

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛ НАФТАЛИНА И НАФИЛАМИНА, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЦЕОЛИТАХ И НЕКОТОРЫХ АМОРФНЫХ АДСОРБЕНТАХ

А. М. Еременко, Ф. М. Бобонич, М. В. Кость, М. А. Пионтковская,  
М. Ю. Сахновский и И. Е. Неймарк

На основании результатов исследования спектров поглощения и излучения молекул нафталина и нафтиламина, адсорбированных на различных катионзамещенных формах цеолитов, получены доказательства протекания хемосорбционного взаимодействия по механизму переноса электронов от донорных молекул адсорбата к поверхности цеолитов. В невозбужденном состоянии системы обнаружены несколько энергетических уровней КПЗ, которым соответствуют разные энергетические уровни поверхностных активных групп. Благодаря применению молекул люминесцирующего амина подтвержден сделанный ранее вывод о наличии на поверхности катионированных и декатионированных цеолитов центров протонной и апротонной кислотности, ответственных за образование КПЗ.

В работах [1-4] были сообщены результаты исследования электронных спектров излучения молекул нафталина, адсорбированного на кристаллических и аморфных минеральных адсорбентах.

Для подтверждения основного вывода, сделанного в этих работах, об образовании поверхностных комплексов с переносом заряда (КПЗ), обязанных адсорбционному взаимодействию, представляет интерес изучение невозбужденного электронного состояния адсорбированных молекул. Такая информация может быть получена из электронных спектров поглощения.

Сделанный ранее [3, 4] вывод о кислотной природе электроноакцепторных центров цеолитных адсорбентов возможно обособовать, используя в качестве молекулярного спектрального зонда в дополнение к молекуле нафталина соединение с ярко выраженными основными свойствами. С этой целью часто применяют ароматические амины [5].

Изложенные соображения определили задачи настоящей работы, посвященной исследованию электронных спектров поглощения и излучения молекул нафталина и нафтиламина, адсорбированных на цеолитах и других минеральных адсорбентах.

### Методика эксперимента

Режим вакуум-термической тренировки адсорбентов, адсорбатов, а также методики проведения адсорбции и измерений спектров люминесценции аналогичны описанным в [6].

Электронные спектры поглощения адсорбированных молекул измерялись методом диффузного отражения с применением интегрирующей сферы [7]. В качестве эталона использовали вакуумированный образец соответствующей катионзамещенной формы цеолита без адсорбата. Погрешность измерений коэффициентов отражения не превышала 1.0% [7].

Нами изучены спектры нафталина и нафтиламина, адсорбированных на следующих образцах: цеолиты типа фожазита в натрий-, кальций-,

магний-, стронций-, барийзамещенных формах, декатионированный цеолит и окись алюминия. В дальнейшем эти образцы будут обозначаться в тексте так: NaY, CaNaY, MgNaY, SrNaY, BaNaY, DeNaY, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образцы характеризовались следующими значениями степени ионного обмена: CaNaY — 82%, MgNaY — 73%, SrNaY — 80%, BaNaY — 77%, DeNaY — 92% от обменной емкости исходного цеолита NaY.

### Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения нафталина, адсорбированного на окиси алюминия и некоторых цеолитах. Полосы поглощения нафталина, адсорбированного на всех изученных образцах, представлены в табл. 1. В этой таблице приведены также данные о спектрах излучения адсорбированного нафталина, измеренных для этих же образцов. Характерной чертой спектров люминесценции и поглощения адсорбированного нафталина является появление новых полос в видимой области, приведенных в графах «Дополнительные полосы», отсутствующих у «свободных» молекул [8, 9].

Спектры диффузного отражения нафтамина, адсорбированного на окиси алюминия и некоторых цеолитах, представлены на рис. 2. Анализ этих спектров обнаруживает такие особенности:

а) присутствие новых полос поглощения в видимой области, отсутствующих у свободных молекул нафтамина (например, полосы 460, 500, 540, 560 нм);

б) наличие так называемого «голубого» сдвига в области поглощения молекулярного нафталина (полосы 280 и 310 нм наряду с полосами 320, 330 нм, характеризующими поглощение молекулярного нафтамина).

