

Таким образом, хемосорбция метанола на поверхности кремнезема определяется состоянием его гидратного и гидроксильного покрова. В случае высокотемпературной предварительной подготовки образцов хемосорбция CH_3OH не ограничивается метоксилированием поверхности, а приводит к образованию ряда других продуктов, регистрируемых в широком интервале температур. При этом заметную роль играют активные центры частично дегидроксилированного кремнезема в начальных стадиях хемосорбционного процесса

1. Чуйко А. А., Соболев В. А., Тертых В. А. // Укр. хим. журн.— 1971.— 37, № 12.— С. 1242—1246.
2. Гаврилюк К. В., Горлов Ю. И., Назаренко В. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1983.— 19, № 3.— С. 364—367.
3. Горлов Ю. И., Головатый В. Г., Король Э. Н. и др. // Там же.— 1982.— 18, № 1.— С. 90—94.
4. Тертых В. А. // Адсорбция и адсорбенты.— 1983.— № 11.— С. 3—11.
5. Чуйко А. А., Павлов В. В., Шерстюк А. И., Тертых В. А. // Коллоид. журн.— 1974.— 36, № 5.— С. 1012—1014.
6. Beverer M., Bastik J. // J. chim. phys. et phys.— chim. biol.— 1969.— 5.— P. 935—939.
7. Morterra C., Low M. J. D. // J. Phys. Chem.— 1969.— 73, N 2.— P. 321—326.
8. Тертых В. А., Огенько В. М. // Теорет. и эксперим. химия.— 1975.— 11, № 6.— С. 827—830.
9. Tewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, N 15.— P. 4899—4907.
10. Dewar M. J. S., Mc Kee M. L., Rzepa M. S. // J. Amer. Chem. Soc.— 1978.— 100, N 11.— P. 667.
11. Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1986.— 22, № 5.— С. 533—545.
12. Брей В. В., Чуйко А. А. // Там же.— 1985.— 21, № 5.— С. 634—637.
13. Дьюар Т., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.— М.: Мир, 1977.— 695 с.
14. Назаренко В. А., Фурман В. И., Гузикович А. Г., Горлов Ю. И. // Теорет. и эксперим. химия.— 1985.— 21, № 1.— С. 66—72.
15. Morterra C., Low M. J. D. // J. Phys. Chem.— 1969.— 73, N 2.— P. 327—333.
16. Липмаа Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР.— 1981.— 259, № 2.— С. 403—408.
17. Ганюк Л. Н. Образование и реакции некоторых свободных радикалов на кремнеземистых сорбентах: Автореф. дис... канд. хим. наук.— Киев, 1970.— 24 с.
18. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б. Н. Ласкорин, В. В. Стрелко, Д. Н. Стражеско, В. И. Денисов.— М.: Атомиздат, 1977.— 303 с.
19. Бондаренко А. В., Киселев В. Ф., Красильников К. Г. // Докл. АН СССР.— 1961.— 136, № 5.— 1133—1136.
20. Richardson E., Poucher C. D. // Research.— 1958.— 11, N 6.— P. 247—250.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 27.07.90

УДК 541.183.5:535.372

В. П. Кондиленко, В. Я. Черный,
А. М. Еременко, О. И. Якимова, Н. П. Смирнова

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭДА-КОМПЛЕКСОВ

Процессы межмолекулярного взаимодействия полиаценов с донорами и акцепторами электрона на поверхности аэросила сопровождаются формированием ЭДА-комплексов, устойчивых в темновых условиях (КПЗ) и при фотовозбуждении (эксиплексы). При адсорбции КПЗ распадаются на компоненты под действием адсорбционных сил поверхности при $\sigma \approx 8\%$ от монослоя, выше этого значения комплексы сосуществуют на поверхности с несвязанными формами молекул. Диффузия по поверхности и эффективность накопления ЭДА-комплексов управляется добавками коадсорбатов и термической активацией системы. Обсуждается определяющее влияние поверхности аэросила на бимолекулярные процессы в адсорбционном слое.

Бимолекулярные фотохимические реакции на поверхности дисперсных твердых тел ограничены трансляционной подвижностью адсорбатов и энер-

© В. П. Кондиленко, В. Я. Черный, А. М. Еременко,
О. И. Якимова, Н. П. Смирнова, 1993

Химия, физика и технология поверхности. 1993.— Вып. 1.

