

Е. В. ПЕРШИНА, Ш. Ш. РАСКИН

О СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СОСТОЯНИИ АДСОРБЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 I 1963)

Применение инфракрасной спектроскопии к изучению адсорбционных явлений, начатое А. Н. Терениным⁽¹⁾ и продолженное им и его сотрудниками^(2, 3), получило в последние годы широкое развитие⁽⁴⁾. В частности, было показано, что при адсорбции ряда молекул, содержащих группы OH, NH, CO и CN, происходит изменение частот этих, а также смежных связей^(2, 3). Однако изучение всего колебательного спектра адсорбированных молекул на таких адсорбентах с большой удельной поверхностью, как микропористое стекло или силикагель, затруднено из-за собственного их поглощения. По этой причине представляло интерес выяснение возможности применения спектров комбинационного рассеяния (с.к.р.) к явлениям адсорбции.

В настоящей работе излагаются предварительные результаты наших исследований по этому вопросу. В первых опытах мы применили в качестве адсорбента микропористое стекло в виде цилиндра диаметром 7 мм, длиной 50 мм (с удельной поверхностью около 100 м²/г по отношению к CH₃OH), а в качестве адсорбата была выбрана треххлористая сурьма (SbCl₃), поскольку она обладает сравнительно интенсивным с.к.р., весьма чувствительным⁽⁵⁾ к изменениям межмолекулярного взаимодействия.

В этом опыте, а также во всех остальных применялась одна и та же методика обработки и заполнения адсорбента. Сначала адсорбент прогревался в течение многих часов на воздухе при температуре 500° для выжигания возможных органических примесей. Затем образец помещался в стеклянную цилиндрическую кювету (диаметром 10—18 мм, длиной 120 мм) с плоским окном, в которой подвергался вакуумной тренировке (10⁻⁴—10⁻⁵ мм рт. ст.) в течение 3 час. при температуре от 300 до 400°. Стеклянная перегородка с магнитным бойком* отделяла кювету с адсорбентом от капиллярного отрезка, в котором находилась SbCl₃. Плотное заполнение капилляра достигалось путем повторного распыления SbCl₃, предварительно подвергнутой многократной фракционированной сублимации в вакууме. После окончания тренировки и отпайки от вакуумной установки производилось дозированное напускание паров SbCl₃ на адсорбент при комнатной температуре. Количество адсорбированного вещества измерялось по уровню заполнения веществом капилляра с достаточной точностью, так как в опытах брались сравнительно большие количества адсорбента: от 2 до 15 г.

Запись спектров производилась на приборе ДФС-12 — двойном монохроматоре с дифракционными решетками и фотоэлектрической записью спектра (дисперсия 5Å/мм). Источником света служила спиральная ртутная лампа низкого давления, изготовленная нами. В качестве возбуждающей линии использовалась λ 4358, коротковолновая часть спектра отфильтровывалась насыщенным раствором NaNO₂.

Кроме микропористого стекла, применялся также силикагель с удельной поверхностью по отношению к CH₃OH 250 м²/г, а к C₆H₆ 170 м²/г.

* При работе с другими адсорбатами, кроме стеклянной перегородки, применялся вакуумный кран. Специальные опыты как с чистыми адсорбентами, так и в присутствии адсорбата показали, что применение крана при соблюдении необходимых предосторожностей не вносит никаких искажений.

С.к.р. молекул SbCl_3 на микропористом стекле и силикагеле удавалось писать при сравнительно малом заполнении поверхности (примерно 0,2 монослоя) и проследить вплоть до заполнения в 2 слоя и далее до капиллярной конденсации. Эти спектры отличаются по своему характеру от спектра твердой фазы (см. рис. 1). В области валентных колебаний, которые в спектре твердой SbCl_3 представлены линиями 318 и 343 см^{-1} , при малых заполнениях адсорбента наблюдается полоса шириной примерно 60 см^{-1} , центр которой (350 см^{-1}) смещен относительно центра линий твердой фазы (330 см^{-1}) в сторону больших частот. В области деформационных колебаний вместо линий спектра твердой фазы 140, 152 и 167 см^{-1} наблюдается широкая полоса около 130 см^{-1} , вплотную примыкающая к крылу линии Релея, которое появляется в спектре SbCl_3 на адсорбенте вместо дискретного спектра малых частот кристалла. Происходит также перераспределение интенсивностей по сравнению со спектром твердой SbCl_3 , а именно, увеличение интенсивности деформационной полосы по отношению к полосе валентных колебаний. При заполнении более 0,5 слоя все отчетливее проявляется структура полос, однако только при капиллярной конденсации наблюдается линейный спектр, практически совпадающий со спектром твердой фазы. С.к.р. молекул на микропористом стекле и силикагеле не имели существенных различий. Необходимо отметить, что только нагреванием образцов в вакууме при температуре вблизи точки кипения SbCl_3 (223°) в течение многих часов можно было добиться полного исчезновения с.к.р. SbCl_3 на адсорбенте (без разложения SbCl_3), и при последующем напуске наблюдалась полная воспроизводимость результатов.

