

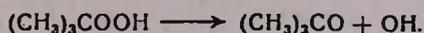
ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ
 ГИДРОПЕРЕКИСИ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА, ДИТРЕТ-БУТИЛ-
 ПЕРЕКИСИ И ТРЕТ-БУТИЛОВОГО СПИРТА
 НА АЭРОСИЛЕ

М. Т. ЧАЛТЫКЯН, Р. К. АЛИЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1980

Методом ИК спектроскопии изучен процесс адсорбции гидроперекиси трет-бутила, дитрет-бутилперекиси и трет-бутилового спирта на дегидроксилированной поверхности аэросила. Показано, что $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ хемосорбируется по механизму



Адсорбция $(\text{CH}_3)_3\text{COOS}(\text{CH}_3)_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CON}$ носит физический характер.

Рис. 4, библиограф. ссылок 10.

В работах [1, 2], в отличие от принятых представлений, показано, что распад органических перекисей из газовой фазы на твердой поверхности происходит не по молекулярному, а по радикальному механизму. В [3, 4] было показано, что при распаде гидроперекиси третичного бутила и дитрет-бутилперекиси на платиновой сетке образуются перекисные радикалы, частично переходящие в объем. В то же время без катализатора при низких температурах радикалы отсутствуют. Небольшие их количества обнаруживаются лишь при 232°. Авторами предложен вероятный механизм гетерогенного распада гидроперекиси третичного бутила



Для выявления механизма распада этих соединений в данной работе с помощью ИК спектроскопии исследована их адсорбция на аэросиле, моделирующем стенки кварцевого реактора. С этой целью взята дегидроксилированная поверхность образца аэросила, позволяющая выявить характер взаимодействия молекул с активными центрами стенки кварцевого реактора.

Экспериментальная часть

В качестве образцов использовались пластинки весом 20 мг/см² и размером 8×26 мм², изготовленные прессовкой под давлением 1,5 кг/мм²

из аэросила Дегусса с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Образец помещался в кварцевую кювету с окнами из NaCl [5]. С целью дегидроксилирования поверхности образца пластинка прогревалась не менее 3 ч при $600\text{--}650^\circ$ в вакууме $\sim 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Температура печи и образца контролировалась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Спектры записывались на ИК спектрофотометрах «Хитачи-225» и UR-20 в интервале частот $3800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлен спектр исходной поверхности образца (кр. а), свидетельствующий о том, что после предварительной термической обработки в вакууме на поверхности аэросила остаются лишь свободные группы гидроксила кремнезема [6]. Кривая б представляет собой ИК спектр образца после адсорбции 98% гидроперекиси трет-бутила при напуске $3,7 \cdot 10^{17} \text{ част.}$ Как видно из рис. 1, в спектре появляется полоса колебания C-H связи 2985 см^{-1} [7], полоса водородно-связанных с поверхностью молекул адсорбата в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ [6], а интенсивность полосы колебаний свободных OH -групп аэросила 3750 см^{-1} возрастает. После откачки при комнатной температуре полосы C-H связи и колебания водородно-связанных молекул падают в интенсивности, а интенсивность полосы 3750 см^{-1} еще более возрастает (кр. в). При более высоком заполнении поверхности (рис. 2) интенсивность полосы 3750 см^{-1} уменьшается, т. к. все большее количество гидроксильных групп поверхности вступает в водородную связь с адсорбированными молекулами (кр. б). После более длительной откачки, чем в первом случае, полоса C-H колебаний удаляется, $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ уменьшается, а 3750 см^{-1} возрастает по сравнению с интенсивностью полосы OH -групп поверхности образца.

Откачка с нагревом до 600° приводит к интенсивному росту полосы 3750 см^{-1} и к исчезновению полос 2985 и $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность полосы 3750 см^{-1} начинает уменьшаться только после длительного прогрева образца при более повышенных температурах ($650\text{--}700^\circ$).

При адсорбции даже очень малых количеств 98% дитрет-бутилперекиси (10^{16} част.) наблюдается понижение интенсивности полосы 3750 см^{-1} , появление полос возмущенных водородной связью OH -групп поверхности и C-H колебаний. Откачка при комнатной температуре удаляет полосы 2985 и $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ и восстанавливает интенсивность полосы 3750 см^{-1} до интенсивности исходного образца, что указывает на физический характер адсорбции (рис.3).

В работе [8] было показано, что адсорбция трет-бутилового спирта на поверхности кремнезема носит обратимый характер в случае термической обработки образца до адсорбции при 150 и 400° .

Нами исследована адсорбция 99% трет-бутилового спирта на дегидроксилированной пластинке, обработанной при 650° . Из спектров

(рис. 4) видно, что и на такой поверхности происходит обратимый процесс, в противоположность сильной хемосорбции нормальных спиртов, например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [9]. В нашем случае при больших заполнениях обнаружена новая полоса (рис. 4, кр. б) 3610 см^{-1} , очевидно, являющаяся полосой колебания спиртовой группы OH [7] в конденсированной фазе, которая удаляется откачкой при комнатной температуре.

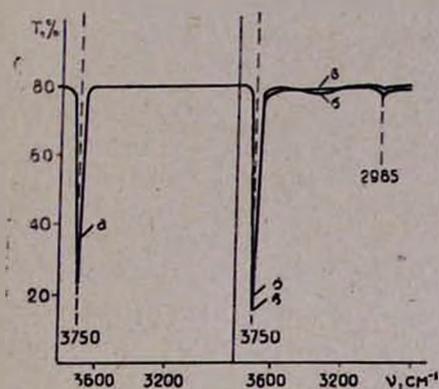


Рис. 1. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при 600°C в течение 4 ч; *б* — образца после адсорбции $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ в количестве $3,7 \cdot 10^{17} \text{ част}$; *в* — образца после откачки при комнатной температуре.