9 3—985

129

гией связывания компонентов с активными центрами поверхности. На распределение молекул в поверхностном слое оказывает влияние ряд взаимосвязанных факторов: режим термической активации, размер пор, величина покрытия, наличие коадсорбатов, примесей и т. д. Влияние геометрических затруднений на протекание бимолекулярной реакции на поверхности непористого, свободного от примесей аэросила практически исключено. Ограничения реакционного пространства микропорами в данном случае отсутствуют, и основное значение приобретает природа адсорбционного взаимодействия органических молекул с поверхностными функциональными группами.

Ароматические углеводороды класса полиаценов, N-гетероароматические и нитросоединения удерживаются полностью гидроксильной поверхностью аэросила силами электростатического взаимодействия, водородными связями, дисперсионными силами. Воздействие света на адсорбированные молекулы резко изменяет их реакционную способность. Фото-возбужденные молекулы полиаценов вступают в химическое взаимодействие с активными центрами, изменяется природа адсорбции, энергия связи, появляются новые спектральные эффекты [1—3]. Усложнение адсорбционно-спектральной картины происходит при введении в поверхностный слой доноров или акцепторов электрона (ароматических аминов, нитросоединений), способных как к специфической адсорбции, так и к химическому (или фотохимическому) взаимодействию с полиаценами. Это взаимодействие сопровождается образованием флуоресцирующих комплексов с переносом заряда, устойчивых в основном (КПЗ) или возбужденном (эксиплексы) состоянии, и тушением флуоресценции мономерных форм полиаценов. В гетерогенной системе такие взаимодействия усложняются неоднородным распределением активных центров адсорбции, ассоциацией полиаценов, замедлением диффузии компонентов вследствие образования водородной связи с ОН-группами поверхности. Отнесение центров свечения к определенным поверхностным соединениям производится путем измерения спектров основного и возбужденного состояний, кинетики затухания флуоресценции разных центров, регистрации спектров с селекцией по времени, применением низкотемпературной лазерной спектроскопии, селективного лазерного возбуждения. Усиление или ослабление степени переноса заряда между компонентами находится в прямой зависимости от механизма адсорбции.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния поверхности аэросила на процессы межмолекулярного взаимодействия полиаценов с донорами и акцепторами электрона. В качестве полиаценов выбраны молекулы нафталина (Нф), антрацена (Ан), фенантрена (Фен), в качестве тушителей — тринитробензол (ТНБ), хлоранил (ХА), N,N-диэтиланилин (ДЭА). Приготовленные смеси в заданном соотношении наносились на поверхность аэросила, активированного при 770 К, из их раствора в гексане, затем сушили и откачивались в вакууме 10^{-4} Па. Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре Hitachi-850 и СДЛ-2. Кинетические кривые затухания измерялись на спектрометре PRA-3000, мгновенные спектры записывались с помощью стробоскопического осциллографа.

Рассмотрим спектры адсорбатов комплексов полиаценов с акцепторами электронов. Адсорбция из раствора, содержащего КПЗ (Нф—ТНБ, Фен—ТНБ, Нф—ХА), сопровождается диссоциацией первых порций комплекса на компоненты и их закреплением на активных центрах. Определенный из температурных измерений по уравнению Аррениуса тепловой эффект образования КПЗ меньше (8—13 кДж/моль), чем энергия адсорбции индивидуальных молекул, оцененная из термогравиметрических измерений с масс-спектрометрическим контролем (25—42 кДж/моль). Трансляционная диффузия затруднена, что характерно для общей величины покрытия поверхности $\sigma \approx 0,01$ —8 % от монослоя. Увеличение покрытия поверхности создает благоприятные условия для диффузии адсорбатов и стабилизации КПЗ, когда между молекулами реализуется оптимальное расстояние 0,35—0,4 нм [4]. На рис. 1 представлены спектры возбуждения комплексов, адсорбированных на поверхности аэросила. Определяющее влияние поверхности

