

УДК 543.42:541.123

С. АКЮЦ, Т. АКЮЦ, ДЖ.Э.Д. ДЭВИС

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СОРБЦИИ 2-АМИНОПИРИДИНА СЕПИОЛИТОМ ИЗ АНАТОЛИИ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Методами ИК и КР спектроскопии высокого разрешения исследована адсорбция 2-аминопиридина анатолийским сепиолитом. Согласно спектрам адсорбированные на сепиолите молекулы 2-аминопиридина координированы к льюисовским кислотным центрам или поверхностным гидроксогруппам с образованием водородных связей через неподеленные пары азота пиридинового кольца. Физической адсорбции и образования поверхностных монокатионов при условиях эксперимента не обнаружено. Отмечено влияние адсорбции аминопиридина на колебания гидроксогрупп сепиолита.

**ВВЕДЕНИЕ**

Сепиолит (sepiolite) имеет волокнистую структуру, состоящую из идущих вдоль оси волокна лент, как у талька; эти ленты собраны так, что "тетраэдрический" слой остается непрерывным, но апикальные направления в соседних лентах противоположны, и ленты перемежаются каналами вдоль оси волокна [ 1 ]. Сепиолит имеет способность селективно сорбировать полярные и неполярные молекулы на внешней поверхности и малые молекулы внутрь каналов [ 2—6 ]. В настоящее время аминопиридины находят широкое применение в качестве реагентов в аналитической химии, а некоторые из них проявляют анестезирующие свойства и используются как лекарства при некоторых заболеваниях мозга [ 7—9 ], поэтому представляется интересным исследование сорбции 2-аминопиридина сепиолитом. В одной из последних работ [ 10 ] мы сообщили о результатах исследования методом ИК спектроскопии сорбции 2-аминопиридина природными и ионообменными бентонитами. В данной работе мы исследовали сорбцию 2-аминопиридина (2AP) сепиолитом из Анатолии с использованием Фурье ИК и Фурье КР спектроскопии. Установлено, что спектроскопия комбинационного рассеяния весьма полезна при исследовании областей 1100—950 и 600—400  $\text{см}^{-1}$ , которые заслонены в ИК спектре колебательными модами каркаса глины.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Природный сепиолит был получен из района Михаличик-Эскисехир (Mihalıççık-Eskisehir) в Анатолии (Турция). Предварительно образец был идентифицирован методами рентгеновской дифракции, дифференциального термического анализа и ИК спектроскопии. Химический анализ исследованного сепиолита приведен в нашей предыдущей работе [ 11 ].

Обработанные образцы 2-аминопиридина (2AP) приготовлены погружением высушенного на воздухе сепиолита в раствор 2AP в бензоле или  $\text{CCl}_4$  в запаянном сосуде при комнатной температуре в течение 2 дней. Затем продукт был промыт несколько раз растворителем для удаления избытка 2AP. Цвет минерала при такой обработке не изменялся.

ИК спектры образца в виде таблеток KBr или собственных пленок были записаны на Фурье ИК спектрометрах Nicolet 510 или Jasco 300E. Спектры Фурье КР получены на приборе Фурье-КР Bruker IFS 66 с использованием излучения с длиной волны 1,06 мкм от Nd:YAG лазера. В каждом эксперименте проводилось 500-кратное накопление сигнала с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  при мощности лазера 100 мВт.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 показаны ИК и КР спектры сепиолита, обработанного 2-аминопиридином. Волновые числа колебаний обработанного сепиолита вместе с другими необходимыми данными приведены в табл. 1.

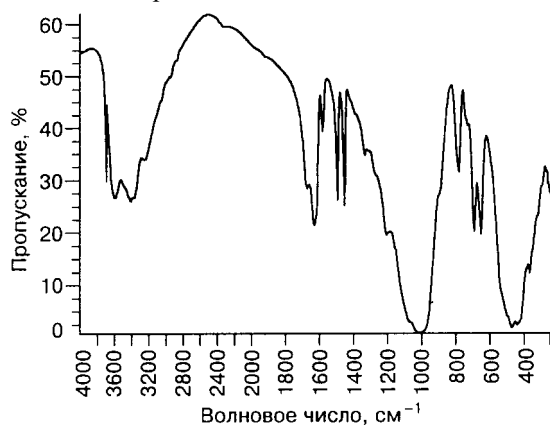


Рис. 1. ИК спектр Фурье сепиолита, обработанного 2-аминопиридином (KBr-таблетка)

