

different contents of moisture, has been carried out by ESR method within temperature range of 77—420° K.

The nature of paramagnetic centers formed by γ -irradiation of dextrose monohydrate in the same temperature range has been investigated. Several types of free radicals have been identified. It has been shown, that the structure of primary paramagnetic centers, in the presence of moisture essentially differs from those of waterless specimens. The influence of moisture on thermostability of paramagnetic centers has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гольдин С. И., Маркевич С. В. — Вестн. АН БССР, сер. хим., 1970, т. 6, с. 47.
2. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Lofroth G. — Riso Report, 1960, vol. 16, № 1, p. 25.
3. Truby F. K., Storey W. H. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, № 5, p. 857.
4. Гольдин С. И., Шарпатый В. А., Маркевич С. В. — ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 133.
5. Florin R. E., Wall L. A. — J. Polymet. Sci., part A, 1963, vol. 1, p. 1163.
6. Абагян Г. В. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 5, с. 287.
7. Абагян Г. В., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 3.
8. Hough E., Nettle S., Rogers D., Troughton P. G. H. — Acta Cryst., 1973, vol. 29B, № 2, p. 365.
9. Абагян Г. В., Дубинская А. М., Апресян А. С. — ЖФХ, 1976, т. 50, № 1, с. 28.
10. Lefebvre R., Maruant J. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, № 5, p. 1480.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 479—483 (1987 г.)

УДК 541.18+18128183

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ПРОПАРГИЛОВОГО И АЛЛИЛОВОГО СПИРТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И КАЛОРИМЕТРИИ

Г. Г. ГРИГОРЯН, М. Г. ШАРАФ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1986

ИК спектроскопическим и калориметрическим методами исследована адсорбция пропаргилового (ПС) и аллилового (АС) спиртов на поверхности особо чистого силикагеля (ОСЧ). Показано, что при низких степенях заполнения поверхности происходит хемосорбция с образованием поверхностных эфирных соединений ПС и АС, которые в присутствии кислорода сохраняются на поверхности до 473 К. Наблюдается различие в прочности и форме поверхностных водородосвязанных комплексов ПС и АС.

Рис. 3, библи. ссылок 5.

Ранее нами была исследована адсорбция ацетиленовых карбинолов на поверхностях ОСЧ силикагелей, оксида алюминия и Mo/силикагелевых катализаторов [1, 2]. Было показано, что на поверхности ОСЧ силикагелей адсорбция ПС сопровождается образованием поверхностных эфирных соединений и водородосвязанных комплексов двух типов. Установлена каталитическая активность ОСЧ силикагелей и Al_2O_3 в превращениях ацетиленовых карбинолов [1].

Целью данной работы является исследование адсорбции ПС и АС на поверхности ОСЧ силикагеля, полученного на базе местного сырья.

Используемый образец ОСЧ силикагеля характеризуется следующими текстурными параметрами: $S_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор $V_p = 0,92 \text{ см}^3/\text{г}$, насыпной вес $\Delta = 0,4 \text{ г}/\text{см}^3$, средний диаметр пор 250 \AA . Параметры отличаются от параметров силикагелей, использованных в [1, 2]. Это обусловлено различием генезиса обоих образцов силикагелей.

ИК спектры снимались в высоковакуумной кювете на приборе UR-20. Дифференциальные теплоты адсорбции ПС и АС определены на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1. Ошибка при измерениях не выше 2%. В вакуумной системе использовалась высоковакуумная высокотемпературная силиконовая смазка фирмы «Dow Corning». Перед измерениями образцы подвергались предварительной обработке (откачка, $p \leq 10^{-4} \text{ тор}$, в среде O_2 при 773 К в течение 2 ч, откачка $p \leq 10^{-4} \text{ тор}$ в течение 2 ч при 773 К и охлаждение).

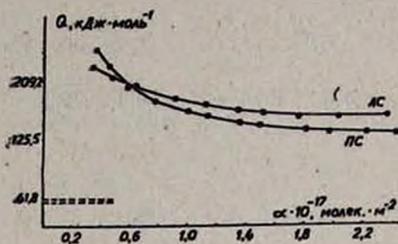


Рис. 1. Зависимость $Q_{ад}$ ПС и АС от степени заполнения поверхности SiO_2 .

Дифференциальные теплоты адсорбции ($Q_{ад}$) ПС и АС при низких степенях заполнения (10^{-3} — 10^{-2} монослоя) на частично дегидроксилированной поверхности ОСЧ силикагеля имеют высокие значения до 140—200 кДж/моль и убывают с увеличением степени за-

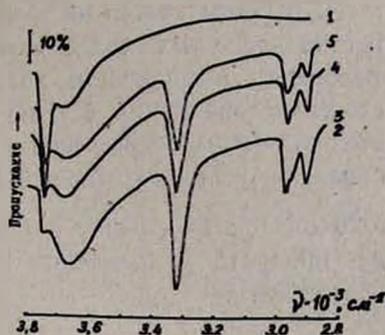
полнения (α), что указывает на энергетическую неоднородность поверхностных активных центров (рис. 1).

