

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. ЯРОСЛАВСКИЙ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ  
МОЛЕКУЛ**

Задача обнаружения тех изменений, какие испытывают валентные связи газообразной молекулы при адсорбции на поверхности каталитически активного твердого тела, решается наиболее прямым способом с помощью инфракрасных спектров, путем установления тех изменений, какие испытывают характеристические частоты колебаний молекулы (1). Экспериментальные трудности получения спектра мономолекулярного адсорбированного слоя усугубляются в инфракрасной области спектра тем, что величина коэффициента поглощения здесь в несколько десятков тысяч раз меньше значений для видимой и ультрафиолетовой областей. Опыт поэтому требует использования сравнительно толстых слоев высокодисперсного адсорбента, прозрачного в том участке спектра, где лежат частоты колебаний адсорбируемой молекулы. Предварительная попытка, проведенная с аэрогелем силикагеля, на котором был адсорбирован аммиак, не дала убедительного результата отчасти из-за малой дисперсии спектрального прибора (1). Была также сделана попытка использовать в качестве адсорбента микрокристаллические слои  $\text{CaF}_2$  и  $\text{TlCl}$ , нанесенные путем испарения в вакууме, но также без успеха из-за недостаточной толщины слоя. В толстых слоях имеет место сильное ослабление инфракрасной радиации в результате рассеяния. В этих опытах применялись длины волн от 2 до 8  $\mu$ . В последнее время мы перешли на адсорбент типа стекловидного силикагеля, который может быть изготовлен в виде опалесцирующей микропористой пластинки и физико-химические свойства которого хорошо изучены (2). Кроме того, мы перешли в область длин волн от 1 до 2  $\mu$ , в которой расположены первые обертоны основных частот колебаний, и воспользовались разработанным нами ранее дифференциальным методом с автоматической записью спектра на пятипризменном стеклянном приборе большой дисперсии (3)\*.

Поведение микропористого стекловидного силикагеля по отношению к парам воды было подробно исследовано в работе Н. Г. Ярославского, который с помощью той же спектральной установки наглядно подтвердил наличие в различных условиях трех состояний воды в силикагеле: капиллярно-конденсированной, адсорбированной и структурно связанной на поверхности. Последнее состояние заключается в том, что на поверхности микропористого стекловидного силикагеля, подвергнутого, например, 3-часовому обезвоживанию в высоком ваку-

\* Работа в этом спектральном участке инфракрасного спектра представляет еще ту выгоду, что допускается возможность вакуумной тренировки образцов и проведения адсорбции паров в стеклянных сосудах, прозрачных для указанного участка длин волн.

уме при  $550^\circ$ , остаются структурно связанные с поверхностью, но не возмущаемые присутствием посторонних частиц на поверхности гидроксильные группы OH. Эти „свободные“ группы обнаруживаются спектрально как острый пик, лежащий у  $\lambda = 1,365 \mu$  ( $7326 \text{ см}^{-1}$ ).

В нашей работе на описанном выше адсорбенте спектрально исследовалась адсорбция паров бензола, толуола, анилина, пиридина, фенола и др. Первые два соединения были выбраны как сравнительно инертные по отношению к силикагелю; два следующих, как обладающие основными свойствами, должны были сильнее взаимодействовать с „кислотными“ гидроксильными силикагеля, фенол мог вступать только в водородные связи своей гидроксильной группой с гидроксильными группами или кислородными мостиками поверхности. Для сравнения были получены также спектры тех же молекул в инертных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ) и спектры жидкостей.

Адсорбция паров указанных соединений производилась путем разбивания ампулки, содержащей освобожденную от воздуха и влажности жидкость, внутри отпаянного вакуированного сосуда, в котором находился оттренированный предварительно образец адсорбента в виде пластинки толщиной около 4 мм. Записывался спектр адсорбента до разбивания ампулки и после этого через определенные интервалы времени. Адсорбент находился при комнатной температуре, жидкость — при несколько более низкой.

