

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. СИДОРОВ

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АДсорБИРОВАННЫХ
НА МИКРОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 22 II 1954)

В работах нашей лаборатории по исследованию инфракрасных спектров адсорбированных молекул ⁽²⁾ в качестве адсорбента широко использовалось разработанное И. В. Гребенщиковым и О. С. Молчановой микропористое стекло (м. п. стекло) ⁽¹⁾, применявшееся в виде пластинок толщиной в несколько миллиметров. Из-за поглощения длинноволновой инфракрасной радиации стеклом наблюдения ограничивались только близкой инфракрасной областью спектра $\lambda\lambda$ 1—2 μ (5000—10000 см^{-1}), где находятся лишь обертоны и составные частоты колебаний поверхностных групп ОН стекла и некоторых валентных связей адсорбированных молекул. Малая чувствительность методики заставляла прибегать к большому заполнению адсорбирующей поверхности, доходившему до капиллярной конденсации паров. Последнее обстоятельство отчасти объясняет малое отличие наблюдавшихся спектров адсорбированных молекул от их спектров в жидком или растворенном состояниях ⁽³⁾. Одной из задач дальнейшего исследования было распространение измерений в более далекую инфракрасную область, где расположены интенсивные полосы основных частот колебаний молекул.

Применявшиеся в настоящей работе пластинки м. п. стекла (со средним диаметром пор 30—40 Å) толщиной от 0,1 до 0,7 мм пропускали излучение в области $\lambda\lambda < 6,4 \mu$, т. е. в области частот, больших 1550 см^{-1} *. Предварительная очистка поверхности м. п. стекла производилась прокаливанием на воздухе до 450—480° в течение 3—4 час. После вакуумной тренировки (в течение 3—4 час. под нагревом до 400—450°), производившейся для удаления адсорбированной воды (что контролировалось спектрально), адсорбент приводился на некоторое время в соприкосновение с парами исследуемого вещества определенной упругости, регулируемой температурой последнего. Затем для удаления с адсорбента возможной капиллярно-конденсированной фазы или полимолекулярной пленки, а также слабо связанных когезионными силами молекул, производилась откачка кюветы с образцом (находящимся при температуре 20°) с вымораживанием паров жидким воздухом. Сохранение на поверхности адсорбированных молекул проверялось во время этого процесса спектральным путем. Термическая обработка образцов м. п. стекла в вакууме и все дальнейшие операции по адсорбции паров, а также съемка спектров производились в специальной стеклянной кювете с окошками из флуорита или LiF, присоединенной к вакуумной системе. Для получения спектров был использован инфракрасный спектрометр ИСП-14а с призмой NaCl, сконструированный под руководством А. Н. Теренина ⁽⁴⁾, в сочетании с

* Такие пластинки м. п. стекла были предоставлены нам О. С. Молчановой, за что автор выражает ей глубокую признательность.

вакуумной термпарой и фотоэлектрооптическим усилителем конструкции Б. П. Козырева⁽⁵⁾. Средняя погрешность измерений при определении частот максимумов поглощения составляет 5 см^{-1} в области $2500\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ и 3 см^{-1} в области $1500\text{—}1900\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1

Соединение	Интерпретация максимумов поглощения	Частоты максимумов в см^{-1}				$\Delta\nu/\nu$, %
		газ	раствор ¹	жидкость	адсорбат	
C_6H_6	$\text{C—H}_{\text{ар.}}$	3060		3060	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C—H}_{\text{ар.}}$		3025	3025	3025	0
	$\text{C—H}_{\text{ал.}}$		2925	2925	2925	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C—H}_{\text{ар.}}$			5030	3030	0
	$\text{C—H}_{\text{ал.}}$			2955	2955	0
	$\text{C—H}_{\text{ал.}}$			2882	2882	0
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	CH_3			3020	?	?
	C=O	1746		1731	1719	-1,5 (г)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C—H}_{\text{ар.}}$		3098	3108	3135	+1,2 (р)
	$\text{C—H}_{\text{ар.}}$		3070	3073	3098	+0,9 (р)
	$\text{C—H}_{\text{ал.}}$		2833	2841	2867	+1,1 (р)
	$\text{C—H}_{\text{ал.}}$		2757	2763	2787	+1,1 (р)
	C=O		1690	1685	1679	-0,7 (р)
CH_3CHO	CH_3	3030	3030		3030	0
	>C—H		2867		2900	+1,2 (р)
	>C—H		2757		2780	+0,8 (р)
CHCl_3	C—H		3070	3070	3030	-1,3 (р)
CH_3OH	O—H	3720	3670	3346	?	
	CH_3	2938 [*]	2938	2938	2960	+0,7 (р)
	CH_3	2860 ¹	2823	2823	2853	+0,7 (р))
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ Пиридин ⁴	C—H		3075	3075		
	C—H		3330	3033		
				1580	1600	+1,3 (ж)
				1482	1494	+0,8 (ж)
NH_3		5160		1436	1444	+0,6 (ж)
		4410			5080	-1,6 (г)
		3460			?	?
		3345			3427 [*]	
					3400 ¹	

¹ Применялись растворы с концентрацией 0,2—0,3 % по объему. Толщина слоя раствора 10 мм, что соответствует толщине растворенного вещества 0,02—0,03 мм.