Высокие значения $Q_{ад}$ при малых заполнениях поверхности указывают на то, что хемосорбция ПС и АС, теплоты которых не должны превышать 80—120 кДж/моль, сопровождается экзотермическим процессом, который увеличивает теплоту, доводя ее до 140—200 кДж/моль. Таким процессом может быть образование поверхностных эфирных соединений ПС и АС путем разрыва напряженных силоксановых мостиков [1], приводящее к стабилизации напряженных участков поверхности. При низких степенях заполнения $Q_{ад} \text{ ПС} > Q_{ад} \text{ АС}$, однако с увеличением α $Q_{ад} \text{ ПС}$ становится меньше и уменьшается быстрее, чем $Q_{ад} \text{ АС}$. Приведенные данные можно объяснить тем, что ПС при первых же напусках паров хемосорбируется, снимая напряженность поверхности, в отличие от АС, у которого указанный процесс протекает при высоких степенях заполнения поверхности.

ИК спектр частично дегидроксилированного образца ОСЧ силикагеля характеризуется двумя полосами поглощения (п. п.) в областях 3750 и 3680 см^{-1} (рис. 2, кр. 1). Данные полосы относятся к поверхностным свободным ОН группам (3750 см^{-1}) и гидроксилам кислого характера (3680 см^{-1}) [5]. ИК-спектроскопические характеристики ранее использованных образцов в области колебаний поверхностных ОН

групп отличаются от указанных характеристик данного образца как по контуру полосы 3750 см^{-1} , так и по отсутствию полосы 3680 см^{-1} [1, 3]. Данное отличие гидроксильного покрова ОСЧ силикагелей должно отражаться на их адсорбционных свойствах.

Рис. 2. ИК спектры ПС, адсорбированного на поверхности SiO_2 : 1 — SiO_2 после предварительной обработки (см. в тексте), 2 — после адсорбции ПС $p=1 \text{ тор}$, 3 — после откачки при $T_{\text{комн}}$, 4 — после откачки при 373 К, 5 — после откачки при 473 К.



Адсорбция ПС на поверхности ОСЧ силикагеля приводит к появлению в ИК спектре групп полос, характеризующих колебания ПС, при $320 (\nu_{\text{C-H}})$, $2880-2800 \text{ см}^{-1} (\text{CH}_2)$ (кр. 2). Уменьшение интенсивности полосы 3750 см^{-1} и появление только одной полосы ассоциированных ОН групп в области 3680 см^{-1} свидетельствуют об образовании на поверхности водородосвязанного комплекса ПС одного типа, в отличие от образцов, использованных в [1], на поверхности которых образовались Н-связанные комплексы двух типов. Данный комплекс прочно связан с поверхностью, т. к. откачка при комнатной температуре в течение 1 ч не приводит к изменению интенсивностей ни одной п. п. в ИК спектре (кр. 3), а увеличение температуры до 373 (кр. 4) и 473 К (кр. 5) приводит к некоторому увеличению интенсивности полосы 3750 см^{-1} и уменьшению интенсивностей п. п. колебаний ПС. Дальнейшее увеличение температуры до 673 К приводит к обугливанию образца.

Адсорбция АС на поверхности частично дегидроксилированного образца приводит к появлению водородосвязанных комплексов двух типов, в отличие от ПС, о чем свидетельствует наличие двух широких п. п. в области ассоциированных ОН групп— 3680 и 3450 см^{-1} (рис. 3, кр. 2). Следует отметить, что Н-связанный комплекс с низкочастотной п. п. при 3450 см^{-1} слабо связан с поверхностью и удаляется откачкой при комнатной температуре (кр. 3). Об удалении слабосвязанной формы АС свидетельствуют как изменение соотношения интенсивностей п. п. С—Н связей в области $3000-2900 \text{ см}^{-1}$, так и исчезновение некоторых п. п. в той же области, после откачки при комнатной температуре (кр. 2, 3). В ИК спектре после откачки образца при 373, 473 К остаются все п. п. с некоторым уменьшением интенсивностей, свидетельствующие о наличии на поверхности— $\text{C-H}=\text{C-H}_2$ фрагментов. Сопоставление ИК спектроскопических и калориметрических данных адсорбции ПС и АС при низких степенях заполнения поверхности ОСЧ силикагеля показывает, что при первых же напусках паров спиртов происходит хемосорбция с образованием поверхностных эфирных соединений с участием поверхностных напряженных силоксановых мостиков.

Поверхностные эфирные соединения ПС устойчивы по отношению к O_2 и HCl , т. к. в их среде нагрев образца до 473 К в течение 2 ч не приводит к изменениям в ИК спектрах.

