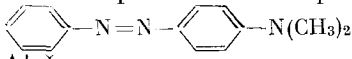
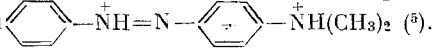


В. П. ТЕЛИЧКУН, Ю. И. ТАРАСЕВИЧ, В. В. ГОНЧАРУК,  
академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО

### ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ *n*-ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА, СОРБИРОВАННОГО КАОЛИНИТОМ

В последнее время для изучения кислотности алюмосиликатных сорбентов и катализаторов используется исследование электронных спектров сорбированных на них красителей — индикаторов Гаммета (<sup>1-3</sup>).

В настоящей работе для выяснения природы кислотных центров слоистого алюмосиликата — каолинита изучены электронные спектры *n*-диметиламиноазобензола (ДМААБ)  (рK<sub>a</sub>=3,3), сорбированного на К-, Na-, Mg- и Al-формах этого минерала. Спектры снимали с помощью спектрофотометра «Specord UV VIS» в специально сконструированной бесшумной вакуумной кювете методом пропускания. Катионзамещенные образцы глуховского каолинита (удельная поверхность 70<sup>2</sup> м/г, емкость обмена — 0,25 мг-экв/г) в виде тонких пленок (1–2 мг/см<sup>2</sup>), нанесенных на кварцевые пластинки, предварительно подвергали вакуумированию в кювете при температурах 20–500° С и остаточном давлении 10<sup>-5</sup> тор. Насыщение образцов красителем производили из паровой фазы. Полученные результаты представлены на рис. 1–4.

С целью идентификации полос поглощения сорбированного красителя были отсняты его спектры в серной кислоте и *n*-гексане (см. рис. 1). Из рисунка видно, что при переходе от инертного растворителя к кислоте полосы поглощения красителя в ультрафиолетовой области при 255–265 нм смещаются до 275–295 нм. В видимой области спектра интенсивный максимум при 390–400 нм, обусловленный π→π\*-переходами в системе сопряженных π-связей (<sup>4</sup>), заменяется полосой 525 нм. Такие изменения обусловлены присоединением в кислой среде протона к одному из атомов азогруппы с образованием хиноидной формы красителя (<sup>4</sup>). Наличие полосы 325 нм в спектре ДМААБ, растворенного в кислоте, говорит о существовании в растворе также двузарядного иона красителя  (<sup>5</sup>).

В спектрах ДМААБ, сорбированного на различных катионзамещенных образцах каолинита, подвергнутых предварительно вакуумированию при 20–100°, наблюдается отчетливый максимум в области 500–520 нм (см. рис. 1–4). Его появление указывает на то, что молекулы красителя с помощью азогруппы взаимодействуют с брэнстедовскими кислотными центрами минерала. Возникновение последних мы связываем с протолитической диссоциацией остаточных молекул воды, поляризованных в поле обменных катионов. В пользу такой трактовки свидетельствует следующее. При повышении температур вакуумирования Mg- и Al-формы каолинита соответственно до 200 и 300°, т. е. при полной дегидратации поверхности указанных образцов, максимум в области 520 нм исчезает из спектра (см. рис. 3 и 4). И наоборот, насыщение тех же образцов парами воды ведет к восстановлению полосы 520 нм (см. рис. 4).

Полоса поглощения хиноидной формы ДМААБ в области 500 нм присутствует и в спектрах красителя, сорбированного на каолините, обменный комплекс которого замещен на катионы с небольшой поляризующей способностью — K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>. Однако данные (<sup>6</sup>) показывают, что при получении К- и Na-форм каолинита в результате гидролизующего действия промыв-

ной воды и последующего «старения» образца на его обменных позициях всегда присутствует небольшое количество  $Al^{3+}$ -катионов. Последние сильно поляризуют молекулы связанной с ними воды, которые в результате этого приобретают отчетливо выраженные кислотные свойства.

Известно (7), что хлориды сурьмы и висмута, которые являются типичными льюисовскими кислотами, присоединяются к ДМААБ по азогруппе, а не по диметиламиногруппе, обладающей плохой координирующей способ-