Таким образом, сравнительно прочная связь молекул SbCl_3 с поверхностью адсорбента, значительные изменения в с.к.р. указывают на специфическое взаимодействие при напуске SbCl_3 на микропористое стекло и силикагель.

В с.к.р. SbBr_3 на микропористом стекле при малом заполнении также наблюдалось размывание линий, однако не в такой степени, как в случае SbCl_3 .

Для более уверенной интерпретации полученных с.к.р., как принадлежащих именно адсорбированным молекулам, в качестве объектов исследования были выбраны соединения, которые ранее в адсорбированном состоянии изучались методами инфракрасной спектроскопии. Был взят ацетонитрил (CH_3CN), в инфракрасном спектре которого при адсорбции⁽³⁾ на микропористом стекле и силикагеле при малых заполнениях наблюдалось повышение частоты связи $\text{C} \equiv \text{N}$ на 13 см^{-1} по сравнению с жидкой фазой. Нами изучался с.к.р. CH_3CN на силикагеле (в виде шариков диаметром 1—3 мм). В связи с тем, что при возбуждении от λ 4358 частота $\text{C} \equiv \text{N}$ (2253 см^{-1}) попадает в область спектра, где имеется много рутных линий, был использован в качестве фильтра 10% раствор NaNO_2 . Это давало возможность при записи спектра в области 4400—4700 Å наблюдать валентные

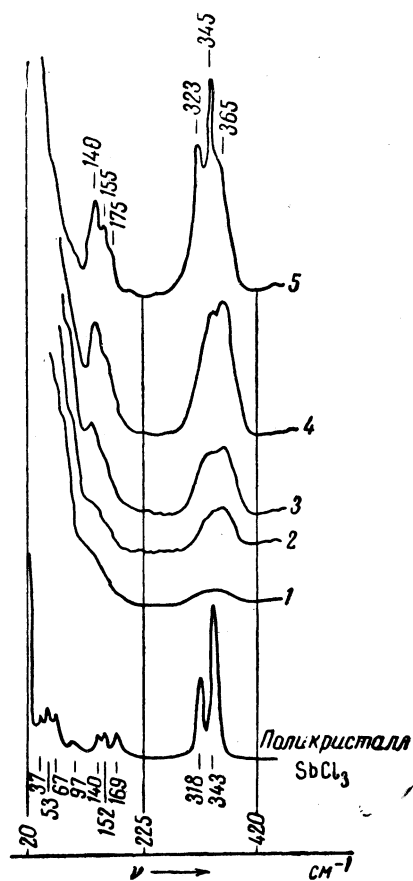


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния SbCl_3 на силикагеле: 1 — при заполнении 0,2 монослоя; 2 — 0,5 монослоя, 3 — 1 монослоя, 4 — 2 монослоев, 5 — капиллярная конденсация

частоты $C \equiv N$ и $C - N$, возбужденные от $\lambda 4047$, а частоту $C - C$ (918 см^{-1}) и другие частоты при возбуждении от $\lambda 4358$.

В спектре CH_3CN на поверхности силикагеля при заполнении до $\sim 0,5$ слоя было обнаружено, как это видно из спектрограмм (см. рис. 2), что частота $C \equiv N$ смещена в сторону больших частот на 12 см^{-1} по сравнению с ее значением в спектре жидкой фазы. При дальнейшем заполнении частота $C \equiv N$ размывается, очевидно, вследствие наличия как смещенной, так и несмещенной компоненты, а при достижении примерно 2,5 слоя остается только несмещенная компонента. Что касается изменения остальных частот, то наблюдается лишь повышение частоты валентного колебания $C - N$ группы CH_3 на 5 см^{-1} .