Бензол и толуол. В ходе адсорбции паров бензола (при  $20^\circ$  упругость 75 мм) и толуола (22 мм) в спектре, наряду с узкими пиками, обязанными поверхностным группам OH адсорбента, постепенно появляются пики частот C—H кольца и группы  $\text{CH}_3$  (в случае толуола). Заметного смещения положения этих частот по сравнению с теми же молекулами, растворенными в  $\text{CCl}_4$ , не обнаруживается.

По мере усиления поглощения вид спектра делается подобным спектру жидкого бензола или толуола, что свидетельствует о наступлении капиллярной конденсации паров. Одновременно наблюдается интересный факт постепенного ослабления узкого пика, принадлежащего гидроксильным

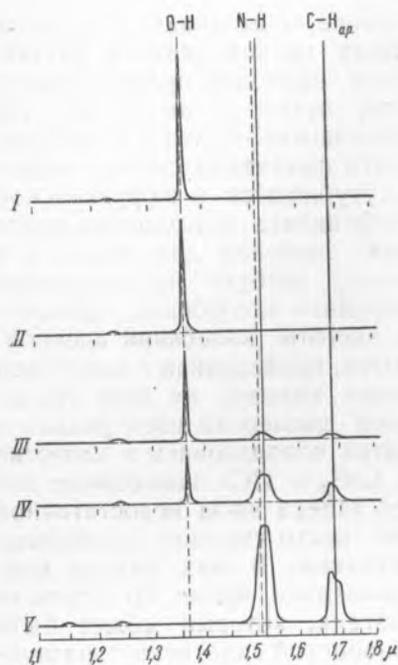


Рис. 1. Спектрограммы поглощения пластинки стекловидного силикагеля: I — до разбивания ампулки с анилином; II — после разбивания ампулки спустя 1 час; III — спустя 3 часа; IV — спустя 6 час.; V — спустя 36 час.

группам поверхности адсорбента. Это явление имеет место также для адсорбента иной природы (фенол) при приближении к области капиллярной конденсации паров.

Анилин. В процессе адсорбции паров анилина, протекающем медленно из-за ничтожной упругости пара ( $0,1 \text{ мм}$  при  $20^\circ$ ), характерно постепенное исчезновение пика  $1,365 \mu$  поверхностных групп OH еще задолго до того момента, когда появляются пики полос C—H и N—H адсорбированных молекул анилина (рис. 1). Такая различная спектральная чувствительность полос должна быть приписана различию их коэффициентов поглощения. Адсорбированные молекулы анилина (а также пиридина) обнаруживаются прежде всего таким косвенным

способом по тому действию, какое они оказывают на поверхностные группы ОН, осуществляя, очевидно, с ними водородные связи О—Н...N. Действительно, вступление в водородную связь с сильным акцептором прогона приводит в области обертонов к исчезновению частоты ОН донорной группы (4).

Для спектрального обнаружения самих адсорбированных молекул анилина требуются более значительные поверхностные концентрации. Из рис. 1 следует, что на этой стадии уже значительного заполнения поверхности пик у  $1,52 \mu$ , характерный для частоты связи N—H, уширен и близок по своему положению к пику, свойственному ассоциированным группам NH в жидком анилине, указанному на рис. 1 пунктиром. Все же специфическим для адсорбированных молекул анилина является сдвиг пика N—H на  $0,01 \mu$  по отношению к пику ассоциированных групп NH и на  $0,025 \mu$  по отношению к пику изо-

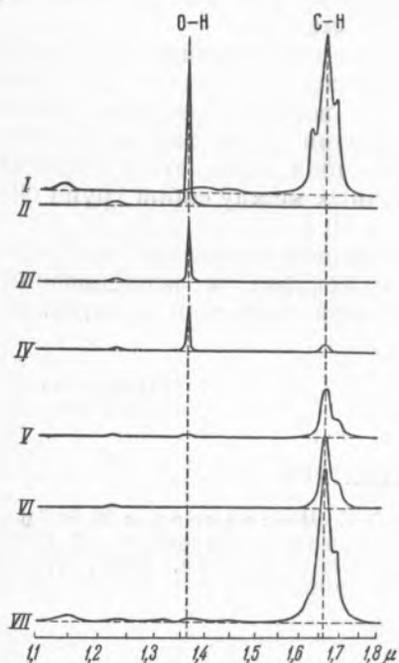


Рис. 2. I — поглощение раствора пиридина в  $\text{CCl}_4$  при объемной концентрации 1 : 6; II — поглощение пластинки стекловидного силикагеля до разбивания ампулки с пиридином; III — после разбивания ампулки спустя 5 мин.; IV — спустя 15 мин.; V — спустя 1 час; VI — спустя 3 часа; VII — спустя 10 час.