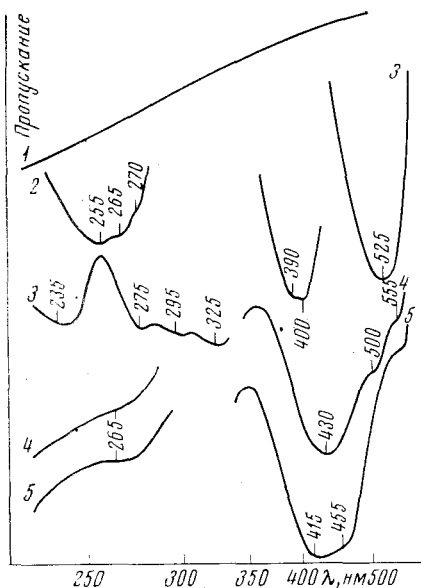


Рис. 1

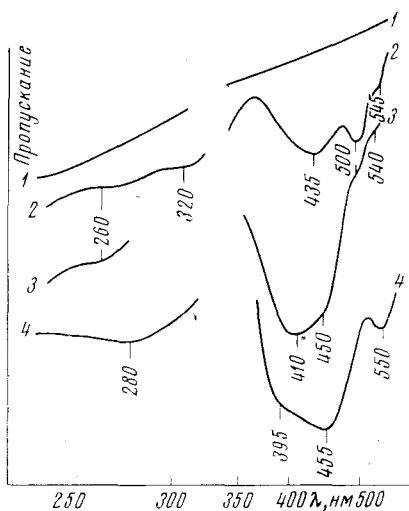


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры ДМААБ растворенного в *n*-гексане (2), в 30% серной кислоте (3), сорбированного К-каолинитом, предварительно откачанным при 20 и 100° С (4, 5). Здесь и далее 1 — спектр исходного образца сорбента

Рис. 2. Электронные спектры ДМААБ, сорбированного Na-каолинитом, предварительно откачанным при 20° (2), 150° (3), 200° С (4)

ностью. В результате взаимодействия азогруппы ДМААБ с электроноакцепторными кислотными центрами типа Льюиса, так же как и при взаимодействии с протонными центрами, имеет место bathochромное смещение полосы  $\pi\pi^*$ -переходов (1, 7). Исследования, проведенные с кремнеземом, модифицированным окисью Al (8), не позволили, однако, провести четкое разделение полос, принадлежащих молекулам ДМААБ, взаимодействующим с бренстедовскими и льюисовскими центрами. На основании наших данных можно осуществить такое разделение. В самом деле, в спектрах ДМААБ, сорбированного на всех катионзамещенных формах каолинита, кроме полосы в области 520 нм, относящейся к молекулам красителя, взаимодействующим с протонными центрами, наблюдается отчетливый максимум около 560 нм. Эту полосу мы относим к молекулам ДМААБ, связанным с координационно ненасыщенными ионами  $Al^{3+}$  на боковых гранях кристаллов минерала.

В пользу указанного отнесения говорят данные (7), согласно которым молекулы ДМААБ, взаимодействующие с сильными акцепторами электронов, поглощают в области 500—600 нм. В случае Al-образца относительная интенсивность полосы 560 нм повышена по сравнению с другими катионзамещенными формами минерала (см. рис. 1—4). Последнее можно объяснить вкладом в интенсивность обсуждаемой полосы поглощения молекул ДМААБ, связанных с обменными ионами  $Al^{3+}$ .

В спектре сорбированного каолинитом ДМААБ наиболее интенсивной является широкая полоса в области 380—470 нм, которая разделяется на два максимума при 410—420 и 450—460 нм. Более высокочастотный из них можно приписать молекулам ДМААБ, образующим водородную связь с поверхностными гидроксильными группами каолинита. Сравнение положения этой полосы с максимумом 480 нм, характерным для ДМААБ, растворенного в этаноле и адсорбированного на аэросиле (8), указывает на то, что гидроксильные группы каолинита менее поляризованы, чем таковые в

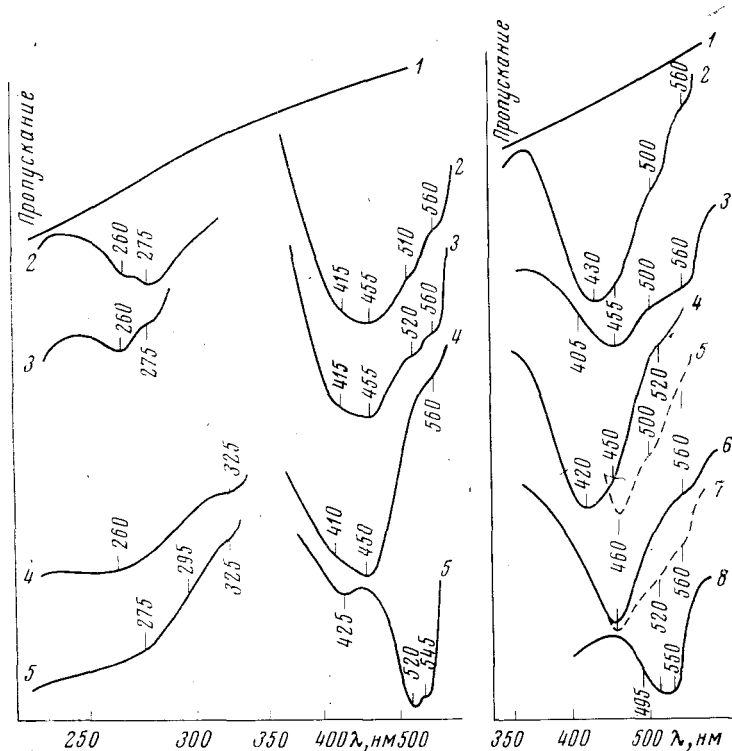


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Электронные спектры ДМААБ, сорбированного Mg-каолинитом, предварительно откачанным при 20° (2), 100° (3), 200° (4) и 500° С (5)

