

киси стирила. Сравнительно медленный ход падения емкости двойного электрического слоя в присутствии кислорода, помимо кинетических факторов, может быть связан и с тем, что поверхностно-активные свойства полиперекиси проявляются при более высоких степенях полимеризации, чем это имеет место у растущих олигомерных радикалов стирила.

Были сравнены стабильности латексов, синтезированных в присутствии и в отсутствие кислорода. Из латексов, полученных в присутствии кислорода, полимер выделялся при более высоких оборотах центрифугирования, что может быть связано с наличием пероксигрупп на поверхности дисперсных частиц и их взаимодействием с молекулами воды.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 69, 2143 (1947).
2. A. A. Miller, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956).
3. C. E. Barnes, R. M. Etofson, G. D. Jones, J. Am. Chem. Soc., 72, 210 (1950).
4. А. А. Оганесян, А. В. Гукасян, В. Г. Бояджян, С. Г. Мацоян, И. А. Грицкова, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 281, 1145 (1985).

*Армянский химический журнал, т. 33, № 5, стр. 333—335 (1985 г.)*

#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124+541.127

### ГЕТЕРОГЕННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ $C_2H_5CHO$

За последние годы получили развитие представления, согласно которым возможно непосредственное участие поверхности в реакциях продолжения цепи [1, 2].

При исследовании явления отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости цепной вырожденно-разветвленной реакции окисления  $C_2H_5CHO$  в области 623—803 К в пирексовых реакторах, обработанных борной кислотой, с насадкой и без нее нами установлено увеличение выхода и скорости накопления  $H_2O_2$  с ростом отношения поверхности к объему (S/V). Методика эксперимента подобна описанной в [3]. Концентрация  $C_2H_5CHO$  в воздушной смеси составляла  $1,0 \cdot 10^{17}$  *част/см<sup>3</sup>*. На рисунке представлена кинетика накопления пероксидных радикалов и пероксида водорода при 803 К при разных S/V. Максимальные концентрации радикалов в пределах ошибок эксперимента достигаются одновременно с максимальной скоростью реакции. В реакторе с насадкой поведение  $H_2O_2$  отлично от наблюдаемого в реакторе без насадки. Так, в реакторе с насадкой [ $H_2O_2$ ], достигнув максимума, практически не меняется, в то время как в реакторе без насадки она уменьшается. Количество пероксида водорода в реакторе с насад-

кой в  $\sim 2$  раза больше, чем в реакторе без насадки, и при  $\tau = 1$  с составляет  $\sim 30\%$  от израсходованного альдегида.

Отличительной чертой процесса в реакторе с насадкой являются большие скорости накопления и концентрации  $H_2O_2$  при практически меньших концентрациях радикалов в газовой фазе по сравнению с результатами, имеющими место в реакторе без насадки. Это позволяет сделать заключение о значительном вкладе гетерогенной составляющей реакции в процесс образования пероксида водорода.

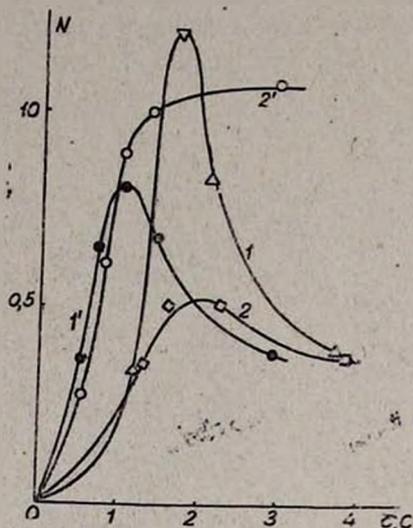


Рис. Кинетические кривые накопления пероксидных радикалов (1 и 1') и пероксида водорода (2 и 2') в реакторах без насадки ( $S/V \sim 3 \text{ см}^{-1}$ ) и с насадкой ( $S/V \sim 12 \text{ см}^{-1}$ ), соответственно, при  $T = 803 \text{ К}$ .  $[C_2H_5CHO] = N \cdot 10^{17}$ ,  $[\text{рад.}] = N \cdot 5 \cdot 10^{12}$ ,  $[H_2O_2] = N \cdot 10^{16} \text{ част./см}^3$ .