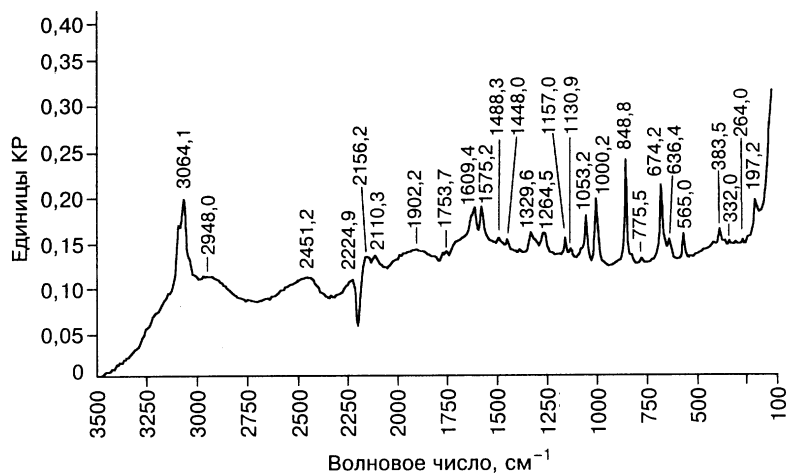


Рис. 2. КР спектр Фурье сепиолита, обработанного 2-аминопиридином

Т а б л и ц а 1

Волновые числа колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) 2-аминопиридина, адсорбированного сепиолитом, и в комплексе  $\text{Cd}(\text{2AP})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$

Отнесение	2AP		Данная работа	2AP на сепиолите		2AP комплекс [14]	
	[12]	[13] ИК		[9] КР	ИК	КР	ИК
$\nu_a \text{NH}_2$	3445	—	3445	—	—	3350	—
$\nu_s \text{NH}_2$	3302	—	3303	—	—	3358	3365
$\nu \text{CH}$	—	—	3072	—	3080m	3070	3070
$\nu \text{CH}$	—	—	3061	—	3064s	—	—
$\nu \text{CH}$	—	—	3054	3040w	—	—	—
$\delta \text{NH}_2$	1627	1629	1629vs	—	ca1627	1624	1630
$\nu_4, \nu_{\text{кольц}}$	1598	1606	1600s	1614sh	1609s	1609	—
$\nu_{13}, \nu_{\text{кольц}}$	1560	1570	1560vs	1576m	1575s	1568	1573
$\nu_5, \nu_{\text{кольц}}$	1490	1486	1491vs	1489vs	1488	1490	—
$\nu_{14}, \nu_{\text{кольц}}$	1443	1445	1442vs	1448vs	—	1446	—
$\nu_3, \nu(\text{C—NH}_2)$	1325	1314	1326m	1326m	1330m	1328	—
$\nu_{16}, \delta(\text{CH})$	1277	1261	1278m	—	1265m	—	—
$\nu_6, \delta(\text{CH})$	1156	1154	1157m	—	1157m	1160	1154
$\nu_{18}, \delta(\text{CH})$	1140	1131	1141m	—	1131w	1124	—
$\nu_7, \delta_{\text{кольц}}$	1060	1048	1052vw	—	1053s	—	1057
$\nu_9$ , деформац. кольца	984	997	986m	—	1000s	1004	1008
x-координац. чувств., $\nu_8$	—	848	845vw	—	849s	—	—
$\nu_{24}, \gamma_{\text{CH}}$	764	780	766vs	776m	776vw	760	—
$\nu_{25}, \gamma_{\text{кольц}}$	735	—	739m	736m	—	—	—
$\nu_{10}, \delta_{\text{кольц}}$	562R	565	564	—	565m	—	—

П р и м е ч а н и е. Данные работы [13] и настоящего исследования получены на образцах микрокристаллического 2AP, впрессованного в таблетки из KBr, данные КР из работы [9] получены на водных растворах 2AP. R — данные КР. w — сл., m — ср., s — с., vs — о.с., vw — о.сл., sh — плечо, ca — примерно.

Для характеристики образующихся при сорбции частиц была сделана попытка сравнить волновые числа колебаний 2AP с расчетными волновыми числами колебаний 2AP [12], экспериментальными значениями для микрокристаллического 2AP [13], водного раствора 2AP [9], координированной молекулы [14] и, наконец, с катионом пиридиния [15]. Известно, что сила поверхностных брэнстедовских кислотных центров сепиолита слаба [6], поэтому, как и ожидалось, катион 2-аминопиридина не был обнаружен в использовавшихся нами экспериментальных условиях.