Рис. 4. Электронные спектры ДМААБ, сорбированного Al-каолинитом, предварительно откачанным при 20° (2), 100° (3), 200° (4), 300° (6), 500° С (8); 5 и 7 — спектры после насыщения откачанных при 200° и 300° С образцов Al-каолинита с сорбированным красителем в парах воды

этиловом спирте и на поверхности аэросила и, следовательно, образуют более слабую водородную связь с ДМААБ. Полоса 410 нм, так же как и максимумы в области 260—270 нм, совпадает по частоте с положением соответствующих полос в ДМААБ, растворенном в *n*-гексане (см. рис. 1) и диспергированном в вазелиновом масле (7). На этом основании мы их относим к молекулам ДМААБ, слабо возмущенным атомами кислорода на поверхности каолинита.

Очень интересны изменения спектра сорбированного ДМААБ после насыщения образцов водой. Полосы в области 500 и 560 нм, относящиеся к сорбированным на брэнстедовских и льюисовских кислых центрах молекулам красителя, сохраняются в спектре. Следовательно, молекулы ДМААБ столь сильно взаимодействуют с поверхностными протонами и координационно ненасыщенными атомами  $Al^{3+}$ , что даже большой избыток воды не

может удалить молекулы красителя с указанных центров. В то же время полоса 420 нм полностью исчезает из спектра. Это объясняется десорбцией молекул ДМААБ со слабых адсорбционных центров и блокировкой последних адсорбированными молекулами воды (9). Рост интенсивности максимума в области 460 нм, по-видимому, обусловлен образованием поверхностных ассоциатов красителя с адсорбированными молекулами воды.

Повышение температуры нагревания каолинита до 500° приводит к его дегидроксидизации и превращению в полуморфный продукт, так называемый метакаолин, обладающий высокой каталитической активностью в реакциях, кислотного типа (10). Однако вопрос о природе активных центров метакаолина оставался до сих пор открытым. Считалось, что ответственными за каталитическую активность метакаолина являются координационно ненасыщенные ионы  $Al^{3+}$ . Действительно, в спектрах ДМААБ, сорбированного метакаолином, наблюдается полоса в области 545–550 нм (см. рис. 3–4), соответствующая молекулам красителя, связанным с ионами  $Al^{3+}$ . Вместе с тем в спектре метакаолина присутствует четкий максимум 520 нм, что говорит о наличии на поверхности этого катализатора брэнстедовских центров кислотности. Такими активными центрами могут быть остаточные гидроксильные группы метакаолина, которые стабилизируют его структуру и удаляются только после повышения температуры нагревания образца до 900° (11).

Появление в спектре ДМААБ, сорбированного метакаолином, полосы 520 нм, соответствующей хиноидной форме красителя, указывает на сильную поляризацию поверхностных гидроксильных групп сорбента. В заключение отметим, что в спектрах ДМААБ, сорбированного каолинитом и метакаолином, наблюдаются слабые максимумы в области 325 нм (см. рис. 2, 3). Это свидетельствует о том, что некоторые из сорбированных молекул красителя взаимодействуют с активными центрами каолинита одновременно по азо- и аминогруппе.

Институт коллоидной химии и химии воды  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
30 XII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Терешин. Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967. <sup>2</sup> Х. П. Лефтин, М. С. Хобсон. В сб. Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа, М., 1967, стр. 7.  
<sup>3</sup> К. Танабе, Твердые кислоты и основания, М., 1973. <sup>4</sup> Р. Н. Пурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, М., 1974. <sup>5</sup> Б. А. Порай-Кошиц, Азокрасители, Л., 1972. <sup>6</sup> D. G. Hawthorne, D. H. Solomon, Clays and Clay Minerals, v. 20, 75 (1972). <sup>7</sup> Л. А. Казыцина, Ш. Б. Куплетская и др., Журн. орг. хим., т. 2, 571 (1966). <sup>8</sup> Н. А. Зубарева, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Кинетика и катализ, т. 15, 483 (1974). <sup>9</sup> А. В. Киселев, Д. Г. Китиашвили, В. И. Лыгин, Кинетика и катализ, т. 15, 1075 (1974). <sup>10</sup> В. В. Гончарук, Л. М. Ципенюк и др., ДАН, т. 247, 1442 (1974). <sup>11</sup> W. L. De Keyser, R. Wollast, L. De Laet, Intern. Clay Conf. Stockholm, 1963, v. 2, N. Y., 1965, p. 75.