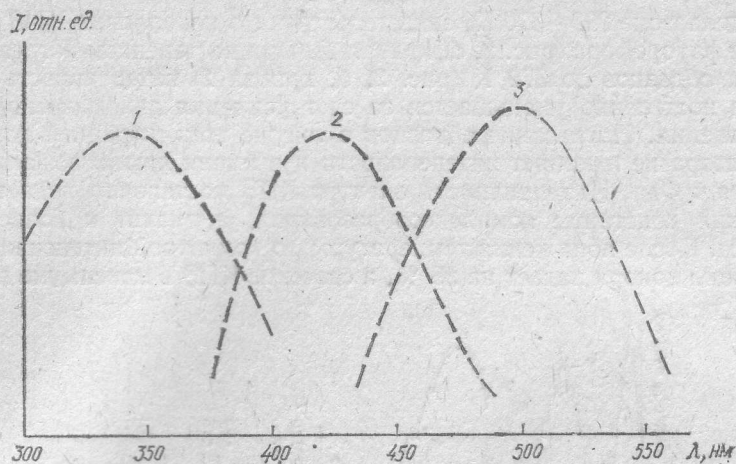


Рис. 1. Спектры возбуждения КПЗ на поверхности термоактивированного при температуре 500 °С аэросила А-300 при $T = 293$ К при σ (%) от монослоя:

1 — нафталин (16,5) — тринитробензол (8,65), $\lambda_p = 560$ нм; 2 — антрацен (16,5) — тринитробензол (8,65), $\lambda_p = 660$ нм; 3 — нафталин (10) — хлоранил (5), $\lambda_p = 750$ нм

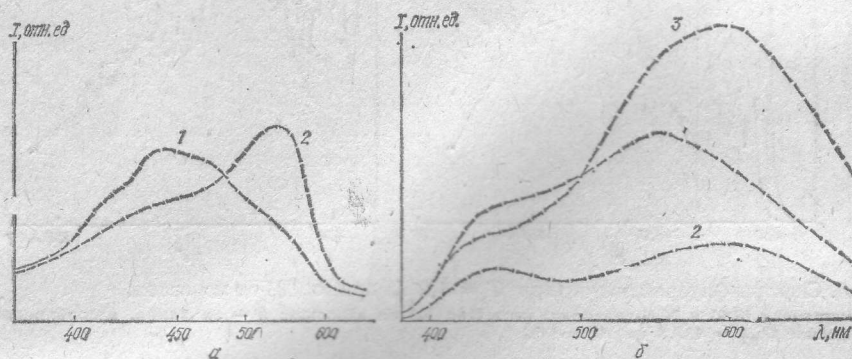


Рис. 2. Мгновенный спектр флуоресценции:

а — димера нафталина и КПЗ при σ (%) от монослоя: нафталин (1,26), тринитробензол (0,82), λ_{ex} 337,1 нм, адсорбированных на аэросиле А-300 (1); тот же образец при добавлении гексана (2); б — фенантрен (2,5) — тринитробензол (50) при $T = 293$ К (до нагревания) (1); тот же образец при $T = 370$ К (2); тот же образец при $T = 293$ К (после нагревания) (3)

кремнезема на взаимодействие компонентов комплекса и его устойчивость проявляется в первую очередь в том, что флуоресценция КПЗ на поверхности наблюдается уже при комнатной температуре, тогда как в случае растворов ее фиксируют при 77 К [5—7]. Двумерная подвижность компонент может быть увеличена путем коадсорбции неполярных растворителей. Последнее приводит к росту константы равновесия реакции и значительному усилению свечения КПЗ (рис. 2, а).

Анализ кинетических и мгновенных спектров люминесценции, времен жизни люминесценции донора свидетельствует о диффузном механизме тушения. Величина константы скорости тушения молекулами ТНБ $K_{din} = k_d \tau_0 = 4,66 \cdot 10^9$ дм²/моль. Сопоставление стационарных и кинетических спектров донора Фен позволяет предположить, что кроме диффузионного механизма тушения, на поверхности SiO₂ существен вклад статического механизма $K_{st} = 1,66 \cdot 10^9$ дм²/моль. Это объясняется, по-видимому, тем, что помимо комплекса с переносом заряда на поверхности существует сфера тушения в области активных центров с повышенным адсорбционным потенциалом.

Молекулы, связанные силами специфической адсорбции с поверхностью, могут быть включены в процесс комплексообразования путем термоактивации системы адсорбент — адсорбат. Спектры прогретых в вакуумированной спектральной кювете образцов аэросила, содержащего Фен —

ТНБ, в диапазоне 290—370 К, свидетельствуют о накоплении КПЗ и убыли мономера флуорофора (рис. 2, б, кривая 1). При постепенном нагревании откачанных образцов до 370 К (рис. 2, б, кривая 2) интенсивность спектра мономера постепенно уменьшается за счет усиления динамической компоненты тушения. Нагревание образцов с той же концентрацией донора, но без акцептора не изменяет интенсивности и времени жизни возбужденного состояния τ Фен. Интенсивность спектра КПЗ постепенно падает за счет уменьшения константы комплексообразования, а значит и концентрации комплекса. После понижения температуры до комнатной интенсивность люминесценции донора падает на 25 %, а свечение КПЗ в максимуме возраста-