Молекула аминопиридина имеет два атома азота, каждый обладает донорной неподеленной парой электронов. Хотя известно, что основность атома азота кольца больше, чем азота амина [8, 13], необходимо было вначале определить, происходит ли взаимодействие сорбированного 2AP со структурой сепиолита через азот

кольца или оба участвуют в координации. Поэтому при обсуждении механизма взаимодействия 2AP с каркасом глины основное внимание будет уделено сдвигам волновых чисел нескольких валентных колебаний кольца молекул сорбированного 2AP относительно микрокристаллического 2AP. Показано, что при адсорбции пиридина [ 4, 16 ] или пиридиновых производных [ 17—20 ] на поверхности оксидов или глины "дышащее" колебание кольца около  $990\text{ см}^{-1}$  и два валентных колебания около  $1500\text{—}1600\text{ см}^{-1}$  очень чувствительны к взаимодействию с адсорбирующими участками. Волновые числа увеличиваются при координации неподеленной пары атома азота кольца к льюисовским кислотным центрам или при образовании водородных связей через неподеленную пару азота кольца с поверхностными гидроксогруппами. С другой стороны, если в координации участвует атом азота амина, следует ожидать значительное уменьшение волновых чисел как валентного и деформационного колебания в  $\text{NH}_2$ , так и валентного колебания  $\text{C—N}$  [ 21, 22 ] вследствие возмущения аминогруппы при координации. К сожалению, исследовать изменения волновых чисел валентных и деформационных колебаний  $\text{NH}_2$  группы в 2AP в ИК и КР спектрах сепиолита, обработанного 2AP, очень трудно. Эти колебания не могут наблюдаться в КР спектре сепиолита, обработанного 2AP, из-за слабой интенсивности и не могут быть точно идентифицированы в ИК спектре из-за перекрывания с интенсивными полосами воды сепиолита. Однако деформационное колебание  $\text{C—N}$  от адсорбированного 2AP ясно наблюдается и в ИК и КР спектрах сепиолита, обработанного 2AP. Это колебание наблюдается при  $1326\text{ см}^{-1}$  в виде полосы средней интенсивности в ИК спектре микрокристаллического 2AP и при  $1326$  и  $1330\text{ см}^{-1}$ , также средней интенсивности соответственно в ИК и КР спектрах сепиолита, обработанного 2AP. Поэтому исследование колебательных спектров сепиолита, обработанного 2AP, указывает, что значительного уменьшения частоты колебаний  $\text{CN}$  не происходит. Это подтверждает, что азот аминогруппы не вовлечен в координацию.

С другой стороны, установлено, что колебательные числа 2AP, адсорбированного на сепиолите, гораздо ближе к значениям в 2AP, координированном через кольцевой азот [ 14 ], чем в микрокристаллическом 2AP (см. табл. 1). "Дышащее" колебание кольца 2AP наблюдается при  $968\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре микрокристаллического 2AP. К сожалению, в ИК спектре сепиолита оно закрыто колебательными модами структуры глины ( $\nu(\text{Si—O})$ ), однако ясно наблюдается около  $1000\text{ см}^{-1}$  в спектре КР сепиолита, обработанного 2AP ( $\Delta(\nu_{\text{адс}} - \nu_{\text{крист}}) = 14\text{ см}^{-1}$ ). Это колебание наблюдается при  $1008\text{ см}^{-1}$  и в спектре КР комплекса  $\text{Cd}(\text{2AP})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$  ( $\Delta(\nu_{\text{адс}} - \nu_{\text{крист}}) = 21\text{ см}^{-1}$ ), где координация осуществляется через азот кольца 2AP [ 14 ]. Координационно чувствительные деформационные колебания 2AP наблюдаются около  $1614\text{ см}^{-1}$  в виде плеча и при  $1576\text{ см}^{-1}$  как полоса средней интенсивности в ИК и в виде интенсивных полос соответственно при  $1609$  и  $1575\text{ см}^{-1}$  в КР спектре сепиолита, обработанного 2AP; соответствующие моды наблюдаются в ИК спектре микрокристаллического 2AP при  $1600$  и  $1560\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta(\nu_{\text{адс}} - \nu_{\text{крист}}) = 9$  и  $15\text{ см}^{-1}$  соответственно).

Аналогичные сдвиги наблюдались в пиридине или замещенных комплексах пиридина и объяснялись взаимодействием с колебаниями связей металл—лиганд [ 14, 23—26 ]. С другой стороны, мы не наблюдаем никакого расщепления колебаний, особенно чувствительных к координации, в адсорбированном 2AP, одна из компонент которых соответствовала бы по значению волнового числа микрокристаллическому 2AP. Поэтому спектроскопические результаты указывают, что все молекулы 2AP, сорбированные на сепиолите, должны быть хемисорбированы, т.е.

