

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО  
СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. В. МУШЕГЯН и В. Х. КСИПТЕРИДИС

Ереванский государственный университет

Поступило 20 V 1976

Проведена адсорбция пропаргилового спирта (ПС) на поверхности катализаторов—окиси алюминия, алюмосиликата и силикагеля. Показано, что на поверхности окиси алюминия и алюмосиликата происходит двухцентровая, а силикагеля—одноцентровая адсорбция.

Рис. 1, библиографические ссылки 9.

Исследованию методом ИК спектроскопии адсорбции насыщенных спиртов и непредельных соединений на катализаторах с применением в качестве адсорбатов метилового, этилового, изопропилового спиртов, а также ацетилена, метилацетилена и диметилацетилена в последнее время было посвящено значительное число работ [1—6]. Полученная спектральная картина оказалось сложной, т. к. в силу многообразия поверхностных форм и протекания ряда побочных реакций получают неразличимые полосы поглощения исходных веществ и продуктов реакций.

В настоящей работе была сделана попытка исследовать низкотемпературную адсорбцию пропаргилового спирта (ПС) на поверхности  $\gamma$ -окиси алюминия, силикагеля и алюмосиликата. Исследование ПС представляет интерес в том отношении, что его адсорбция на поверхности адсорбентов должна характеризоваться специфическими взаимодействиями, свойственными, с одной стороны, спиртам, с другой—ацетиленам. Такого рода взаимодействия должны приводить к комплексам, которые, на наш взгляд, можно рассматривать в качестве первичного акта взаимодействия молекулы с поверхностью катализатора. Исследование таких взаимодействий дает возможность объяснить химические процессы, протекающие на поверхности катализаторов.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для проведения низкотемпературной адсорбции ПС на поверхности  $\gamma$ -окиси алюминия, алюмосиликата и силикагеля нами использована высоковакуумная установка ( $5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.). Для изучения

адсорбции методом ИК спектроскопии сконструирована вакуумная кювета, работающая в интервале от  $-190$  до  $+150^{\circ}$ .

Образец адсорбента был приготовлен на пластинке из КВг. Катализатор осаждался из суспензии, приготовленной в растворе изопропилового спирта, и подвергался температурной и вакуумной обработке при  $400^{\circ}$  в течение 5 час. Активация катализатора на поверхности КВг была проведена в кварцевом сосуде в вакууме, а затем образец перемещался в герметическом зонде из сосуда в кювету.

ИК спектры адсорбции ПС на поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия, алюмосиликата и силикагеля, снятые на спектрометре UR-10, приведены на рисунке.