Причины этих явлений будут обсуждены ниже, здесь же укажем лишь, что «голубой» сдвиг особенно ярко выражен в случае адсорбции нафтамина на декатионированном цеолите и окиси алюминия.

Аналогичные выводы следуют и из анализа спектров люминесценции адсорбированного нафтамина (табл. 2).

Таблица 1

Положение максимумов полос поглощения и излучения нафталина, адсорбированного на окиси алюминия и цеолитах в различных катионзамещенных формах

Адсорбент	Поглощение, нм				Излучение, нм		
	собственное	дополнительные полосы			собственное	дополнительные полосы	
		1	2	3		1', 2'	3'
NaY	310	350	460	540	313—356	360—480	500—540
DeNaY	280; 320	360; 400	460	500; 580	313—356	360—480	500—570
MgNaY	300; 320	370; 400	460	500; 570	313—356	360—480	500—570
CaNaY	310	370; 400	460	500; 570	313—356	360—480	500—570
SrNaY	300	340; 390	470	500; 550	313—356	360—480	500—540
BaNaY	330	370; 400	460	500; 570	313—356	360—480	500—540
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	280; 330	385		540	313—356	360—480	500—570

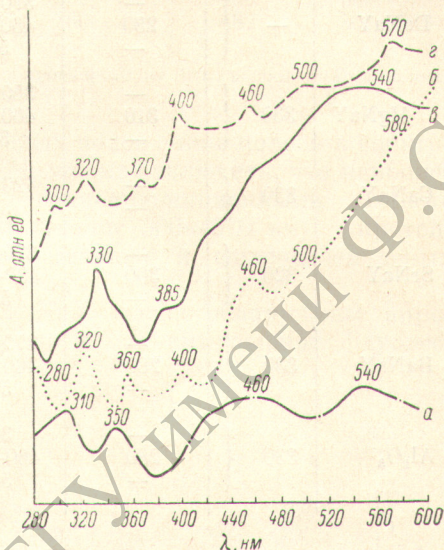


Рис. 1. Спектры поглощения нафталина Адсорбенты: а — NaY, б — DeNaY, в — MgNaY г — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 2

Положение максимумов полос поглощения и излучения нафталина, адсорбированного на окиси алюминия и различных катионзамещенных формах цеолитов

Адсорбент	Поглощение, нм				Излучение, нм		
	собственное	дополнительные полосы		собственное	дополнительные полосы		
		1	2		1'	2'	
NaY	320	{ — —	420—485 540—580	390—480 —	313—380 —	500—580	
DeNaY	—	{ — 280 —	370; 410 460; 510 560	— 360—460 —	— 313—350 —	500—530 540—580 —	
MgNaY	330	{ — 310 —	350; 400 460; 500 570	— 370—460 —	— — —	500—530 540—580 —	
CaNaY	330	{ — —	420; 490 560	— 370—460	— —	500—530 540—580	
SrNaY	320	{ — 300 —	370; 400 480—500 570	— 370—460 —	— — —	500—530 520 540—580	
BaNaY	330	{ — 280 —	370; 400 460; 500 570	— 370—460 —	— — —	500—530 520 540—580	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	330	{ — 280 —	360 460—500 540	— 390—490 —	— 313—380 —	— 500—540 —	

## Обсуждение экспериментальных данных

а. Механизм адсорбционного взаимодействия нафталина. Сопоставив спектры поглощения и излучения адсорбированного нафталина, исходя из правила «зеркальной симметрии», мы установили соответствие между наблюдаемыми новыми полосами поглощения (колонки 1, 2, 3 табл. 1) и излучения (колонки 1', 2', 3' табл. 1), отнеся их к одним и тем же электронным переходам. Широкие бесструктурные полосы в спектрах люминесценции, согласно [1-4], обусловлены образованием поверхностных КПЗ. Большая ширина спектра КПЗ привела нас [4] к предположению, что полоса имеет сложную структуру, т. е. представляет собой суперпозицию отдельных комплексов различной силы. Сложный спектральный состав полосы переноса заряда подтверждается и при рассмотрении спектров поглощения, полученных в настоящей работе.