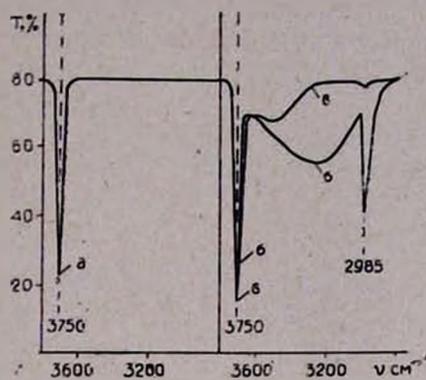


Рис. 2. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при 600°C ; *б* — образца после адсорбции больших количеств $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$; *в* — образца после откачки при комнатной температуре.

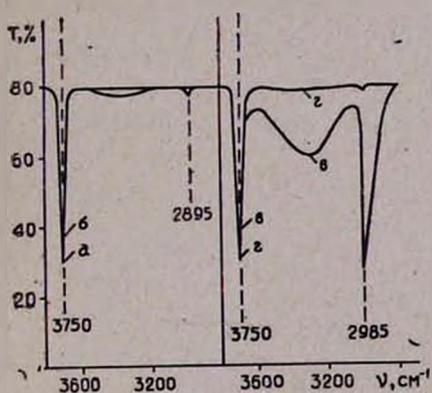


Рис. 3. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при 650°C в течение 3 ч; *б* — образца после адсорбции $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \cdot 10^{18} \text{ част}$; *в* — образца после адсорбции больших количеств; *г* — образца после откачки при комнатной температуре.

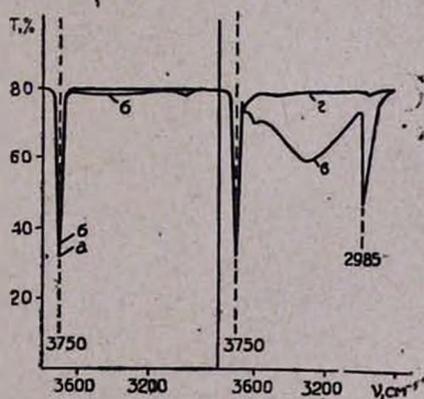
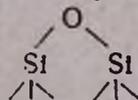


Рис. 4. ИК спектры: *a* — исходного образца, вакуумированного при 650°C ; *б* — образца после адсорбции $(\text{CH}_3)_3\text{COH} \cdot 10^{18} \text{ част}$; *в* — образца после адсорбции больших количеств; *г* — образца после откачки при комнатной температуре.

Из вышеописанного можно прийти к следующему выводу. Гидроперекись трет-бутила хемосорбируется на центрах



де-

гидроксильированной поверхности аэросила уже при комнатной температуре с образованием на поверхности ОН-групп и алкильных радикалов. Распад происходит по О—О связи. Алкильные радикалы легко выходят с поверхности в объем, а ОН-группы—лишь при высоких температурах ($>500^\circ$).

На основании данных работы [10] можно оценить как количество свободных гидроксильных групп на поверхности аэросила до адсорбции, так и прирост их числа после напуска паров гидроперекиси трет-бутила во всех трех случаях, изложенных выше: 1) $\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 1,3 \text{ мкмоль/м}^2$, $\Delta\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,4 \text{ мкмоль/м}^2$, 2) $\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 1,3 \text{ мкмоль/м}^2$, $\Delta\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,5 \text{ мкмоль/м}^2$, 3) $\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,8 \text{ мкмоль/м}^2$, $\Delta\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,75 \text{ мкмоль/м}^2$.

*Տ-ԲՈՒՏԻԼԶԻԴԻՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ, ԴԻ-Տ-ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ Տ-ԲՈՒՏԻԼԻ
ՍՊԻՐՏԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅՐՈՍԻԼԻ
ՎՐԱ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈՂՈՎ*

Մ. Տ. ԶԱԼԻԿԻԱՆ, Ռ. Ք. ԱԼԻԵՎ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

ԻՎ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրվել է երր-բուտիլի հիդրոպերօքսիդի, դի-երր-բուտիլի պերօքսիդի եվ երր-բուտիլի սպիրտի ադսորբցիան աերոսիլի վրա: Ցույց է տրված, որ մակերեսի վրա տեղի ունի $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ քիմիական ադսորբցիան



մեխանիզմով:

Դի-երր-բուտիլի պերօքսիդը եվ երր-բուտիլի սպիրտը ենթարկվում են ֆիզիկական ադսորբցիայի:

AN IR STUDY OF TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE, DITERT-BUTYL PEROXIDE AND TERT-BUTYL ALCOHOL ADSORPTION ON AEROSIL

M. T. CHALTIKIAN, R. C. ALIEV and A. B. NALBANDIAN

The adsorption process of tert-butyl hydroperoxide ditert-butyl peroxide and tert-butyl alcohol on aerosil has been studied by the method of IR spectroscopy. It has been shown that the adsorption of $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ is realized as a chemical adsorption by the mechanism



while the adsorption of ditert-butyl peroxide and tert-butyl alcohol is a physical one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 231, 362 (1976).
3. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 252, 380 (1980).
4. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 33, 253 (1980).
5. М. Т. Чалтыкян, С. Х. Самвелян, Арм. хим. ж., 32, 840 (1979).
6. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972.
7. Л. Б. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
8. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, ЖФХ, 37, 469 (1963).
9. А. Н. Сидоров, ДАН СССР, 95, 1235 (1954); А. Н. Сидоров, ЖФХ, 30, 995 (1956).
10. В. А. Соболев, В. А. Тертых, А. И. Бобрышев, А. А. Чуйко, ЖПС, 13, 863 (1970).