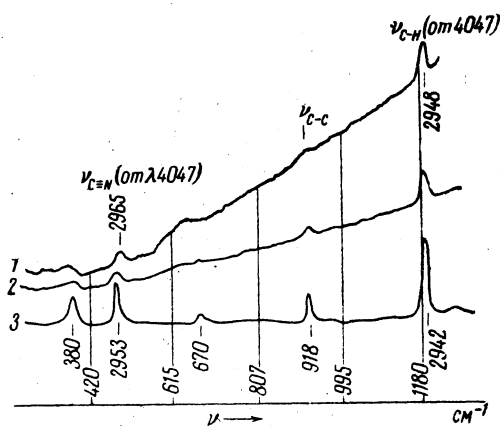


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния ацетонитрила, адсорбированного на силикагеле: 1 — 0,5 монослоя CH_3CN на силикагеле; 2 — 2,5 слоя CH_3CN на силикагеле; 3 — жидкость

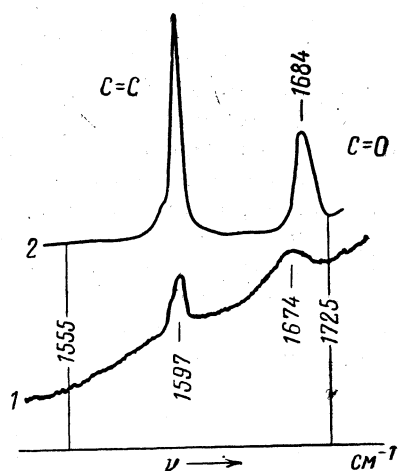


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния ацетофенона (частоты $C = O$ и $C \equiv C$). 1 — адсорбированное состояние; 2 — жидкость

Аналогичные изменения наблюдались и в с.к.р. ацетофенона ($C_6H_5COCH_3$) на микропористом стекле, которое представляло собой параллелепипед размерами $16 \times 8 \times 70 \text{ мм}^3$. На рис. 3 приведены записи спектров в области частот $C = O$ и $C \equiv C$ ацетофенона на микропористом стекле и жидкого ацетофенона. При заполнении не более чем 0,5 слоя частота $C = O$ понижается на 10 см^{-1} , в то время как частота $C \equiv C$ не смещается при адсорбции. При дальнейшем заполнении (более одного слоя) частота $C = O$ принимает значение для жидкости.

Изложенные выше предварительные результаты приводят к выводу, что наблюдаемые линии с.к.р. являются спектрами адсорбированных молекул в тех случаях, когда имеется смещение валентных частот групп CN и CO , поскольку, во-первых, смещение имеет ту же величину, что и в инфракрасных спектрах, получаемых при малых заполнениях, и, во-вторых, это смещение исчезает при дальнейшем заполнении. В случае $SbCl_3$ на адсорбенте имеются более сильные изменения в спектре, однако общий их ход от малых заполнений до капиллярной конденсации, как нам кажется, позволяет высказать предположение, что и для нее при малых заполнениях наблюдались спектры адсорбированных молекул. Увеличение интенсивности полосы деформационных колебаний по сравнению с валентными при адсорбции, по-видимому, говорит об изменении характера связей внутри молекулы.

Спектры не всех веществ испытывают подобные изменения при адсорбции, например в с.к.р. нитрометана на микропористом стекле при заполнении 0,5 слоя максимальные изменения частот не превышают 5 см^{-1} . Из многих затруднений, с которыми пришлось встретиться при проведении этих опытов, упомянем лишь, что при адсорбции некоторых молекул, на-

пример ацетонитрила и ацетофенона, даже при малых заполнениях наблюдался сплошной спектр флуоресценции, возрастающий к голубой области спектра. Нами изучались также спектры и других молекул в адсорбированном состоянии, например CCl_4 , нафталина, толуола, бензофенона и т. д.

Авторы выражают акад. А. Н. Теренину, по чьей инициативе были начаты эти исследования, свою глубокую признательность за советы. Авторы приносят искреннюю благодарность О. С. Молчановой за предоставление образцов микропористого стекла и А. М. Кагановой за предоставление образцов силикагеля.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
22 XII 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Теренин, ЖФХ, **14**, 1362 (1940); Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, **66**, 885 (1949). ² Н. Г. Ярославский, ЖФХ, **24**, 68 (1950); А. Н. Сидоров, ЖФХ, **30**, 995 (1956); В. Н. Филимонов, Оптика и спектроскопия, **1**, № 4, 490 (1956). ³ Л. М. Роев, В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин, Оптика и спектроскопия, **4**, № 3, 328 (1958). ⁴ R. P. Eischen, W. A. Pliskin, Adv. in Catalysis, **10** (1958). ⁵ Ш. Ш. Раскин, Оптика и спектроскопия, **1**, № 4, 516 (1956); ДАН, **123**, № 4, 645 (1958).