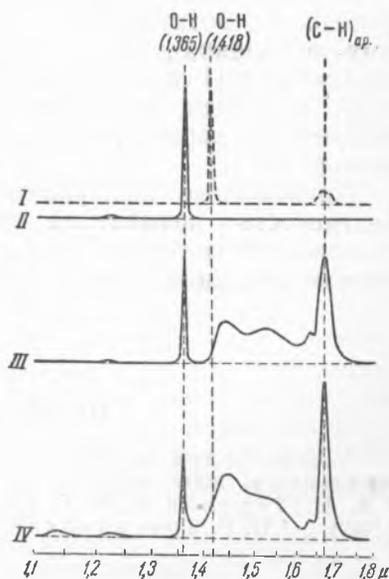


Рис. 3. I — поглощение раствора фенола в  $\text{CCl}_4$  при концентрации 0,1 М/л; II — поглощение пластинки чистого стекловидного силикагеля; III — поглощение той же пластинки после разбивания ампулки с фенолом спустя 1 час; IV — спустя 10 час.

лированных групп NH (для раствора анилина в  $\text{CCl}_4$ ) в сторону больших длин волн, что свидетельствует об ослаблении валентной связи при адсорбции.

Пик полосы для колебаний связи С—Н ароматического кольца в анилине, как и в остальных случаях, не обнаруживает заметных изменений.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что отношение высот пиков N—H и С—Н при адсорбции изменяется в сторону уменьшения высоты пика N—H. Восприятие аминогруппой протона с преобразованием ее в положительную аммониевую группу  $\text{NH}_3^+$  при-

водит к исчезновению поглощения частоты N—H<sup>(4)</sup>. Изменение высоты пика N—H может быть, следовательно, приписано идущей частично такой реакции анилина с поверхностными кислотными группами OH.

Пиридин. Упомянутая последней реакция тем более должна будет иметь место с более сильным основанием, каким является пиридин. Действительно, адсорбция паров пиридина (при 20° упругость 10 мм) вызывает быстрое полное исчезновение узкого пика 1,365  $\mu$  групп OH поверхности, притом задолго до того, как появляется в спектре пик C—H у 1,66  $\mu$  пиридинового кольца (рис. 2).

Фенол. При адсорбции паров фенола (при 20° упругость 0,1 мм) пик поверхностных групп OH остается узким и не исчезает столь быстро, как в двух предыдущих случаях. Между тем, пик у 1,418  $\mu$ , принадлежащий группам OH фенола, испытывает значительное ослабление в интенсивности и расширение в сторону длинных волн (рис. 3). Частота C—H-кольца и здесь остается неизменной.

Отсюда можно сделать вывод, что адсорбированные молекулы фенола не возмущают поверхностные группы OH (вплоть до больших заполнений), но, повидимому, образуют водородные связи своих кислотных OH-групп с кислородными атомами поверхности силикагеля. В области капиллярной конденсации паров появляются широкие максимумы, характерные для ассоциированных между собой групп OH фенола<sup>(4)</sup>.

Приведенные экспериментальные результаты указывают на перспективность применения инфракрасных спектров к исследованию частных случаев адсорбции. Применение этой методики к каталитическим реакциям стоит на очереди.

Поступило  
19 IV 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Теренин, ЖФХ, 14, 1362 (1940). <sup>2</sup> О. С. Молчанова и И. В. Гребенщиков, ЖОХ, 12, 587 (1942); О. С. Молчанова, Природа, 4, 47 (1947).  
<sup>3</sup> А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский, Acta physicochim. URSS, 17, 260 (1942). <sup>4</sup> Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 22, 265 (1948).