

3. В. И. Елисева, А. С. Герасимова, Э. С. Француз, Н. В. Титова, Н. В. Афанасьева, Т. И. Борисова, ВМС, А26, 1382 (1984).
4. В. И. Елисева, Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков, А. А. С. Маргарян, ВМС, А7, 497 (1965).
5. Авт. свид. СССР № 971841, Бюлл. изобр., № 41 (1982).
6. В. И. Елисева, Полимерные пленкообразователи для отделки кож, Ростехиздат, 1961, стр. 183, 204.

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 665—667 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.439+542.928.9

КОКСОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ РАСПАДЕ ДИ-ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИДА

М. Т. ЧАЛТЫКЯН, Э. Г. ЛАЗАРЕВ, К. Г. ГАЗАРЯН,
Т. А. ГАРИВЯН и Р. К. АЛИЕВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 X 1984

В работе [1] было показано, что ди-трет-бутилпероксид (ДТБП) прочно хемосорбируется на катализаторе 5% KCl/SiO_2 , в то время как на поверхности чистого аэросила адсорбируется только физически. При изучении кинетики распада ДТБП на вышеуказанных катализаторах нами было обнаружено явление коксования поверхности, причем визуально на 5% KCl/SiO_2 оно происходило интенсивнее, чем на SiO_2 . Представляло интерес изучение природы и свойств образующегося кокса на SiO_2 и 5% KCl/SiO_2 .

Процесс коксообразования исследовался при распаде ДТБП и взаимодействии ацетона—основного продукта распада ДТБП—[2] с поверхностью. За коксованием следили по спектрам ЭПР парамагнитных центров кокса [3]. Метод приготовления образцов описан в [1].

Опыты проводились в проточной бессмазочной ампуле, помещенной в резонатор ЭПР-спектрометра. Образцы навеской в 0,02 г помещались в размельченном виде на дно ампулы. Газ-носитель—гелий, проходя через жидкий пероксид, насыщался его парами и поступал в ампулу с образцом. Время контакта реакционной смеси с поверхностью катализатора равнялось $5 \cdot 10^{-3}$ с. Образец предварительно обрабатывался в токе кислорода при 500° в течение 2 ч, а затем в токе гелия 1 ч. Коксование проводилось при $250\text{—}300^\circ$. Спектры ЭПР записывались при комнатной температуре на радиоспектрометре «Varian—104 А» после обработки образца парами пероксида в течение 30 мин.

Сигнал ЭПР парамагнитных центров образующегося кокса как на SiO_2 , так и на 5% KCl/SiO_2 , имел ширину $\Delta H = 5$ Гс, $g = 2,0036$. В одинаковых условиях эксперимента пиролиз пероксида протекал с обра-

зованием парамагнитных центров кокса различной концентрации на исследуемых катализаторах. Нанесение KCl на SiO_2 приводило к резкому увеличению скорости пиролиза пероксида и образованию $4 \cdot 10^{18}$ спинов на 1 г катализатора (измерение концентрации спинов проводилось с помощью эталона ДФПГ), что на два порядка превышало концентрацию спинов, образующихся на чистом SiO_2 . В связи с этим дальнейшие исследования проводились на 5% KCl/SiO_2 .

После распада паров пероксида был проведен анализ углерода методом сжигания и измерения количества выделившегося углекислого газа. Анализ показал, что в органических соединениях, образующихся на поверхности катализатора, содержится примерно $8 \cdot 10^{20}$ атомов углерода на 1 г катализатора. Это означает, что отношение числа атомов углерода к числу парамагнитных центров ~ 200 , что, по крайней мере, на порядок ниже величины, полученной для высокотемпературных углей [3].