² Полоса поглощения группы CH_3 маскируется сильным поглощением групп OH поверхности м. п. стекла, возмущенных водородной связью с адсорбированными молекулами ацетона.

³ Накладывается на полосу групп OH поверхности м. п. стекла

⁴ В области $1700\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ опыт по адсорбции пиридина был произведен на порошкообразном бентоните.

⁵ Перекрывается собственной полосой 4510 м. п. стекла.

^{*} Полосы не разрешены нашим прибором.

адсорбированном состоянии по отношению к газу (г), раствору (р) или жидкости (ж). Знак — перед величиной $\Delta\nu/\nu$ означает уменьшение частоты в результате адсорбции, знак + соответственно — увеличение.

Дополнительным чувствительным критерием наличия взаимодействия молекул с адсорбентом служат изменения характерного максимума поглощения 3740 см^{-1} , принадлежащего основной частоте валентных колебаний в группах OH , имеющих на поверхности м. п. стекла.

Как было показано в предыдущих работах нашей лаборатории⁽²⁾, первый обертон этой частоты лежит у 7326 см^{-1} . При адсорбции многих из исследованных паров: H_2O , O_2 и N_2 (при -180°), ряда орга-

В качестве критерия взаимодействия с адсорбентом может служить относительная величина смещения частоты колебания адсорбированных молекул по сравнению с частотой колебания тех же молекул в газообразном состоянии или в достаточно инертном растворителе. В качестве последнего обычно применяется CCl_4 , прозрачный в инфракрасной области, хотя имеются сомнения в его инертности⁽⁶⁾. Для обеспечения тождественности условий спектры исследуемых соединений в газообразном или растворенном состоянии измерялись на нашем спектрометре при тех же ширинах щели, при которых они измерялись в адсорбированном состоянии. В табл. 1 для каждого из изученных соединений приведены частоты характерных максимумов поглощения определенных связей в четырех исследованных состояниях: газ, раствор, жидкость, адсорбат. В последнем столбце таблицы приведена величина $\Delta\nu/\nu$ относительного смещения частот

ических соединений, поглощение в этом обертоне резко снижалось. Нами установлено, что после тренировки образца м. п. стекла в вакууме под нагревом поглощение поверхностных групп ОН обуславливает узкую интенсивную полосу у 3740 см^{-1} (рис. 1, 1). После адсорбции паров любого из исследованных нами соединений происходит ослабление исходной узкой полосы у 3740 см^{-1} и появление широкой полосы с максимумом поглощения, смещенным в сторону меньших частот. Величина смещения зависит от природы адсорбированных молекул.

Опыт показал, что при адсорбции таких веществ, как бензол, толуол, этилбензол, которые легко десорбируют с м. п. стекла при 20° под откачкой, не удастся установить сдвига максимумов поглощения, соответствующих колебаниям СН-связей как бензольного кольца, так и алифатического заместителя. Полоса групп ОН поверхности м. п. стекла, почти не смещающаяся при адсорбции бензола, в случае адсорбции толуола и этилбензола смещается на 120 см^{-1} . Смещение сопровождается расширением и увеличением интенсивности полосы (рис. 1, 2).

Адсорбция карбонилсодержащих соединений — ацетона, бензальдегида и ацетальдегида, для которых десорбция не заканчивается даже после продолжительной (несколько суток) откачки при температуре адсорбента 20° ,

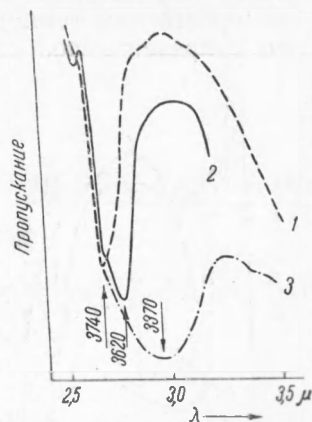


Рис. 1. Изменения полосы поглощения поверхностных групп ОН м. п. стекла, 1 — исходный обезвоженный образец (3740 см^{-1}); 2 — образец с адсорбированным этилбензолом (3620 см^{-1}); 3 — образец с адсорбированным ацетоном (3370 см^{-1})

приводит к сильному расширению полосы групп ОН поверхности, смещению ее максимума и значительному усилению смещенного максимума по сравнению с исходным. Смещение максимума поглощения составляет 290 см^{-1} в случае бензальдегида и ацетальдегида и 370 см^{-1} в случае ацетона (рис. 1, 3; рис. 2, 2). Кроме этого наблюдается смещение максимумов поглощения карбонильных групп в сторону меньших частот и максимумов поглощения связей С—Н в сторону больших частот (табл. 1). Направление смещения максимумов поглощения можно объяснить тем, что при адсорбции происходит взаимодействие атомов О карбонильных групп с кислотными группами ОН поверхности м. п. стекла.