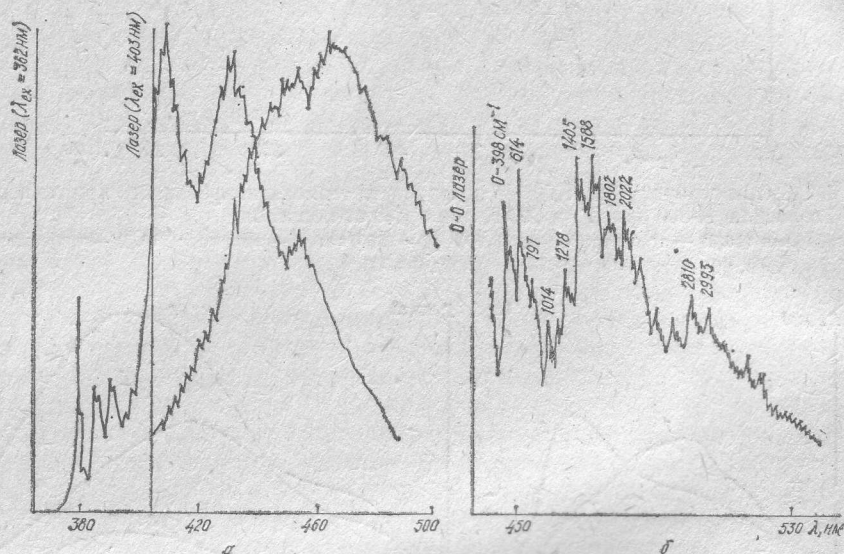


Рис. 3. Спектры флуоресценции (при $T_{\text{эк}} = 4,2 \text{ К}$) при σ (%) от монослоя: а — антрацена (0,6) и N,N-диэтиланилина (100 %) на азросиле; б — акридина, адсорбированного на азросиле ($\lambda_{\text{эк}} = 438,8 \text{ нм}$) $\sigma = 1 \%$

ет на 50 % от исходного (рис. 2, б, кривая 3). Такое термически регулируемое увеличение концентрации КПЗ можно объяснить тем, что адсорбция донора, акцептора и КПЗ из растворов на энергетически неоднородную поверхность азросила приводит к неоднородному распределению адсорбатов по поверхности. При повышении температуры часть прочно связанных молекул десорбируется с центров прочной связи, распределение их становится более равномерным по поверхности кремнезема и вероятность межмолекулярного взаимодействия растет. Это в конечном счете приводит к увеличению концентрации комплексов на поверхности.

Отличительной особенностью рассматриваемых донорно-акцепторных пар молекул является образование КПЗ в темновых условиях. Взаимодействие между Ан (акцептор электрона) и ДЭА (донор электрона), адсорбированными на поверхности азросила, происходит только при УФ-активации и сопровождается образованием флуоресцирующего комплекса — эксиплекса ($\lambda_{\text{флюор}} = 510 \text{ нм}$), обладающего диссоциативным основным состоянием [8]. Межмолекулярная реакция переноса электрона протекает за время жизни синглетно возбужденного Ан, поэтому эффективность комплексообразования зависит от энергии адсорбции, концентрации молекул донорно-акцепторной пары. Первые порции ДЭА хемосорбируются на силанольных группах с образованием водородно-связанных адсорбционных комплексов и выключены из взаимодействия с Ан. С увеличением концентрации ДЭА число слабосвязанных молекул третичного амина возрастает (что подтверждает значения энергии активации десорбции [8]), трансляционная подвижность молекул в поверхностном слое облегчается и, следовательно, увеличивается вероятность процессов, контролируемых диффузией [9]. Однако в присутствии протонодонорного коадсорбата (1-деканол) фотореакция