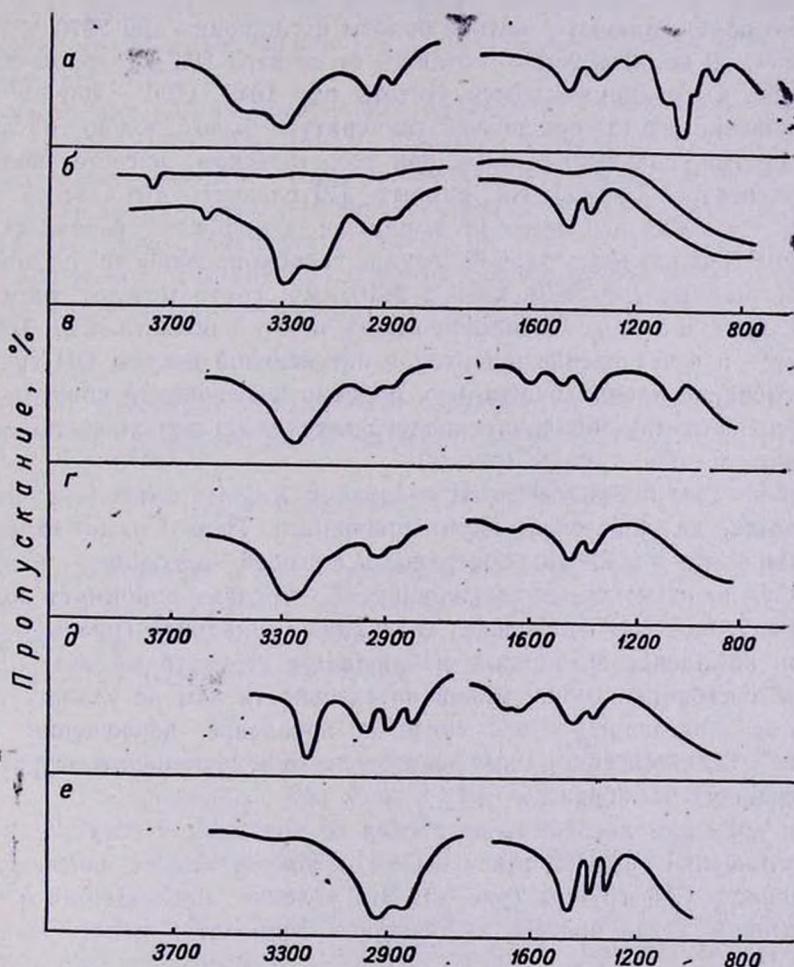


Рис. 1. Инфракрасные спектры пропаргилового спирта: *а* — твердое состояние ( $-180^{\circ}$ ), адсорбированного *б* — силикагелем ( $-180^{\circ}$ ), *в* — окисью алюминия ( $-180^{\circ}$ ), *г* — алюмосиликатом ( $-180^{\circ}$ ), *д* — алюмосиликатом ( $-30^{\circ}$ ), *е* — алюмосиликатом ( $+20^{\circ}$ ) при хранении адсорбированного слоя 12 час.

В спектрах пропаргилового спирта на окиси алюминия и алюмосиликате, полученных при низкотемпературной адсорбции (рис. в, г), в области валентных колебаний ОН группы обнаруживается широкая симметричная полоса с интенсивной перекрывающей полосой  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи ( $3285\text{ см}^{-1}$ ). Поглощение ОН группы относительно твердого состояния ПС (рис. а) смещено в область низкочастотных колебаний ( $3000-3350\text{ см}^{-1}$ ).

В случае использования в качестве катализатора алюмосиликата повышение температуры до  $+20^\circ$  и вакуумирование образца приводят к резкому смещению частоты, а также интенсивности  $\equiv\text{C}-\text{H}$  (рис. д). В спектре поглощения ОН группа почти не обнаруживается, а полоса поглощения  $\equiv\text{C}-\text{H}$  группы принимает значение  $3195\text{ см}^{-1}$ . Одновременно обнаруживаются четкие полосы поглощения при  $2970$ ,  $2885$  и  $2810\text{ см}^{-1}$ . В области NaCl, в отличие от спектра ПС в твердом состоянии (рис. а), обнаруживаются частоты при  $1645$ ,  $1690-1700\text{ см}^{-1}$ .

Отношение частот при низкой температуре было сделано на основании данных, полученных нами при теоретическом расчете колебательных спектров ПС [7]. Из данных [7] следует, что частота при  $3280\text{ см}^{-1}$  относится к  $\equiv\text{C}-\text{H}$  группе в твердом состоянии ( $\nu_3$ ), а  $3195\text{ см}^{-1}$  (рис. д) — к  $\equiv\text{C}-\text{H}$  группе адсорбированного состояния ПС. Поглощения при  $2970$ ,  $2885$  и  $2810\text{ см}^{-1}$  соответствуют типу колебаний  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  и  $2\cdot\delta_{\text{CH}}$ . Появление новых частот в области  $1645$ ,  $1690-1700\text{ см}^{-1}$  и исчезновение широкой и интенсивной полосы ОН группы дают основание предположить, что, подобно насыщенным спиртам, ПС на поверхности алюмосиликата подвергается депротонированию с образованием  $\text{C}-\text{O}^-$  группы (рис. д).

Сильное понижение частоты колебаний  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи ( $-85\text{ см}^{-1}$ ) объясняется, на наш взгляд, двумя причинами. Первой из них является адсорбция по типу  $\equiv\text{C}-\text{H}\dots$  поверхность, а второй — адсорбция  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  связи. Нужно отметить, что колебание  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи принимает значение, характерное для валентных колебаний винильной группы  $=\text{CH}$ , т. е. при комплексообразовании наблюдается структурный переход от  $\text{Sp}$  к  $\text{Sp}^2$  состоянию. Ввиду малой интенсивности нам не удалось проследить за поведением  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи, но появление поглощения при  $1645\text{ см}^{-1}$  является еще одним доказательством винильного строения адсорбционного комплекса.