Спектры поглощения адсорбированного нафталина свидетельствуют о наличии и в невозбужденном состоянии системы нескольких энергетических уровней КПЗ.

Для суждения о химической природе отдельных акцепторных центров в комплексах проведено сопоставление спектров люминесценции и поглощения нафталина на цеолитных и «модельных» адсорбентах (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>), о химии поверхности которых имеются надежные сведения. Такое сопоставление позволило обнаружить ряд сходных полос КПЗ, что может рассматриваться как доказательство одинаковой химической природы акцепторных центров на этих поверхностях. Таким образом, мы пришли к выводу о наличии на поверхности катионированных цеолитов центров протонной и апротонной кислотности. Предлагаемую интерпретацию отдельных полос КПЗ представляем в сводной табл. 3.

Таблица 3

## Интерпретация полос КПЗ нафталина, адсорбированного на окиси алюминия и цеолитах

Адсорбент	Поглощение, нм			Излучение, нм		
	акцепторные центры					
	ионы			ионы		
	водорода	кремния	алюминия	водорода	кремния	алюминия
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	385	—	540	365—400	—	500—570
NaY	350	460	540	360—400	480	500—540
DeNaY	360; 400	460	500; 580	360—400	480	500—570
MgNaY	370; 400	460	500; 570	360—400	480	500—570

Примечание. Излучение нафталина, адсорбированного на SiO<sub>2</sub>, расположено в области 400—480 нм.

Исходя из известных зависимостей между положением полосы в спектре и прочностью образования комплексов [10], можно заключить, что наиболее прочные КПЗ нафталина образует с трехкоординационными атомами алюминия (поглощение 500—570 нм, излучение 500—570 нм). Апротонные центры наблюдаются на декатионированных и щелочноземельных формах фожазита.

На поверхности исходного цеолита NaY также обнаружены апротонные кислотные центры, проявляющиеся в малоинтенсивной флуоресценции нафталина в области 500—540 нм и поглощении 540 нм.

Комплекс, обладающий поглощением в 460 нм и излучением 400—480 нм, образуется, вероятно, с координационно-ненасыщенными атомами кремния за счет участия во взаимодействии их 3d-орбит [11].

И наконец, в образовании КПЗ с длинами волн 360, 400 нм в поглощении и 360—400 нм в излучении принимают участие протонные кислотные центры, наличие которых на поверхности как декатионированных, так и катионированных цеолитов в настоящее время не вызывает сомнений [12]. Здесь интересно отметить, что протонные комплексы нафталина на катионированных и декатионированных формах цеолитов обладают поглощением с несколькими максимумами, обнаруживая при этом влияние природы компенсирующих катионов (табл. 1). Вполне вероятно, что этот факт связан с присутствием на поверхностях цеолитов протонных центров различной кислотной силы.

б. Механизм адсорбционного взаимодействия нафталина. Спектральные свойства молекул нафтамина в основном обусловлены наличием электронодонорной аминогруппы и сопряжением свободной пары электронов у атомов азота с π-электронной системой нафталинового ядра [13].

Обратимся к анализу спектров адсорбированного нафтамина (рис. 2 и табл. 2). Спектры поглощения нафтамина на всех щелочноземельных формах цеолитов обладают «голубым» сдвигом, который, однако, не

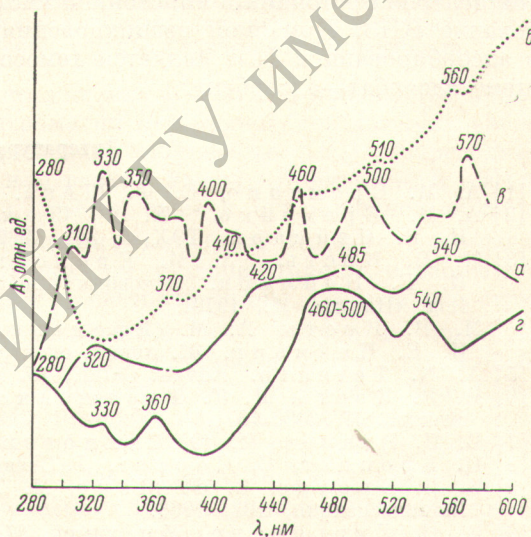


Рис. 2. Спектры поглощения нафтамина. Адсорбенты: а — NaY, б — DeNaY, в — MgNaY, з — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