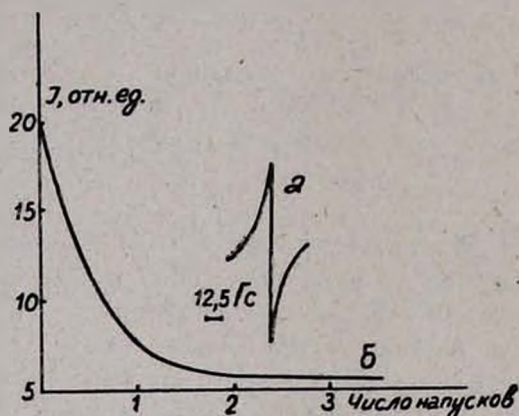


Рис. а — Сигнал ЭПР кокса, полученный при распаде ДТБП на образце 5% KCl/SiO_2 при 250°; б — зависимость падения интенсивности сигнала ЭПР кокса от числа напусков пероксида при 150°.

После коксования часть органических соединений, присутствующих на поверхности катализатора, была экстрагирована тетрахлорэтиленом. Спектры ЯМР показали наличие $C-H$ связей при ароматических кольцах (7,3 м. д.), двойных связях (6 м. д.) и насыщенных атомах углерода (1,4 м. д.). Из этих данных следует, что при низкотемпературном пиролизе пероксидов на поверхности катализаторов образуются не только сопряженные ароматические соединения, но и продукты неполного коксования. Коксование поверхности могло происходить как в результате распада самого пероксида, так и при взаимодействии продуктов распада с поверхностью.

Изучение процесса коксования поверхности 5% KCl/SiO_2 ацетоном показало, что в идентичных условиях опыта ацетон коксуется, по крайней мере, на три порядка хуже, чем ДТБП.

Изучение взаимодействия парамагнитных центров закоксованной поверхности с кислородом атмосферы при комнатной температуре и ДТБП при 150° показало, что в отличие от существующих до сих пор

экспериментальных данных [4, 5], свидетельствующих об уменьшении интенсивности ЭПР сигнала от кокса при взаимодействии его парамагнитных центров с кислородом, в нашем случае адсорбция кислорода сопровождается увеличением интенсивности сигнала примерно в 4 раза. При этом наблюдается уменьшение ширины сигнала от 5 до 4,2 Гс. После продувки образца гелием интенсивность и ширина спектральной линии восстанавливаются.

При взаимодействии парамагнитных центров с ДТБП происходит уменьшение интенсивности сигнала ЭПР, полученного от закоксованной поверхности катализатора. Результаты этого эксперимента представлены на рисунке кривой зависимости количества парамагнитных центров от числа напусков одинакового количества пероксида на образец. Как видим, 80% парамагнитных центров закоксованной поверхности исчезает под воздействием пероксида.

Таким образом, при низкотемпературном пиролизе ДТБП образующийся на поверхности катализатора кокс содержит очень высокую концентрацию парамагнитных центров, способных взаимодействовать как с молекулами кислорода, так и пероксида.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Чалтыкян, Р. К. Алиев, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 35, 351 (1982).
2. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 318.
3. D. J. E. Ingram, J. G. Tapley, Chem. and Ind., 1955, 568.
4. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961, стр. 276.
5. Н. Н. Тихомирова, И. Н. Николаева, В. В. Воеводский, ЖСХ, 1, 99 (1960).

Армянский химический журнал, т. 38, № 12, стр. 557—569 (1985 г.)

УДК 547.28+547.431.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИХЛОРМЕТИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ОРТОМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, М. А. ШЕПРЯНЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XII 1984

Ранее нами было установлено, что при нагревании алкил- или бензилхлорметилловых эфиров с эфирами ортомуравьиной кислоты образуются алкилхлориды, алкилформиаты и формали [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие этилового эфира ортомуравьиной кислоты (ортоэфир, I) с дихлорметилалкиловыми эфирами II а-в.

Можно было ожидать, что увеличение электрофильности связанного с двумя атомами хлора атома углерода приведет к облегчению реакции, протекание которой, по аналогии с хлорметилалкиловыми эфирами, можно представить по схеме: