

各种孔结构活性炭吸附极性有机分子的 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究*

杜有如 袁汉珍 吴冬辉

孔渝华

(中国科学院武汉物理研究所)

(湖北省化学研究所, 武汉)

关键词 吸附 NMR、活性炭、毛细管凝聚、醇类

用高分辨核磁共振研究被吸附在固体表面的分子表明其共振频率与自由分子不同。这种变化表示在吸附过程中, 分子中电子分布受到干扰, 特别是当分子对固体表面有优先取向的情况下, 各种能团中核磁共振的频率变化更明显。对被吸附在各种孔结构活性炭中的汽油^[1]和烃^[2-4]的 NMR 研究揭示出被吸附分子以两种状态存在。根据被吸附的链状烷烃中化学环境不同的碳原子 ^{13}C 谱线向高场移动的幅度、谱线增宽的程度以及自旋晶格弛豫时间(T_1)的相同, 确定了分子是平躺在固体表面上^[4]。本工作旨在用 ^1H 和 ^{13}C NMR 方法研究极性有机分子, 醇类、丙酮和乙腈, 在这些活性炭中的吸附状态和弛豫规律。

一、实 验

活性炭的物理性质已在文献[5]中报道。醇类、丙酮和乙腈为国产市售分析纯和化学纯试剂。置一定量的活性炭于 $\phi 10\text{mm}$ 核磁样品管中, 使它与有机溶剂的蒸汽接触至恒重, 达到饱和吸附, 待测。在 Varian XL-200 谱仪上分别在 200.057MHz 和 50.03MHz 的频率下测得 ^1H 和质子去偶的 ^{13}C NMR 参数。用反转恢复法测得 T_1 。 ^1H 和 ^{13}C 谱宽 40kHz, 取样点数 4k。 ^1H 谱累加 16 次, ^{13}C 谱 1000—2000 次。以 1, 4-二氧六环的 ^1H 化学位移为 3.70ppm 及其 ^{13}C 化学位移为 67.4ppm 分别作 ^1H 和 ^{13}C 谱的参考点。魔角旋转(MAS)的 ^{13}C NMR 谱以 TMS 的 ^{13}C 化学位移为零作参考点, 转速为 1.5—1.8kHz。

二、结果与讨论

吸附在四种活性炭中的甲、乙、正丙、异丙和丙烯醇、丙酮和乙腈的饱和吸附体积(表 1) 和烃类结果^[2]非常相似。在同一种炭中被吸附的各种物质体积相同, 表明其吸附机制也是在孔径小于 30 Å 的毛细管中发生凝聚。孔径大于 30 Å 的表面上产生单(或多)分子层吸附。以活性炭的比表面的大小(m^2/g 炭)表示处于活性炭中微孔表面被吸附物的量(S), 以该活性炭中孔径在 10—30 Å 的孔体积(cm^3/g 炭)代表毛细管凝聚状态的被吸附物的量(V)。这些体系的 ^1H 化学位移值随 S/V 的增大而向高场移动(图 1)证实了这一吸附机制。丙酮在 5 号活性炭中化学位移偏向低场, 可能是由于在大于 30 Å 的孔中产生较厚的多分子层的贡献。丙酮

本文 1988 年 2 月 12 日收到, 1988 年 10 月 8 日收到修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

表1 活性炭的物理性质及其对醇、酮和腈的饱和吸附容量 (cm^3/g 炭)

活性炭品种号	比表面 ^[1] (m^2/g 炭)	比孔容 ^[2] (cm^3/g 炭)	比孔容 ^[2] $\phi 10-30 \text{ \AA}$ (cm^3/g 炭)	饱和吸附容量						
				甲醇	乙醇	正丙醇	异丙醇	丙烯醇	丙酮	乙腈
2	1007	0.42	0.12	0.46	0.50	0.45	0.37	0.46	0.48	0.46
3	1464	0.92	0.45	0.92	0.89	0.85	0.87	0.86	0.91	0.91
4	680	0.68	0.13	0.55	0.41	0.33	0.39	0.36	0.47	0.42
5	320	0.64	0.03	0.26	0.23	0.21	0.21	0.19	0.31	0.26