обнаруживается в спектрах излучения (см. колонки 1 и 1' табл. 2). «Голубой» сдвиг и «возвращение» к спектру нафталина при адсорбции нафтиламина на щелочноземельных и декатионированных формах цеолитов следует, по-видимому, приписать взаимодействию его с протонными кислотными центрами. Отсутствие полос излучения протонизированного нафтиламина может быть связано с различной основностью нафтиламина в возбужденном и невозбужденном состоянии и с различной силой протонных центров на щелочноземельных и декатионированных цеолитах.

За дополнительные полосы (колонки 2 и 2' табл. 2) ответственным является комплексобразование с переносом заряда на апротонные кислотные центры. Учитывая большое сходство в положении этих новых полос с полосами КПЗ адсорбированного нафталина, можно сделать вывод, что ответственным за их появление является взаимодействие ароматического ядра молекул нафтиламина с акцепторными центрами фюказитов. Укажем, что полоса в области 460—500 нм наблюдалась в работе [14] при адсорбции нафтиламина на аморфном алюмосиликате и приписывалась образованию катион-радикала. Мы не исключаем возможности того, что и в нашем случае может иметь место ионизация молекул нафтиламина с образованием радикального продукта, однако для более строгого отнесения этой полосы необходимы дополнительные данные.

Таким образом, на основании полученных в настоящей работе результатов исследования спектров поглощения и излучения адсорбированных молекул нафталина и нафтиламина подтвержден сделанный ранее вывод о наличии на поверхности катионированных и декатионированных цеолитов центров протонной и апротонной кислотности, ответственных за образование КПЗ. Причиной возникновения новых электронных переходов в адсорбированной фазе является хемосорбционное взаимодействие в системе адсорбат—адсорбент.

#### Литература

- [1] А. М. Еременко, Е. Ф. Шека. ТЭХ, 3, 390, 1967.
- [2] А. М. Еременко, Е. Ф. Шека, М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк. ТЭХ, 5, 242, 1969.
- [3] М. В. Кость, А. М. Еременко, М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк. Основные проблемы теории физической адсорбции. Изд. «Наука», М., 1970.
- [4] М. В. Кость, А. М. Еременко, М. А. Пионтковская, И. Е. Неймарк. Ж. прикл. спектр., 14, 106, 1971.
- [5] A. N. Tegenin. Advan. Catal., 15, 227, 1964.
- [6] М. В. Кость, Д. Т. Тарашенко, А. М. Еременко, Ж. прикл. спектр., 15, 333, 1971.
- [7] В. П. Рвачев, М. Ю. Сахновский. Ж. прикл. спектр., 4, 179, 1966.
- [8] H. Spronker, C. Soorer. J. Chem. Phys., 23, 646, 1955.
- [9] В. Л. Броуде, Е. Ф. Шека, М. Т. Шпак. Опт. и спектр., Сб. № 1, Люминесценция, 102, 1963.
- [10] Е. Н. Гурьянова, Усп. химии, 37, 1992, 1968.
- [11] Л. А. Игнатьева, Г. Д. Чукин, Г. В. Юхневич. Ж. прикл. спектр., 12, 313, 1970.
- [12] I. Ward. J. Phys. Chem., 72, 2689, 1969; I. Ward. J. Catalysis, 14, 3436, 1968; 15, 365, 1969.
- [13] W. Mataga. Bull. Chem. Soc. Japan., 36, 620, 1963.
- [14] В. Е. Холмогоров, В. А. Барачевский, Е. И. Котов. Радиоспектроскопия твердого тела. Атомиздат, М., 1967.

Поступило в Редакцию 8 февраля 1972 г.