Особое внимание следует обратить на тот факт, что скорости накопления  $H_2O_2$  в реакторах без насадки и с насадкой равны  $4,0 \cdot 10^{15}$  и  $1,0 \cdot 10^{16} \text{ част./см}^3 \cdot \text{с}$  и соизмеримы со скоростями расходования  $C_2H_5CHO$  —  $3,0 \cdot 10^{16}$  и  $4,8 \cdot 10^{16} \text{ част./см}^3 \cdot \text{с}$ , соответственно. Это говорит о том, что расходование  $C_2H_5CHO$  в основном приводит к образованию  $H_2O_2$ . В газовой фазе  $H_2O_2$  образуется по реакции  $HO_2 + C_2H_5CHO \rightarrow H_2O_2 + C_2H_5CO$ . Можно предположить подобный путь образования его и на поверхности.

Можно показать, что аналогичным путем может протекать и процесс образования гидропероксида этила [4] в ходе окисления  $C_2H_5CHO$ . Как следует из данных, полученных в работе [5], в реакторе без насадки, обработанном борной кислотой, скорость накопления  $C_2H_5O_2H$  ( $W_{\text{нак}}$ ) при  $623 \text{ К}$  —  $9 \cdot 10^{16} \text{ част./см}^3 \cdot \text{с}$  и близка к скорости расходования  $C_2H_5CHO$ , равной  $13 \cdot 10^{15} \text{ част./см}^3 \cdot \text{с}$ . Точность определения скорости составляла  $10 \sim 15\%$ . Для оценки верхнего предела скорости гомогенного образования  $C_2H_5O_2H$  примем: 1) константу скорости взаимодействия радикалов  $C_2H_5O_2$  с  $C_2H_5CHO$ , равной константе скорости реакции радикалов  $C_2H_5CO_3$  с  $C_2H_5CO_3H$   $K = 7 \cdot 10^{-12} \exp(-32,2/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{част.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [6];

2)  $[C_2H_5CO_3] \sim [C_2H_5O_2]$ . Она оказалась равной  $8 \cdot 10^{15} \text{ част./см}^3 \cdot \text{с}$ .

В действительности рассчитанная скорость образования  $C_2H_5O_2H$  будет намного меньше этой величины в силу меньшей реакционной способности радикалов  $C_2H_5O_2$  [7] и того факта, что в условиях эксперимента [7]  $[C_2H_5CO_3] > [C_2H_5O_2]$ . Таким образом, скорость гомо-

генного образования  $C_2H_5O_2H$  меньше  $W_{\text{нвк}}$ . Отсюда можно сделать вывод о наличии гетерогенного пути образования гидропероксида.

Уточнение путей образования пероксидных соединений представляется необходимым, поскольку это позволит понять механизм окисления  $C_2H_5CHO$  в области ОТК.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Александров, В. В. Азатян, ДАН СССР, 210, 1358 (1973).
2. И. А. Васильев, Д. И. Кочубей, Р. А. Буянов, К. И. Замарсев, Кин. в кат., 23, 486 (1982).
3. Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 30, 107 (1977).
4. Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 36, 14 (1983).
5. Д. Г. Пароникян, Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Хим. физика, № 10, 1356 (1982).
6. Gordon T. Cairns, David J. Waddington, Comb. and Flame, 31, 25 (1978).
7. G. E. Zaikov, J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 47, 3017 (1969).

А. П. ЛУСПАРЯН,  
Эм. А. ОГАНЕСЯН,  
И. А. ВАРДАНЯН,  
А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 I 1985

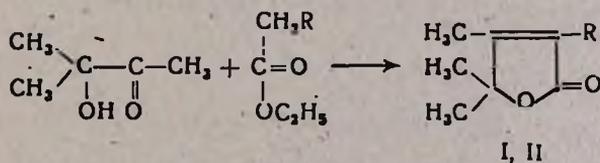
Армянский химический журнал, т. 38, № 5, стр. 335—336 (1985 г.)

УДК 547.724.3

### НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА $\Delta^3$ -БУТЕНОЛИДОВ

Ранее было показано, что при взаимодействии  $\alpha$ -оксикетонов со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы, в присутствии оснований образуются  $\Delta^3$ -бутенолиды с функциональными заместителями в положении 3 [1, 2].

В настоящей работе установлено, что аналогичные результаты получаются при проведении реакции в условиях межфазного катализа с использованием катамина АБ.



I, II

I R=CN      II R=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Реакционную смесь, содержащую 25% раствор КОН, бензол, 0,12 моля сложного эфира, 0,1 моля  $\alpha$ -оксикетона и 8 г 50% катамина АБ, нагревают при 60—70° 4 ч. Органический слой подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат, отгоняют растворитель и фракционированием выделяют продукты.