При хранении адсорбционного слоя со временем в спектре исчезают поглощения как ОН, так и  $\equiv\text{C}-\text{H}$  групп и сильно повышается интенсивность  $\text{CH}_2$  группы (рис. е). Это явление наблюдается в случае олефинов, когда процесс хемосорбции приводит к полимеризации веществ [8].

Адсорбция ПС на поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия (рис. г) в области NaCl приводит к появлению новых полос поглощения при  $1550-1600$  и  $1374-1390$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области  $1550-1600\text{ см}^{-1}$  относится к частоте колебаний иона типа  $\text{CNO}^-$ ,

который обнаруживается также в случае адсорбированного метанола [9].

Как видно из адсорбции ПС на поверхности окиси алюминия и алюмосиликата, в обоих случаях наблюдается адсорбция как ОН, так и  $\equiv\text{C}-\text{H}$  групп, т. е. ПС подвергается двухцентровой адсорбции. Интересно отметить, что при низкой температуре ПС адсорбируется только ОН группой. С повышением температуры наблюдается хемосорбция, обусловленная одновременным взаимодействием ОН и  $\equiv\text{C}-\text{H}$  групп.

Образование формиатного иона и искаженной структуры  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи на поверхности алюмосиликата и окиси алюминия, вероятно, связано с образованием продуктов изомеризации ПС. В пользу этого говорит выделение акролеина (30%) при пропуске ПС через катализатор при 300°.

Адсорбция ПС на поверхности силикагеля имеет иной характер (рис. 6). Как при низких, так и высоких температурах наблюдается только сильное смещение частоты колебания ОН группы до  $3185\text{ см}^{-1}$  (рис. 6). Наряду с этим наблюдается также понижение частоты колебаний ОН групп силикагеля (от  $3765$  до  $3695\text{ см}^{-1}$ ). Это говорит о том, что взаимодействие ПС с поверхностью силикагеля обусловлено только взаимодействием ОН групп адсорбента и адсорбата.

### ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՑԱՄՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ ԱԴՍՈՐԲԻԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ Ե Վ. Խ. ԿՍԻՊՅԵՐԻԴԻՍ

*Ուսումնասիրված է պրոպարգիլային սպիրտի ադսորբցիան ալյումինի օքսիդի, ալյումոսիլիկատի և սիլիկազելի մակերեսին: Ցույց է տրված, որ ալյումինի օքսիդի և ալյումոսիլիկատի մակերեսին տեղի է ունենում երկկենտրոն, իսկ սիլիկազելի մակերեսին՝ միակենտրոն ադսորբցիա:*

### LOW TEMPERATURE ADSORPTION OF PROPARGYLIC ALCOHOL ON THE CATALYST SURFACE

A. V. MUSHEGHIAN and V. Kh. XIPTERIDIS

The adsorption of propargylic alcohol on the surface of alumina, aluminosilicate and silica has been investigated. The adsorption character on the alumina and aluminosilicate surfaces was shown to be double-center, while that on the silica surface was proved to be single-center.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. К. Боресков, Ю. М. Щекочихин, А. Д. Макаров, В. Н. Филимонов, ДАН СССР, 156, 901 (1964).
2. А. В. Уваров, ЖФХ, 37, № 5, 1186 (1963).
3. А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, ДАН, 110, 581 (1956).
4. Л. И. Лафер, В. И. Якерсон, Г. А. Коган, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 813.
5. В. И. Якерсон, Л. И. Лафер, А. М. Рубинштейн, ДАН, сер. хим., 174, 111 (1967).
6. D. J. C. Yates, P. Z. Lucchesi, J. Chem. Phys., 35, 243 (1961).
7. А. В. Мушегян, В. Х. Ксиптерядис, К. Э. Хачатурян, Арм. хим. ж., 27, 377 (1974).
8. R. G. Greenler, J. Chem. Phys., 37, 2094 (1962).
9. J. B. Peri, Proc. 2nd Intern. Congr. Catal. Paris, Ed. Technip, 1961, p. 1333.