

УДК 547.264:548.75:541.28

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ *n*-БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ МЕТОДАМИ ^{13}C ЯМР И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л.Е. Китаев, А.А. Кубасов, С.В. Малышев

(кафедра физической химии; e-mail: kubasov@comp.chem.msu.su)

Методами ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии изучена адсорбция *n*-бутилового спирта на поверхности индивидуального силикагеля и образцов SiO_2 , модифицированных соединениями бора и фосфора. Последние моделируют кислотные центры борфосфата, а также цеолитов, структура которых включает атомы бора и фосфора. Показано, что доминирующим является взаимодействие функциональной группы молекул спирта с протонодонорными и особенно электроноакцепторными центрами поверхности. При плоской ориентации углеводородного радикала *n*-бутанола возможно неспецифическое взаимодействие протонов метиленовых групп с атомами кислорода тетраэдров PO_4 .

Механизму взаимодействия молекул спирта с адсорбционными центрами оксидных систем, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO и алюмосиликаты, посвящены многочисленные исследования, например [1, 2]. В основном они касаются изучения связи между функциональной группой молекулы спирта и кислотными центрами поверхности. С точки зрения выяснения элементарных стадий каталитического превращения представляет интерес изучение возможности аналогичных взаимодействий и метиленовых групп, входящих в состав углеводородного радикала молекулы спирта. Авторами [3, 4] было установлено, что адсорбция спиртов C_3 – C_5 на оксиде алюминия при $T > 150$ – 250°C сопровождалась (в зависимости от природы спирта) появлением в ИК-спектре полос поглощения (п.п.) карбоксилатных структур, образование которых можно объяснить взаимодействием протонов углеводородного радикала с электронодонорными центрами. В работе [5] высказано предположение о существовании двуцентрового механизма адсорбции, что, по мнению авторов, обуславливает 100%-ю конверсию *n*-бутилового спирта в бут-1-ен на рутиле. Предполагалось [6], что адсорбция метанола на щелочных формах цеолитов X и Y также протекает с участием катионов натрия и анионов кислорода.

Однако следует отметить, что появление при повышенной температуре в спектрах адсорбированных спиртов полос карбоксилатных групп может быть связано не только с наличием на поверхности опре-

деленных адсорбционных структур, но и с накоплением на ней продуктов превращения спирта. В связи с этим целесообразно проводить измерения в предкаталитическом интервале температур, чтобы получить доказательство обратимости наблюдаемых форм адсорбции. ЯМР-исследования адсорбции спиртов ограничены в основном измерением протонного резонанса. В [7–9] было показано, что при адсорбции спиртов C_1 – C_2 на SiO_2 и Al_2O_3 углеводородный радикал фиксируется преимущественно перпендикулярно поверхности. Недостатком разработанной методики, как отмечено в [10], является использование степеней заполнения адсорбционного пространства молекулами спирта, существенно превышающих емкость монослоя, что затрудняет определение истинной ориентации в его пределах. Предположение об отсутствии специфического взаимодействия протонов углеводородного радикала изобутилового спирта с поверхностью оксида алюминия высказано также в [11].

Поскольку уточнение форм адсорбированного состояния тесно связано с механизмом каталитического действия, в настоящей работе методами ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии была изучена адсорбция *n*-бутилового спирта на модифицированных борной и фосфорной кислотами силикагелях, имитирующих структуру активных центров реального катализатора. В качестве последнего можно использовать соединение борной и фосфорной кислот – борфосфат. Кроме того, обработанные соединениями бора

*ЯМР измерения были проведены в лаборатории ядерного магнитного резонанса Лейпцигского университета (г. Лейпциг, Германия).

и фосфора силикагели могут применяться в качестве удобных моделей модифицированных бором и фосфором цеолитов.

Экспериментальная часть

Адсорбцию *n*-бутилового спирта проводили на образцах чистого силикагеля (SiO_2 , Fa. *Merck*, Германия) с удельной поверхностью $320 \text{ м}^2/\text{г}$ и силикагелях, модифицированных борной и фосфорной кислотами. Силикагель, содержащий борную кислоту (B/SiO_2), получали обработкой исходного оксида метиловым эфиром борной кислоты и прокачивали на воздухе при 400°C . Силикагель, содержащий фосфорную кислоту (P/SiO_2), получали трехкратной обработкой исходного оксида парами PCl_3 с промежуточными стадиями гидролиза и прокачивали при 500°C . Удельная поверхность образца после модифицирования составила $250 \text{ м}^2/\text{г}$. Бутанол подвергали фракционной перегонке над свежeproкаленным оксидом кальция и осушали над цеолитом NaA. Образцы силикагелей перед измерениями обрабатывали в вакууме при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $1,3 \cdot 10^{-2}\text{--}1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$: порошкообразные в течение $10\text{--}15 \text{ ч}$ перед регистрацией ЯМР-спектров, спрессованные в таблетки толщиной $12\text{--}15 \text{ мг}/\text{см}^2$ — в течение 4 ч перед регистрацией ИК-спектров. Адсорбцию паров спирта осуществляли при комнатной температуре при давлении насыщенного пара. Затем проводили либо термодесорбцию (ИКС), либо контролировали количество адсорбированного вещества гравиметрически (ЯМР). ^{13}C ЯМР-спектры регистрировали на импульсном ЯМР-Фурье-спектрометре “НХ-90” с рабочей частотой $22,63 \text{ МГц}$ в температурном интервале от -60 до 100°C , ИК-спектры — на спектрофотометре “UR-20 Цейсс”.

Экспериментальная ошибка составила соответственно $\pm 0,5$ м.д. и $\pm 10\text{--}20 \text{ Гц}$ при измерении химических сдвигов и ширины линий ^{13}C . Положительным считался сдвиг в область низкого поля. Экспериментальная ошибка при измерении частот ИК-спектра в изученном диапазоне составляла $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$, при определении отношения оптических плотностей — $\pm 0,03$.

Результаты и обсуждение

Предварительно были измерены ИК-спектры гидроксильного покрова модифицированных силикагелей в области валентных колебаний ОН, сопоставленные со спектрами НО-групп на поверхности индивидуального и содержащего SiO_2 борофосфатов [12, 13]. В спектрах образца B/SiO_2 отмечена очень слабая полоса поглощения (п.п.) при 3705 см^{-1} , принадлежащая колебаниям изолированных групп В—ОН. Кроме того, в спектре этого образца появлялась отсутствующая в спектре исходного силика-

геля п.п. при 1380 см^{-1} , совпадающая с поглощением соединений В(III)—О, содержащих трехкоординированные атомы бора. Ее интенсивность коррелирует с возрастанием интенсивности п.п. В—О—Si при 932 см^{-1} , наблюдавшемся при ступенчатом прогреве смеси $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [13]. В результате обработки силикагеля триметилборатом на поверхности образца появляются трехкоординированные атомы бора и гидроксильные группы В—ОН. Обработка силикагеля парами PCl_3 привела к появлению на поверхности гидроксильных групп с частотой колебаний 3674 см^{-1} , относящихся к изолированным Р—ОН-группам. Отнесение указанной п.п. подтверждено сопоставлением со спектрами гидроксильных групп различных фосфатов [14]. Следует отметить тот факт, что часть этих гидроксильных групп располагалась в местах, недоступных молекулам адсорбатов, о чем свидетельствовал лишь частичный обмен их протонов на дейтерий при многократной обработке P/SiO_2 парами D_2O .

^{13}C ЯМР спектры адсорбированного *n*-бутилового спирта

Методом ^{13}C ЯМР высокого разрешения была изучена зависимость химических сдвигов и ширины резонансных линий для всех атомов углерода молекул спирта, адсорбированных на индивидуальном и модифицированных силикагелях, от температуры прокачивания проб, количества адсорбированного вещества и температуры регистрации спектров. Результаты измерений приведены в табл. 1. Химические сдвиги рассчитаны относительно жидкого спирта [15]. Повышение отношения сигнал/шум достигали повторением числа импульсов до $60\text{--}150$ тысяч раз.

Из табл. 1 видно, что резонанс ядер (С-1) для всех образцов при всех значениях температуры предварительной обработки смещался в область низкого поля. Химические сдвиги ядер (С-2)—(С-4) лежали в области более высокого поля по сравнению с жидкостью. Поэтому рассмотрим сначала условия, влияющие на характер резонанса ядер (С-1). При адсорбции спирта на поверхности чистого силикагеля не наблюдали зависимости химического сдвига этого атома углерода от степени заполнения поверхности адсорбатом и температуры предварительной вакуумной обработки образца. При адсорбции *n*-бутанола на силикагеле, модифицированном борной кислотой, отмечено увеличение химического сдвига (С-1) с ростом температуры вакуумирования. Химический сдвиг (С-1) *n*-бутанола, адсорбированного на образце P/SiO_2 , не зависел от температуры вакуумной обработки и совпадал по величине с измеренным на индивидуальном SiO_2 . Для образца, обработанного при 400°C , его значение удалось определить лишь при 50°C .

Т а б л и ц а 1

Результаты ^{13}C ЯМР-измерений $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
C-1, C-2, C-3, C-4

Номер пробы	Образец	Степень заполнения	Температура прокаливания, °C	Температура измерения, °C	Химический сдвиг относительно жидкого <i>n</i> -бутанола, м.д.				Ширина линий, Гц			
					C-1	C-2	C-3	C-4	C-1	C-2	C-3	C-4
1	SiO ₂	0,96	400	25	+0,9	-1,1	-0,6	-2,1	33	29	33	25
2	SiO ₂	0,96	400	-30	+0,2	-1,8	+0,8	-2,5	~200	125	108	50
3	SiO ₂	0,17	400	25	+0,5	-2,2	-2,1	-3,2	42	33	29	29
4	SiO ₂	1,1	500	25	+0,9	-1,1	-0,6	-1,7	33	33	33	33
5	B/SiO ₂	0,93	400	25	+0,5	-1,1	-0,6	-1,7	92	58	42	29
6	B/SiO ₂	0,78	400	25	+1,2	-1,1	-0,6	-1,8	100	83	58	42
7	B/SiO ₂	0,86	500	25	+0,5	-1,4	-0,6	-2,1	100	58	37	37
8	B/SiO ₂	0,84	600	25	+2,7	-1,4	-0,3	-2,1	142	100	54	37
9	B/SiO ₂	0,83	600	25	-	-0,8	-0,3	-1,8	-	~120	~83	58
10	P/SiO ₂	0,70	400	25	-	-1,6	-0,3	-2,1	-	>200	>200	42
11	P/SiO ₂	1,08	400	50	+0,9	-1,8	-1,0	-2,1	42	29	29	29
12	P/SiO ₂	1,07	500	25	+0,9	-1,1	-0,3	-1,4	50	37	42	29
13	P/SiO ₂	1,50	600	25	+0,1	-1,1	-0,6	-1,4	46	37	37	33

Сдвиг резонанса атома углерода (C-1) в область низкого поля можно объяснить взаимодействием между функциональной группой OH молекулы спирта и кислотным (как протондонорным, так и электроноакцепторным) центром поверхности адсорбента, вследствие чего изменяется электронная структура данного атома углерода.

Как было отмечено, сигналы остальных трех углеродных атомов молекулы спирта смещаются в область высокого поля. Наибольший сдвиг наблюдался для атома метильной группы (C-4), наименьший — для (C-3). Отчетливое увеличение химических сдвигов в область высокого поля для атомов (C-2)–(C-4) имело место при понижении степени заполнения *n*-бутанолом поверхности индивидуального силикагеля. В целом, значения химических сдвигов этих атомов углерода для всех образцов колеблются около некоторых средних величин независимо от природы адсорбентов и условий их обработки. В соответствии с результатами, полученными в [16] для адсорбированного, жидкого и газообразного состояний углеводородов, подобное смещение резонанса (C-2)–(C-4) атомов углеводородного радикала *n*-бутилового спирта можно интерпретировать на основе межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия. Поскольку химический сдвиг атомов углерода газообразной молекулы лежит в области более высокого поля относительно соответствующей жидкости, полученные в

настоящей работе значения химических сдвигов атомов (C-2)–(C-4) не дают основания предполагать о достаточно сильном специфическом взаимодействии углеводородного радикала с адсорбционными центрами поверхности. Оценка значений ширины резонансных линий продемонстрировала общую тенденцию возрастания соответствующих величин для атомов углерода (C-1)–(C-3) с усилением адсорбции. Это справедливо для образцов B/SiO₂ и P/SiO₂, прокаленных при 600 и 400°C соответственно.

Известно [17], что время поперечной релаксации, т.е. обратная величина ширины резонансной линии, определяется как энергией адсорбционного взаимодействия, так и временем корреляции (пребывания) молекулы на адсорбционном центре. Таким образом, ширина линии возрастает и при понижении подвижности молекул, и при увеличении энергии взаимодействия. Поскольку оба этих фактора действуют одновременно, наблюдаемое уширение линий (C-2)–(C-3) при отсутствии изменений химического сдвига объясняется понижением подвижности молекул. В то же время сильное уширение линии (C-1) с соответствующим изменением химического сдвига однозначно указывает на адсорбционный эффект. Линия (C-4) постоянно остается достаточно узкой (даже при снижении подвижности молекул). Это свидетельствует о свободном вращении метильных групп во всех рассмотренных случаях.

ИК-спектры адсорбированного *n*-бутилового спирта

ИК-спектры *n*-бутанола, адсорбированного на индивидуальном и модифицированных силикагелях, были измерены в области валентных колебаний C–H-связей углеводородного радикала. Предварительные опыты показали отсутствие на поверхности карбоксилатных структур с п.п. в области 1200–1800 см⁻¹ после прогрева образцов со спиртом вплоть до 200–250°C. На рис. 1 полученные спектры адсорбированного *n*-бутанола сопоставлены со спектрами индивидуального спирта (в жидком и парообразном состояниях), а также жидкого трибутоксидбората. Сведения по отнесению наблюдаемых п.п. (табл. 2) предоставлены на основании литературных данных [5, 18]. Адсорбция *n*-бутанола привела к ряду изменений в ИК-спектре углеводородного радикала по сравнению с жидким спиртом. Так, частоты колебаний C–H сместились в область более высоких значений и для CH₃-групп совпали с величиной для парообразного состояния. Для CH₂-групп частоты колебаний имели промежуточные значения между жидкостью и паром. При переходе от спектра жидкого спирта к эфиру борной кислоты было отмечено усиление низкочастотного плеча у полосы $\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2$, которое наиболее отчетливо проявлялось при адсорбции *n*-бутанола на образце P/SiO₂ (рис. 1). Переход к эфиру борной кислоты и затем к адсорбированному состоянию *n*-бутанола изменял соотношение оптических плотностей для полос асиммет-

ричных колебаний групп CH₂ и CH₃. Если величина $D\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2 / D\nu_{\text{ас}}\text{CH}_3$ для жидкого спирта и эфира борной кислоты составляла соответственно 0,946 и 0,802, то в случае SiO₂ и B/SiO₂ она равнялась ~0,73, а в случае P/SiO₂ – 0,728. На рис. 2 приведены ИК-спектры *n*-бутанола, адсорбированного на поверхности борофосфатов, приготовленных разными способами – взаимодействием борной и фосфорной кислот (рис. 2, кривая 1) и взаимодействием фосфорной кислоты с трибутилборатом (рис. 2, кривая 2). Для индивидуальных борофосфатов отмечено еще большее уменьшение этого отношения (до 0,622). Ввиду малой поверхности образца ЯМР-спектры адсорбированного на нем *n*-бутанола измерить не удалось. Очевидно, имеет место перераспределение интенсивностей п.п. асимметричных колебаний метиленовых групп: понижение оптической плотности полосы $\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2$ сопровождается усилением низкочастотного плеча у этой полосы.

Регистрируемый при выбранных условиях адсорбции и десорбции *n*-бутанола ИК-спектр отражает суммарный эффект присутствия на поверхности как слабо, так и более прочно связанных молекул спирта. ¹³C ЯМР высокого разрешения фиксирует только молекулы, обладающие достаточной подвижностью и, следовательно, исключает из рассмотрения случай прочной хемосорбции. Однако, сопоставляя результаты, полученные этими методами, можно видеть, что для всех присутствующих на поверхности форм адсорбированного *n*-бутанола состояние

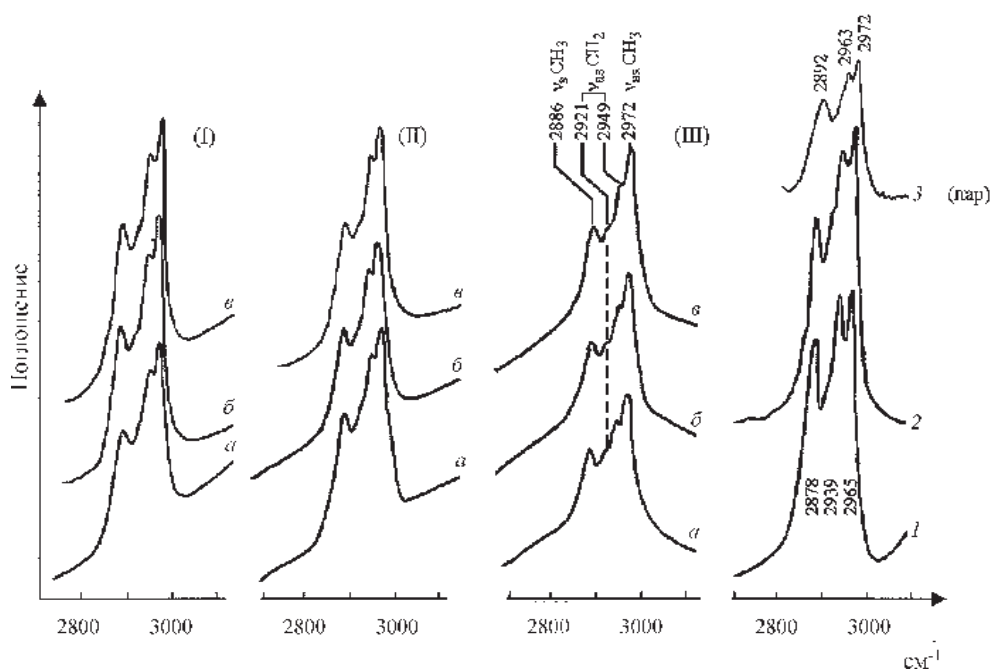


Рис. 1. ИК-спектры *n*-бутилового спирта, адсорбированного на образцах SiO₂ (I), B/SiO₂ (II), P/SiO₂ (III), обработанных в вакууме при температуре, °С: 400 (а), 500 (б) и 600 (в), а также жидкого *n*-бутанола (1), бутилового эфира борной кислоты (2), паров *n*-бутанола (3)

Т а б л и ц а 2

Отнесение полос поглощения в области валентных колебаний групп С–Н (см^{-1})

Тип колебаний	<i>n</i> -Бутанол			Бутиловый эфир борной кислоты
	жидкость	пар	адсорбированное состояние	
$\nu_{\text{ас}}\text{CH}_3$	2963	2972	2972	2963
$\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2$	2936	2963	2949	2936
$\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2$	–	–	2921	2912
$\nu_s\text{CH}_3$	2876	2892	2886	2878
$\nu_s\text{CH}_2$	–	–	2855 (плечо)	2850

углеводородного радикала его молекул ближе к газообразному, чем к жидкому. Это подтверждает отсутствие специфических форм связи метиленовых групп с центрами поверхности.

Появление низкочастотного плеча у полосы $\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2$ может быть связано с изменением частоты колебаний группы CH_2 , непосредственно соединенной с функциональной гидроксильной группой спирта при ее взаимодействии с электроакцепторными или протодонорными центрами, подобно тому, как изменялся химический сдвиг атома (С-1). Действительно, в ИК-спектре дейтерированного *изо*-бутилового спирта ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCD}_2\text{OH}$), адсорбированного на оксиде алюминия, авторы работы [2] наблюдали помимо двух п.п. $\nu_{\text{ас}}\text{CD}$ 2190 см^{-1} и $\nu_s\text{CD}$ 2090 см^{-1} появление еще двух низкочастотных полос соответственно при 2160 и 2060 см^{-1} . Изменение электронной структуры атома углерода, связанного со спиртовым гидроксилем, также вызывало смещение частоты $\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2$ этилатов, зависящее от природы металла в соединениях типа MeOC_2H_5 и $\text{Me}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [18]. Следует подчеркнуть, что атомы бора (электроакцепторные центры) оказывают при адсорбции спирта более существенное влияние на химический сдвиг атомов С-1, демонстрируя более прочную связь с гидроксильными группами по сравнению с протодонорными центрами P/SiO_2 , образующимися после модифицирования силикагеля фосфорной кислотой.

Однако возмущением лишь электронной структуры атома (С-1) нельзя объяснить обнаруженные закономерности изменения оптических плотностей для полос асимметричных колебаний групп CH_2 . Из приведенных ^{13}C ЯМР-спектров следует, что химический сдвиг ядра (С-1) достигает наибольшего значения при взаимодействии ОН-групп спирта с электроакцепторными центрами поверхности B/SiO_2 – трехкоординированными атомами бора. Еще более он возрастает с увеличением температуры

прокаливания образца от 400 до 600°C (табл. 1). Но отношение $D\nu_{\text{ас}}\text{CH}_2 / D\nu_{\text{ас}}\text{CH}_3$ в серии модифицированных силикагелей для образца P/SiO_2 является наименьшим и не зависит от температуры предварительной обработки. Поэтому можно предположить, что понижение этого отношения в случае адсорбции молекул спирта на образце, содержащем фосфорную кислоту, как и наблюдаемое перераспределение интенсивностей полос асимметричных колебаний CH_2 -групп, связано не только с изменением электронной структуры атома (С-1), но и с появлением слабого неспецифического взаимодействия протонов групп CH_2 с атомами кислорода поверхности. Наличием такого взаимодействия можно объяснить и малую подвижность молекул спирта, связанных водородной связью с P-OH -группами силикагеля P/SiO_2 , вакуумированного при 400°C . Удаление части этих кислотных групп путем прокаливания образца при 500°C

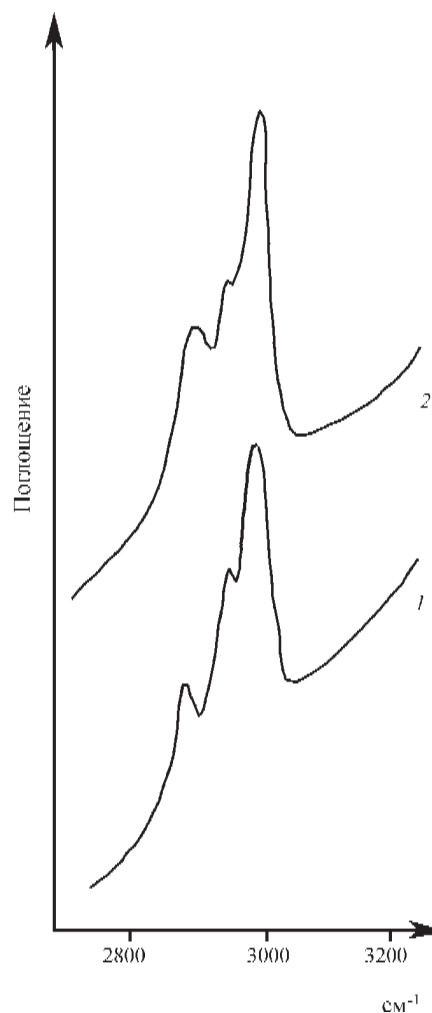


Рис. 2. ИК-спектры *n*-бутилового спирта, адсорбированного на образцах борофосфатов, обработанных в вакууме при 500°C , после десорбции при 25°C ; образец борофосфата, приготовленный из смеси борной и фосфорной кислот (1), образец борофосфата, приготовленный из фосфорной кислоты и трибутилбората (2)

приводит к получению ^{13}C ЯМР-спектра, эквивалентного спектру индивидуального силикагеля (табл. 1). Увеличение температуры образца P/SiO_2 до 50°C повышает подвижность молекул, что делает возможным регистрацию ЯМР-спектра. И наоборот, снижение до (-10) – $(-15)^\circ\text{C}$ температуры регистрации спектра образца P/SiO_2 , предварительно прокаленного при 500°C , настолько снизило подвижность молекул спирта, что в ЯМР-спектре проявлялась лишь линия CH_3 -групп. В то же время при охлаждении индивидуального силикагеля до -30°C , хотя и наблюдалось уширение линий (С-1) – (С-3) атомов углерода, спектр ЯМР оставался полностью разрешенным.

