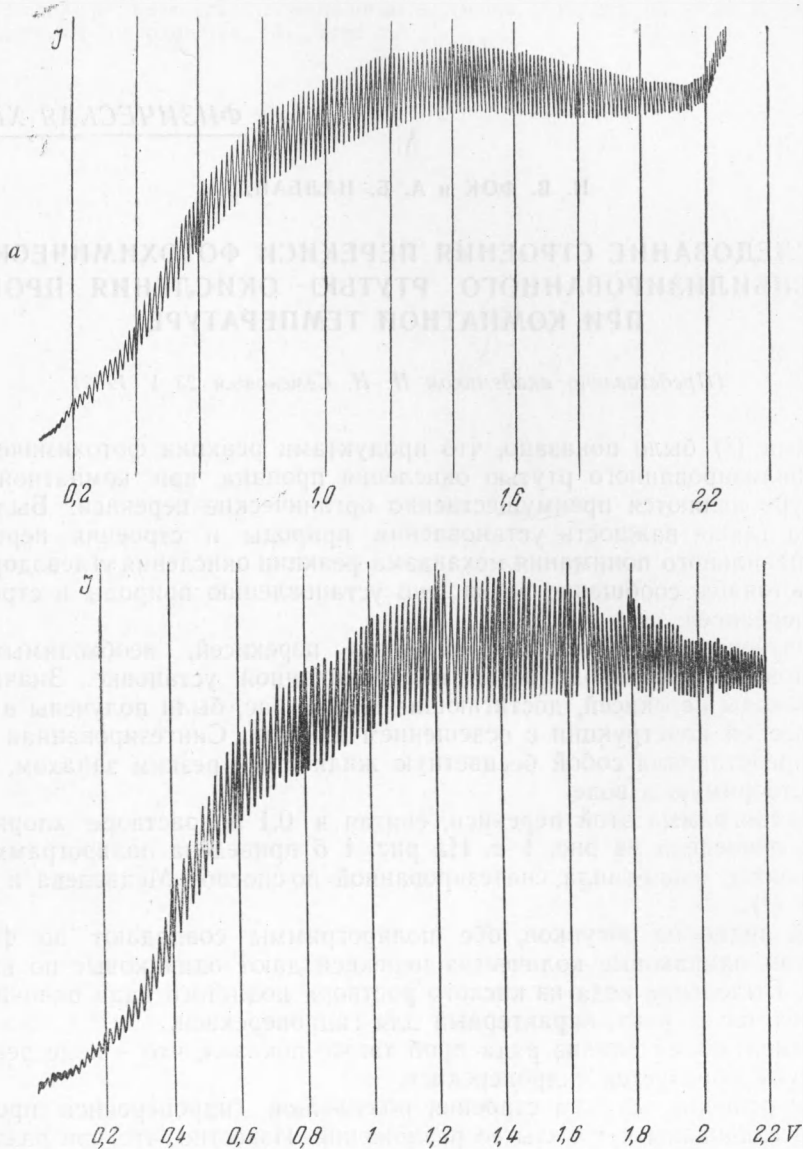


Рис. 1

помещалась в печь заданной температуры. Были исследованы продукты реакции при 170 и 220° после выдержки ампулы в печи в течение 30 мин.

Опыты показали, что при 170° 57% исходной перекиси разлагается, при этом в продуктах реакции было установлено отсутствие альдегидов. При 220° перекись полностью разлагается; и в этом случае в продуктах реакции альдегиды обнаружены не были. В обоих случаях около 28% разложившейся перекиси перешло в ацетон.

Наконец, было изучено поведение гидроперекиси в присутствии бромистого водорода. Из новейшей литературы по окислению пропана в присутствии бромистого водорода известно, что примешивание бромистого водорода к реагирующей смеси направляет реакцию в сторону образования весьма больших количеств ацетона. Было интересно выяснить влияние бромистого водорода непосредственно на гидроперекись. Для этой цели $1,3 \cdot 10^{-4}$ моля перекиси было запаяно в откачанную ампулу вместе с некоторым количеством бромистого водорода.

После 12-часового стояния при комнатной температуре ампула была вскрыта и был проведен анализ на перекиси, альдегиды и ацетон. Анализ показал отсутствие в конденсате перекисей и альдегидов. Перекись целиком распалась. В продуктах разложения перекиси был обнаружен ацетон в количестве 31,6% от исходной перекиси.

Таким образом, прямыми опытами показано, что уже при комнатной температуре гидроперекись изопропила в присутствии бромистого водорода превращается в ацетон. Из других реакций гидроперекиси следует отметить сильное взаимодействие ее с ртутью, приводящее к образованию окиси ртути и изопропилового спирта. Перекись взаимодействует также с солянокислым гидроксиламином, выделяя соляную кислоту, затрудняющую определение альдегидов гидроксиламинным способом в присутствии перекисей.

На основании приведенных выше данных химического, полярографического и элементарного анализов, а также взаимодействия перекиси с различными веществами можно считать установленным, что перекись, образующаяся при фотохимическом сенсibilизированном ртутью окислении пропана, являющаяся практически единственными продуктами реакции при комнатной температуре, представляет собой гидроперекись изопропила.

Поступило
23 V. 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Фок, Б. Б. Береславский, А. Б. Налбандян, В. Я. Штерн, ДАН, 67, 499 (1949). ² С. Медведев, Е. Алексеева, ЖОХ, 1, 1193 (1931).
³ З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 417 (1952).