никакой физической сорбции не обнаруживается. Мы предполагаем, что адсорбированные молекулы 2AP в основном связаны водородной связью с поверхностными гидроксильными группами посредством неподеленных пар атомов азота кольца. Прямая и непрякая координации (через молекулы воды) к льюисовским кислотным центрам сепиолита от атомов азота кольца молекул 2AP также не может быть исключена.

Необходимо отметить, что мы наблюдали некоторые изменения интенсивности и частоты полос валентных колебаний OH от поверхностных гидроксогрупп (Si—OH), а также от валентных и деформационных колебаний H<sub>2</sub>O от сепиолита, обработанного 2AP. На рис. 3 приведена область 2800—4000 см<sup>-1</sup> для природного сепиолита и сепиолита, обработанного 2AP, а в табл. 2 представлены волновые числа колебаний OH и H<sub>2</sub>O. Плечо, наблюдаемое при 3719 см<sup>-1</sup> в ИК спектре природного сепиолита и отнесенное (согласно данным Олрикса и др. [27]), исчезает, а

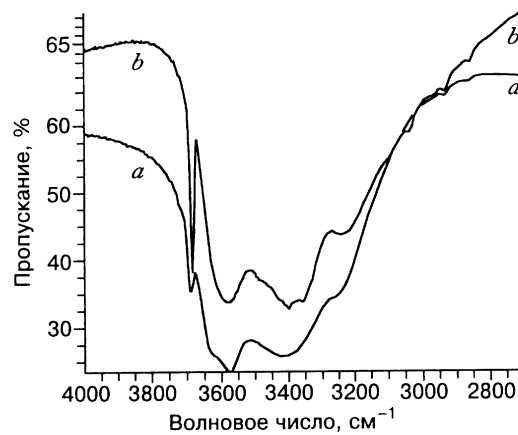


Рис. 3. ИК спектры Фурье природного сепиолита (а) и сепиолита, обработанного 2-аминопиридином (б), область 2880—4000 см<sup>-1</sup>

Т а б л и ц а 2

Колебания OH-групп в ИК спектрах природного сепиолита и сепиолита, обработанного 2AP

Отнесение [27]	Природный сепиолит	Сепиолит, обработанный 2AP
$\nu$ (OH) SiOH	3719 m sh	} 3682 vs
$\nu$ (OH) Mg <sub>3</sub> OH	3689 m 3682 sh	
$\nu$ (OH) диоктаэдрической системы	3624 sh	—
$\nu$ (OH) координированной воды	3579 vs	3548 vs
$\nu$ (OH) цеолитной воды	3411 vs br 3219 s br	3398 vs br 3238 s br
$\delta$ (H <sub>2</sub> O)	1655 s 1628 sh	1668 s 1628 vs

Примечание. br — широкий, остальные обозначения см. в примечании табл. 1.

полоса  $3682\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к валентному колебанию ОН-фрагмента  $\text{Mg}_3\text{OH}$  [ 27 ], возрастает по интенсивности и уменьшается по волновому числу ( $3682\text{ см}^{-1}$ ) в ИК спектре сепиолита, обработанного 2AP. Если адсорбированные молекулы 2AP связаны водородной связью с поверхностными Si—ОН-группами, это приведет к уменьшению волнового числа валентного колебания Si—ОН, и оно может оказаться закрытым полосой валентных колебаний ОН от фрагментов  $\text{Mg}_3\text{OH}$ , увеличивая их интенсивность. Указанные изменения согласуются с наблюдаемыми. Аналогичные изменения наблюдаются также в колебательных спектрах сепиолита, обработанного бипиридилем [ 19, 20 ] и пиазином [ 11 ], и объясняются образованием водородной связи адсорбированной молекулы с поверхностными гидроксильными группами через неподеленные пары азота.

С другой стороны, валентные ОН и деформационные  $\text{H}_2\text{O}$  колебания цеолитной воды также указывают на усиление эффекта водородной связи. Известно, что в случае адсорбции пиридина сепиолитом молекулы пиридина проникают в каналы, замещая часть цеолитной воды и образуя водородные связи с остатками цеолитной воды и/или со связанными молекулами воды [ 6 ]. Аналогичная тенденция наблюдается в нашем исследовании.

Мы наблюдали сильную полосу около  $1672\text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах глин, обработанных 2AP. Так как характеристичная полоса пиридина не наблюдается, она отнесена к деформационному колебанию сильно связанных молекул воды. Можно поэтому ожидать, что атомы водорода аминогрупп участвуют в водородной связи с молекулами воды ( $\text{NH}\dots\text{OH}_2$ ).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как ИК, так и КР спектроскопия способна дать лучшее понимание поведения соединений глины с органическими компонентами. Использование Фурье КР спектрометра позволяет получать спектры КР образцов глины.