Таким образом, адсорбция *n*-бутилового спирта на модифицированном фосфорной кислотой образце силикагеля приводит к дополнительному взаимодей-

ствию С–Н-связей углеводородного радикала с электронодонорными центрами поверхности, в качестве которых могут выступать несущие избыточный отрицательный заряд концевые атомы кислорода тетраэдров PO_4 .

Проведенное методами ^{13}C ЯМР и ИКС исследование адсорбции *n*-бутилового спирта на образцах модифицированных силикагелей показало, что доминирующим является взаимодействие функциональной группы молекул спирта с кислотными центрами поверхности как бренстедовского, так и льюисовского типа. При определенных условиях может также проявляться неспецифическое взаимодействие протонов метиленовых групп углеводородного радикала с электронодонорными участками поверхности – атомами кислорода тетраэдров PO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32911)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М., 1972.
2. Knuzinger H., Stьbner B. // J. Phys. Chem. 1978. **82**. P. 1526.
3. Kagal R.O. // J. Phys. Chem. 1967. **71**. P. 844.
4. Deo A.V., Chuang T.T., Dalla Lana J.G. // J. Phys. Chem. 1971. **75**. P. 234.
5. Jackson P., Parfitt G.D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. P. 1443.
6. Топчиева К.В., Кубасов А.А., Тьонг Ван Дао, Когай Н.Н. Современные проблемы физической химии. 1975. **8**. С. 325.
7. Geschke D., Pfeifer H. // Z. Phys. Chem. 1966. **B. 232**. S. 127.
8. Geschke D. Inauguraldissertation. Leipzig, 1967.
9. Geschke D. // Z. Phys. Chem. 1969. **B. 242**. S. 74.
10. Боровков В.Ю., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1974. **40**. С. 705.
11. Stьbner B., Knuzinger H., Conard J., Fripiat J.J. // J. Phys. Chem. 1978. **82**. P. 1811.
12. Китаев Л.Е., Кубасов А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1977. **18**. С. 269.
13. Китаев Л.Е., Кубасов А.А., Топчиева К.В., Гончакова Н.Н. // ЖПХ. 1979. **52**. С. 272.
14. Крымова В.В., Китаев Л.Е., Кубасов А.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1979. **20**. С. 476.
15. Breitmaier E., Haas G., Voelter W. Atlas of Carbon ^{13}C NMR Data. L.; N.Y., 1975.
16. Gay I.D., Kriz J.F. // J. Phys. Chem. 1978. **82**. P. 319.
17. Pfeifer H., Winkler H. 4th Specialized Colloquium Ampere on Dynamical Processes in Molecular Systems studied by rf-Spectroscopy. Abstracts of Lectures and Posters. Leipzig, 1979. P. 31.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.

Поступила в редакцию 07.04.05.

STUDY OF *N*-BUTANOL ADSORPTION ON THE SURFACE OF MODIFIED SILICA BY MEANS OF ^{13}C NMR AND INFRARED SPECTROSCOPY

L.E. Kitaev, A.A. Kubasov, S.V. Malyshev

(Division of Physical Chemistry)

The adsorption of *n*-butyl alcohol on the surface of individual and modified with boron and phosphorus compounds silica was investigated by means of ^{13}C NMR and IR spectroscopy. The modified samples reproduce acidic centers of boronphosphate or zeolites, which structure contains either boron or phosphorus atoms. It has been shown that the interaction of alcohol functional group with proton donor and especially electron acceptor centers was predominant. Nonspecific interaction of methylene group with oxygen atoms of PO_4 took place when adsorbed *n*-butanol molecule had flat orientation on adsorbent surface.