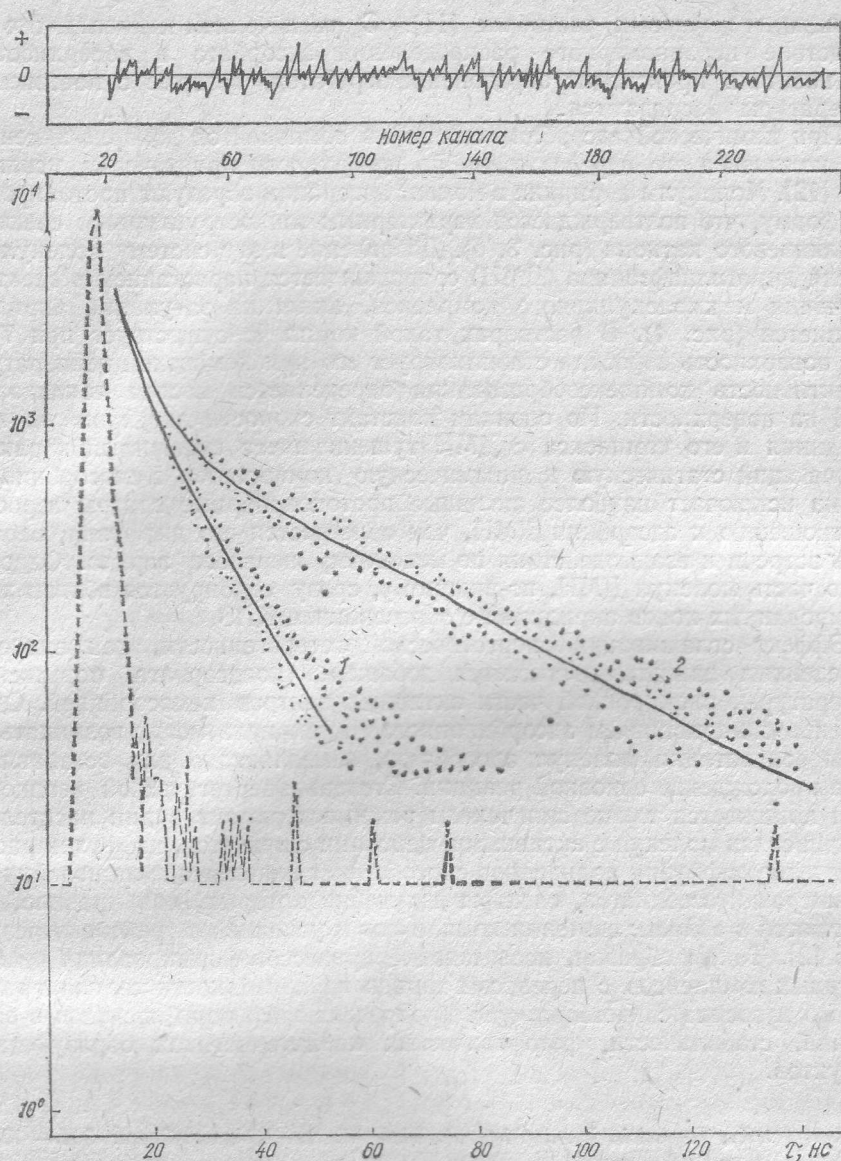


Рис. 4. Кинетические кривые затухания флуоресценции систем:

1 — акридин (10 %) — 2,6-диметилнафталин (100 %) ($A_1 = 0,154$, $\tau_1 = 3,733$ нс; $A_2 = 0,075$, $\tau_2 = 11,607$ нс); 2 — акридина (1 %) ($A_1 = 0,203$, $\tau_1 = 4,647$ нс; $A_2 = 0,037$, $\tau_2 = 37,218$ нс) на поверхности аэросила ($\lambda_{\text{флуор}} = 400$)

между Ан и ДЭА, напротив, подавляется, из-за дополнительного связывания третичного амина спиртом. При увеличении содержания ДЭА до монослоя в спектре наблюдаются два флуоресцирующих образования: мономер Ан и эксиплекс, тогда как в отсутствие спирта происходит полное тушение испускания Ан. Диффузия адсорбатов уменьшается при понижении температуры. Так, охлаждение аэросила с Ан и ДЭА до 77 К также приводит к исчезновению флуоресценции эксиплекса (рис. 3, а, $\lambda_{\text{ex}} = 362$ нм), что согласуется с общими закономерностями тушения возбужденных молекул по диффузионному механизму [10]. Вместе с тем уменьшение времени жизни Ан (при $T = 77$ К) с увеличением концентрации тушителя свидетельствует о сохранении некоторой подвижности адсорбатов, по-видимому, в изначально близко расположенных парах молекул. Понижение температуры, препятствуя формированию эксиплекса, способствует образованию агрегатов Ан (рис. 3, а, $\lambda_{\text{ex}} = 403$ нм), спектральная область испускания которых аналогична полученной в стеклообразных

метилциклогексановых растворах [11]. С увеличением концентрации АН вследствие неравномерного распределения адсорбата в поверхностном слое носителя происходит образование агрегатов, которые с повышением температуры распадаются.