Различие в полярности ОН групп и в электронных структурах ПС и АС [4] отражается на теплоте хемосорбции при образовании поверхностных эфирных соединений при низких степенях заполнения и на образовании и прочности водородосвязанных комплексов при высоких степенях заполнения. Нужно отметить, что как при низких, так и при высоких температурах адсорбция ПС на данном образце, в отличие от образцов, используемых в [1], в ИК спектрах не наблюдается п. п.

1720 см^{-1} , относящейся к колебаниям группы $-C=O$ в формальдегиде—продукте расщепления ПС, происходящего на основных центрах поверхности.

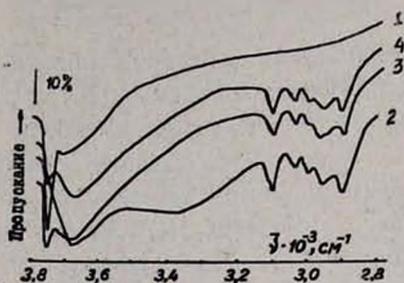


Рис. 3. ИК спектры АС, адсорбированного на поверхности SiO_2 : 1 — SiO_2 после предварительной обработки, 2 — АС после адсорбции $p = 0,5 \text{ тор}$, 3 — после откачки при $T_{\text{комн}}$, 4 — после откачки при 473 К.

Из вышесказанного следует, что поверхность ОСЧ силикагеля данного образца не обладает достаточной основностью для осуществления указанной реакции. С другой стороны, гидроксильные группы поверхности по-разному ведут себя при образовании Н-связанных комплексов ПС и АС.

Таким образом, анализ приведенных данных позволяет заключить, что генезис ОСЧ силикагелей оказывает решающее влияние на химию поверхности, и, следовательно, на характер и активность поверхностных активных центров, что отражается на адсорбционных характеристиках ненасыщенных карбинолов.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. Бабаюну С. Г. за предоставление разработанных им образцов ОСЧ силикагелей.

ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԱԼԻԼԱՅԻՆ
ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ
ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ԵՎ ԿԱԼՈՐԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Հ. ՇԱՐԱՅ և Ն. Մ. ՌԵՏԼԵՐՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիական և կալորիմետրիական մեթոդներով ուսումնասիրված է պրոպարգիլային և ալիլային սպիրտների (ՊՍ և ԱՍ) ադսորբցիան հատուկ մաքրովյան սիլիկագելի մակերեսին: Յուրջ է տրված, որ մակերեսիցածր լրացվածովյան աստիճանների դեպքում տեղի ունի ՊՍ և ԱՍ քիմիատորրում մակերեսային եթերային միացությունների առաջացմամբ, որոնք թլթվածնի միջավայրում մնում են մակերեսին նմուշները մինչև 473 К տաքացնելիս:

A STUDY OF THE ADSORPTION OF PROPARGYL AND ALLYL ALCOHOLS ON SILICAGEL SURFACE BY IR SPECTROSCOPIC AND CALORIMETRIC METHODS

G. G. GRIGORIAN, M. H. SHARAF and N. M. BEYLERIAN

The adsorption of propargyl (PA) and allyl (AA) alcohols on the surface of hyper-pure silicagel has been studied. It has been shown that at lower degrees of surface occupation a chemisorption of alcohols takes place resulting the formation of the corresponding ethers of PA and AA, which remain on the surface adsorbed in the presence of oxygen up to 473° K. It has been detected that for PA and AA both H-bonds stability of complexes and the stability of adsorption shapes differ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. Г., Джулакян Р. Х., Мушегян А. В., Хачатурян К. Э. — Хим. и хим. технология. Межвуз. сб. научн. тр., Ереван, 1982, вып. 1, с. 74.
2. Григорян Г. Г., Камалян О. А., Мушегян А. В. — VI Всесоюзн. школа-семинар по применению оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Алма-Ата, 1980, Тез. докл., с. 33.
3. Камалян О. А., Григорян Г. Г., Мушегян А. В. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 2 (159), с. 97.
4. Мушегян А. В., Григорян Г. Г., Тозалакян П. В., Хачатурян К. Э. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 3, с. 169.
5. Чужкин Г. Д., Игнатъева Л. А. — ЖПХ, 1968, т. 8, № 5, с. 872.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 483—488 (1987 г.)

УДК 541.118+128.183+547.362

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорБЦИИ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ NiO/СИЛИКАГЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

М. Г. ШАРАФ, Г. Г. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕИЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Поступило 9 VII 1986

На основании ИК спектроскопических исследований адсорбции ПС на NiO/силикагелевых катализаторах показано, что происхождение (генезис) носителя активной фазы имеет большое значение при образовании активных центров поверхности. Установлено, что после адсорбции и повышения температуры до 573 К на поверхностях окисленных NiO/силикагелевых катализаторов происходит хемосорбция с образованием акролена—продукта изомеризации ПС, а на поверхности NiO/аэросиловых катализаторов при низких температурах (343 К) образуется формальдегид—продукт расщеления ПС.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Ранее в работах [1, 2] была исследована адсорбция ацетиленовых карбинолов (диметилэтинилкарбинол, пропаргильовый спирт) на по-