Спектроскопические исследования сепиолита, обработанного 2AP, показали, что молекулы 2AP, адсорбированные на сепиолите, координированы главным образом к поверхностным гидроксильным группам путем образования водородной связи через неподеленные электронные пары атома азота пиридинового кольца. Не исключена прямая и непрякая координации (через молекулы воды) к льюисовским кислотным центрам сепиолитного каркаса от атомов азота кольца молекул 2AP. Атомы водорода аминогрупп также участвуют в водородной связи с молекулами воды. Изменения волновых чисел колебаний молекул цеолитной воды могут указывать на проникновение некоторых молекул 2AP в поры, но полное решение этой проблемы требует привлечения термического анализа. Этому вопросу будет посвящена наша следующая публикация.

**Благодарности.** Мы благодарим доктора Пола Тёрнера из Broker Spectrospin Ltd. за запись КР спектров. Данная работа поддержана Научным фондом Стэмбурского университета (проект № Ö-496).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. K. Brauner and A. Preisinger, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **6**, 120 (1956).
2. J.M. Serratos, in *Proceedings of the International Clay Conference*, 1978, eds. M.M. Mortland and V.C. Farmer, p. 99, Elsevier, Amsterdam (1979).
3. M.N.F. Fernandez and E.R. Hitzky, *Clay Miner.*, **13** (1979) 295.
4. S. Akyuz and T. Akyuz, *Hacettepe Bull. Nat. Sci. Eng.*, **11** (1982) 47.
5. S. Akyuz, J.K. Waele, T. Akyuz and F.C. Adams, *J. Inclusion Phenom.*, **3** (1985) 125.
6. U. Shuali, S. Yariv, M. Steinberg, M. Müller-Vonmoos, G. Kahr and A. Rub, *Clay Miner.*, **26** (1991) 497.
7. M. Okamoto, K. Takahashi, T. Doi and Y. Takimoto, *Anal. Chem.*, **69** (1997) 2919.

8. Z. Dega-Szafran, A. Kania, B. Nowak-Wyadra and M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, **322** (1994) 223.
9. P. Carmona, M. Molina and R. Escobar, *Spectrochim Acta*, **49A** (1993) 1.
10. S. Akyuz, T. Akyuz and J.E.D. Davies, *J. Mol. Struct.*, **483** (1999) 49.
11. S. Akyuz, T. Akyuz, J.E.D. Davies, K. Esmer and A.E. Ozel, *J. Raman Spect.*, **26** (1995) 883.
12. Y. Buyukmurat, E. Akalin, A.E. Ozel and S. Akyuz, *J. Mol. Struct.*, **483** (1999) 579.
13. E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3119.
14. S. Akyuz, *J. Mol. Struct.*, **175** (1988) 365.
15. J.M. Serratos, *Clays Clays Miner.*, **16** (1968) 93.
16. C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi and S. Coluccia, *J. Catal.*, **51** (1978) 299.
17. S. Coluccia, A. Chiorino, E. Guglielminotti and C. Morterra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **75** (1979) 2188.
18. S. Coluccia, E. Garrone and C. Morterra, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **124** (1981) 201.
19. S. Akyuz, T. Akyuz and J.E.D. Davies, *J. Incl. Phenom.*, **15** (1993) 105.
20. S. Akyuz, T. Akyuz and J.E.D. Davies, *ibid.*, **18** (1994) 123.
21. S. Akyuz, *J. Mol. Struct.*, **68** (1980) 41.
22. S. Akyuz and J.E.D. Davies, *ibid.*, **95** (1982) 157.
23. S. Suzuki and W.J. Orville-Thomas, *ibid.*, **37** (1977) 321.
24. S. Akyuz, A.B. Dempster, R.L. Morehouse and S. Suzuki, *ibid.*, **17**, (1973) 105.
25. S. Akyuz, T. Akyuz and J.E.D. Davies, *ibid.*, **265** (1992) 85.
26. S. Akyuz, H. Pasaoglu and J.E.D. Davies, *ibid.*, **317** (1994) 215.
27. J.L. Ahlrichs, C. Serna and J. M. Serratos, *Clays Clays Miner.*, **23** (1975) 119.

Стамбульский университет  
Стамбул, Турция  
Секмесский центр ядерных исследований  
и обучения  
Стамбул, Турция  
Ланкастерский университет  
Ланкастер, Великобритания  
Fax: +902125190834  
E-mail: lamp97@itu.edu.tr

Статья поступила  
20 января 1999 г.