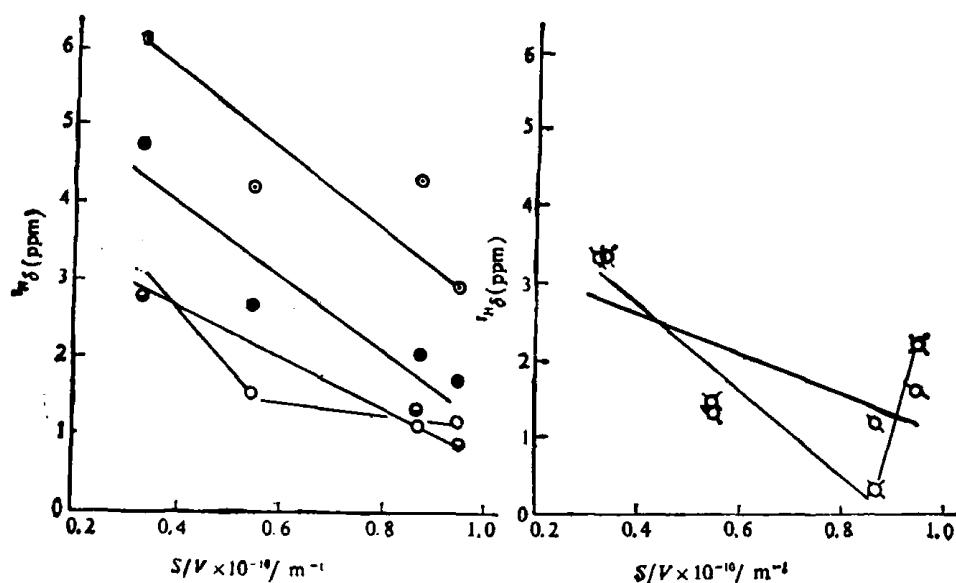


图1 被吸附分子的 ^1H 化学位移与 S/V 的关系。

●——甲醇；○——乙醇；●——正丙醇；⊙——丙烯醇；□——丙酮；□——乙腈

在5号炭中的饱和吸附体积比其他物质的大(表1)和上述结果是一致的。

尽管由于被吸附在固体表面上分子的运动受到限制,分子中质子谱线比相应液态分子谱线增宽到互相重叠为一宽峰,天然丰度低的 ^{13}C 谱线在质子去偶的条件下可以分辨出不同化学环境的碳原子。和链状烃^[4]不同,被吸附的醇类中化学环境不同的 ^{13}C 共振线比相应液态共振线向高场移动的幅度不同(表2)。在极性分子中非极性端的碳原子上电子云密度较小,它将朝向有多余负电荷的活性炭固体表面,而极性端背向固体表面定向地排列着。实验结果确实如此。三种醇的甲基碳原子 ^{13}C 共振峰比液态偏向高场的幅度大于与羟基相联的碳原子。

在转速不大的情况下(1.5—1.8Hz)MAS实验就能使被吸附在各活性炭中有机分子的 ^{13}C 谱线明显变窄(表3)。这一事实说明 ^{13}C 谱线增宽的主要原因是被吸附分子的运动受阻而引起的化学位移各向异性。

被吸附在活性炭中的极性有机分子的 ^1H 自旋晶格弛豫时间(表4)和烃的规律^[2]一样。它们均比相应液态分子的短。在同一品种活性炭中被吸附的各醇的 T_1 很相近,并与活性炭的表面酸性基团总量呈负相关。然而它们比烃类的 T_1 短许多,特别是在2号活性炭中尤为明显。这可能是因为醇类的羟基质子很活泼,它与活性炭上表面酸性基团的质子交换因而加快

表2 被吸附醇 ^{13}C 共振线相对液态共振线的位移 (ppm)

被吸附物		2号炭	4号炭	5号炭
乙醇	$-\text{CH}_3$	-3.3	-2.3	-6.3
	$-\text{CH}_2\text{O}-$	-0.7	-0.7	-4.9
正丙醇	$-\text{CH}_3$	-0.9	-2.3	-7.9
	$-\text{CH}_2-$	-2.7	-1.4	-7.0
	$-\text{CH}_2\text{O}-$	+2.0	+1.2	-2.0
异丙醇	$\begin{array}{l} \text{<CH}_3 \\ \text{>CHO-} \end{array}$	-1.4	-1.2	-6.5
		+1.6	+2.0	-5.8

表3 魔角旋转对被吸附物 ^{13}C 线宽的影响 (Hz)

活性炭品种号	测试方式	丙酮		乙腈		丙烯醇		
		$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{CH}_3$	$=\text{CH}_2$	$=\text{CH}-$	$-\text{CH}_2\text{O}-$
2	常规	1400	550	2800	3200	840	930	510
	MAS	160	140	210	150	160	210	170
3	常规	—	—	—	—	310	340	400
	MAS	—	—	—	—	95	105	88
4	常规	—	—	580	490	364	466	408
	MAS	—	—	190	160	205	186	186

表4 被吸附物的自旋晶格弛豫时间 (s)

被吸附物	2号炭	3号炭	4号炭	5号炭
甲 醇	0.13	0.07	0.07	0.08
乙 醇	0.15	0.05	0.07	0.08
正 丙 醇	0.17	0.05	0.07	0.09
异 丙 醇	0.17	0.05	0.07	0.09
丙 烯 醇	0.17	0.05	0.07	0.08
丙 酮	0.35	0.07	0.12	0.14
乙 腈	0.25	0.07	0.11	0.12
烃 类 ^[2]	0.76	0.13	0.21	0.20
汽 油 ^[1]	0.61	0.11	0.20	0.15

弛豫速度。没有活泼氢,但含有给电子基团的极性有机分子,丙酮和乙腈的弛豫时间恰好介于烃类和醇类之间表明,活性炭表面酸性基团上的质子在被吸附分子的弛豫过程中起重要作用。

参 考 文 献

- [1] 杜有如、孔渝华,波谱学杂志, 3(1986),2: 159.
- [2] 杜有如、沈联芳、孔渝华、胡爱国,物理化学学报, 4(1988), 3: 250.
- [3] Du You-ru, Shen Lian-fang and Kong Yu-hua, *Proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis*, 1987, 1115.
- [4] 杜有如、沈联芳、孔渝华,分析测试通报, 7(1988), 2: 28.
- [5] 孔渝华、胡爱国、李勇慧、刘辉,全国第一次胶体化学会议论文集,北京, 1983.