При химической адсорбции одного из компонентов донорно-акцепторного комплекса его передвижения по поверхности практически исключаются [12]. Молекулы акридина в момент адсорбции образуют протонированную форму, что подтверждается характерным тонкоструктурным спектром акридиниевого катиона (рис. 3, б). Добавление в эту систему молекул тушителя диметилнафталина (ДМН) сопровождается нарастанием в спектрах излучения межмолекулярного комплекса, кинетика затухания акридина изменяется (рис. 4). В растворах такой комплекс существует при 77 К [13], поверхность аэросила стабилизирует его при комнатной температуре. Эффективность комплексообразования определяется местом локализации ДМН на поверхности. По оценкам констант скорости затухания катиона акридиния и его комплекса с ДМН тушение имеет смешанный характер, включающий статическую и динамическую компоненты. Хемосорбция акридина исключает наиболее активные протонодонорные центры аэросила по отношению к адсорбции ДМН, чем облегчается его диффузия, вероятность встречи и взаимодействия по механизму переноса заряда. Одновременно часть молекул ДМН, по-видимому, сразу сорбируется вблизи хемосорбированных ионов акридиния с образованием КПЗ.

Эффект сглаживания энергетической гетерогенности, как видно из приведенных данных, достигается добавками коадсорбата, повышением температуры, блокировкой части активных центров хемосорбцией. Одновременно с выравниваем адсорбционного потенциала могут возникать эффекты сольватации молекул адсорбатов, замедляющие или останавливающие прохождение основной реакции. Степень энергетической неоднородности понижается также смягчением режима термоактивации носителя — энергия связи молекул с активными центрами снижается, диффузия растет. Облегчение диффузии полиаценов способствует накоплению на поверхности их димеров и ассоциатов, спектры излучения которых, как правило, располагаются в области свечения комплексов и усложняют трактовку результатов [2]. Таким образом, исследование процессов формирования бимолекулярных комплексов с переносом заряда на поверхности термоактивированного аэросила свидетельствует об определяющей роли носителя в образовании, стабильности, фотофизических характеристиках образующихся продуктов.

1. Bauer R. K., Borenstein R., de Mayo P., Ware W. R. // J. Amer. Chem. Soc.— 1982.— 104, N 20.— P. 4635—4644.
2. Eretenko A. M., Bykovskaya L. A., Chuiko A. A. // J. Mol. Struct.— 1990.— 218, N 2.— P. 375—380.
3. Oelkrug D., Gregor M., Reich S. // Photochem. and Photobiol.— 1991.— 54, N 4.— P. 539—546.
4. Кондилько В. П., Черный В. Я., Еременко А. М., Чуйко А. А. // Журн. физ. химии.— 1992.— 66, № 6.— С. 1566—1571.
5. McGlynn S. P., Boggus J. D., Elder E. // J. Chem. Phys.— 1960.— 32, N 2.— P. 357—361.
6. Christodouleas N., McGlynn S. P. // Ibid.— 1964.— 40, N 1.— P. 166—174.
7. Czekalla J., Briegleb G., Herre W. // Z. Electrochem.— 1959.— 63, N 3.— P. 713—715.
8. Якимов О. И., Козик О. И., Еременко А. М. // Журн. физ. химии.— 1989.— 63, № 8.— С. 2258—2261.
9. Bauer R. K., de Mayo P., Natarajan L. V., Ware W. R. // Canad. J. Chem.— 1984.— 62, N 5.— P. 1279—1286.
10. de Mayo P., Natarajan L. V., Ware W. R. // J. Phys. Chem.— 1985.— 89, N 16.— P. 3526—3530.
11. Глядко́вский В. И., Климова Л. А., Нерсесова Г. Н. // Оптика и спектроскопия.— 1967.— 63, № 3.— С. 407—413.
12. Eretenko A. M., Smirnova N. P., Chuiko A. A. // Colloids and Surfaces.— 1992.— N 3.— P. 651—656.
13. Садовский Н. А., Бабаев С. Н., Кузьмин М. Г. // Докл. АН СССР.— 1981.— 258, № 2.— С. 412—415.