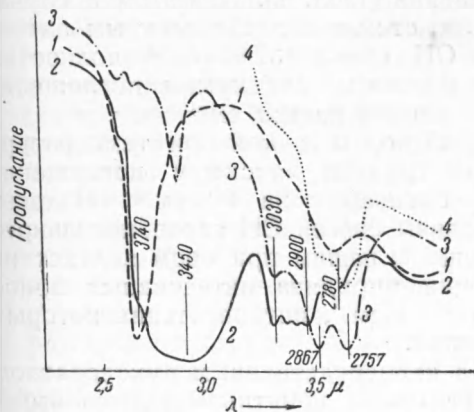


Рис. 2. Изменение спектра ацетальдегида при адсорбции. 1 — исходный образец м. п. стекла; 2 — образец с адсорбированным ацетальдегидом; 3 — раствор ацетальдегида в CCl_4 ; 4 — пары ацетальдегида

Наряду со сдвигом полос поглощения при адсорбции наблюдаются и более глубокие изменения спектров молекул, выражающиеся в изменении относительных интенсивностей полос (см. рис. 2).

При адсорбции метанола полоса поверхностных групп ОН сильно расширяется, и ее максимум смещается до 3500 см^{-1} . Сильное расширение полосы, повидимому, является результатом наложения полосы возмущенных групп ОН поверхности и полосы групп ОН адсорбиро-

ванного метанола. Две полосы, соответствующие колебаниям групп CH_3 метанола, немного смещены по сравнению с полосами растворенного в CCl_4 метанола в сторону больших частот (рис. 3, 2 и 4). Откачка адсорбата при температуре до 450° в течение нескольких часов, судя по сохранению полос групп CH_3 , не ведет к десорбции метанола. Однако

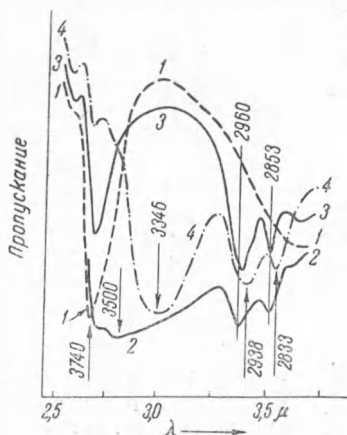


Рис. 3. Изменение спектра метанола при адсорбции. 1 — исходный образец м. п. стекла; 2 — образец с адсорбированным метанолом; 3 — тот же образец после тренировки в вакууме при 450° в течение 3 час.; 4 — жидкий метанол

при этом полностью исчезает широкая полоса 3500 см^{-1} , соответствующая возмущенным группам OH поверхности, а остающаяся узкая полоса невозмущенных OH групп (3740 см^{-1}) оказывается уменьшенной по интенсивности по сравнению с той же полосой образца м. п. стекла в исходном состоянии до адсорбции (рис. 3, 1 и 3). После пребывания такого прокаленного в вакууме образца м. п. стекла с адсорбированным метанолом в парах H_2O интенсивность полос групп CH_3 метанола в спектре образца сильно уменьшилась. Перечисленные факты: уменьшение интенсивности полосы поверхностных групп OH после откачки при 450° и сохранение при этом полос групп CH_3 — повидимому, подтверждают предположение А. В. Киселева о реакции CH_3OH с поверхностными группами OH силикагеля с образованием эфирных групп — $\text{O} - \text{CH}_3$ на поверхности силикагеля (7).

Адсорбция газообразного аммиака ведет к смещению его полос поглощения (табл. 1). При этом в случае больших покрытий поверхности м. п. стекла адсорбированным аммиаком полоса поверхностных групп OH стекла 3740 см^{-1} полностью исчезает, а вместо нее появляется полоса с максимумом поглощения 3620 см^{-1} , смещенная относительно первой на 120 см^{-1} .

При адсорбции пиридина, который под откачкой при температуре образца 20° десорбирует с большим трудом, максимум поглощения полосы поверхностных групп OH смещается на 80 см^{-1} . Полосы, соответствующие валентным колебаниям связей CH адсорбированного на м. п. стекле пиридина, не разрешены нашим прибором вследствие наложения возникших при адсорбции пиридина интенсивных полос поглощения с максимумами 2930 и 2850 см^{-1} , интерпретация которых требует дополнительного исследования.

Настоящая работа выполнена под непосредственным руководством акад. А. Н. Теренина. Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность В. А. Никитину и А. В. Карякину за помощь в работе.

Поступило
15 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. С. Молчанова, И. В. Гребеншиков, ЖОХ, 12, 588 (1942).
- ² Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 66, 885 (1949); Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 24, 68 (1950); Н. Г. Ярославский, А. В. Карякин, ДАН, 85, 1103 (1952).
- ³ Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 22, 265 (1948).
- ⁴ Г. Г. Неуймин, Оптико-механ. промышленность, № 1, 3 (1947).
- ⁵ Б. П. Козырев, УФН, 44, 173 (1951).
- ⁶ В. М. Зезюлинский, ЖФХ, 24, 1442 (1950).
- ⁷ О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, К. Д. Щербаков, ДАН, 70, 441 (1950).