

Разширена авторска справка за приносния характер на трудовете на гл. ас. д-р Никола Дренчев, представени за участие в конкурса

В настоящата справка са представени общо 5 статии в съответствие с минималните национални и допълнителните изисквания на ИОНХ по професионално направление „4.2 Химически науки” по показател 4 (Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus)) от „група В”. Общият брой точки на статиите е 120 т. (при необходими 100 т.). Забелязани са общо 62 цитата.

Представените трудове се обединение в следната тема:

„ИЧ спектроскопско охарактеризиране на валентно и координационно състояние на метални катиони в зеолити, оксидни катализатори и метал-органични структури с молекули сонди и техните изотопни анализи“

I. Увод

ИЧ спектроскопията е широко използван метод за охарактеризиране на различни катализатори на основата на зеолити, метал-оксидни, смесено-оксидни системи и метал-органични структури. Също така тя позволява идентифициране на голям брой повърхностни съединения. Добре известно е, че свойствата на катализаторите зависят от тяхната химична природа, дисперсност, специфична повърхност и микроструктура.

Определянето на повърхностната киселинност е от особено значение при редица катализатори. Съществуват два вида киселинни центрове на повърхността, Брьонстедови (ОН групи) и Люисови (метални катиони) центрове. Добре известно е, че тези центрове имат съществено значение при протичането на каталитичните реакции. Най-често използвания спектроскопски метод за определяне на повърхностната киселинност по Брьонстед е така наречения метод на „водородната връзка“. При него киселинността се определя от отместването (към по-ниски

честоти) на честотата на трептене на Н-свързаните ОН групи в резултат на взаимодействието им със слаби основи [1,2]. Най-често използваната слаба основа е СО [3]. По-високата киселинност на ОН групите съответства на по-голямо отнемване на честотата на трептене в сравнение с честотата на трептене на свободните ОН групи. Друг метод чрез, който може да се определя повърхностната киселинност е така наречения метод на „йонните двойки“. Той се базира на протонирането на силни основи като NH₃, (CH₃)₃N, C₅H₅N (пиридин) и заместени производни на пиридина [1].

Добре известно е, че формата под която присъстват отделните Mⁿ⁺ катиони в съответните катализатори влияе на тяхната активност и селективност. Така например за Fe-ZSM-5 е установено, че Feⁿ⁺ йони с различно обкръжение показват различни свойства. Като правило се смята, че изолираните йони са активни при разлагане на NO и хидроксилането на бензол до фенол, докато олигомерите и малките оксидни клъстери благоприятстват пълното окисление [4].

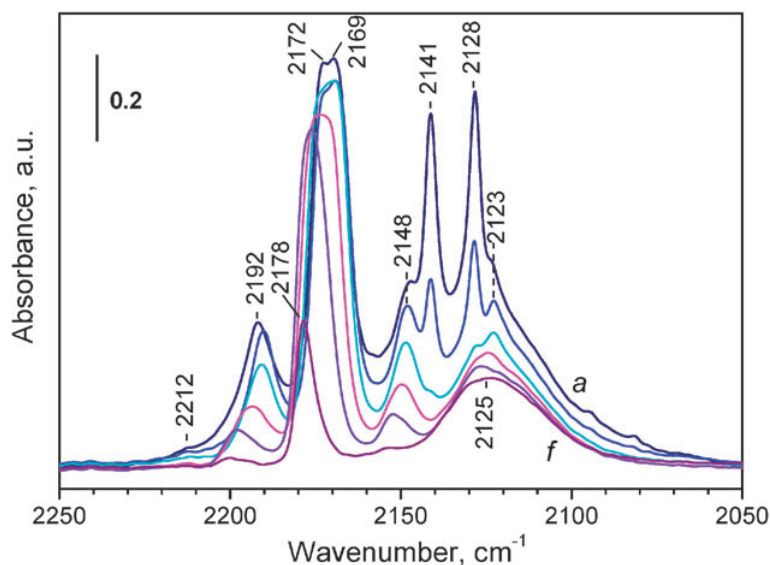
Използването на молекули сонди като СО и NO позволява идентифицирането на голям брой метални центрове в различно окислително и координационно състояние. Използването на техните изотопни аналози (най-често смеси 1:1) позволява доказване на поликарбонилни структури. Чрез такива смеси могат да бъдат идентифицирани йони с различно обкръжение, които поради припокриване на ивици не могат да се идентифицират с обикновени ¹²СО и ¹⁴NO молекули сонди [3,5].

II. Експериментална част

В работа [1*] е изследвано валентното и координационно състояние на медните йони в метал-органичната структура “Basolite C300” (copper benzene-1,3,5-tricarboxylate - HKUST-1).

След адсорбцията на СО при 100 К върху активирана проба при 473 К са наблюдавани серия от карбонилни ивици при 2192, 2172, 2169, 2148, 2141 и 2128 cm⁻¹ (Фиг.1). В допълнение е наблюдавана една ниско-интензивна ивица при 2212

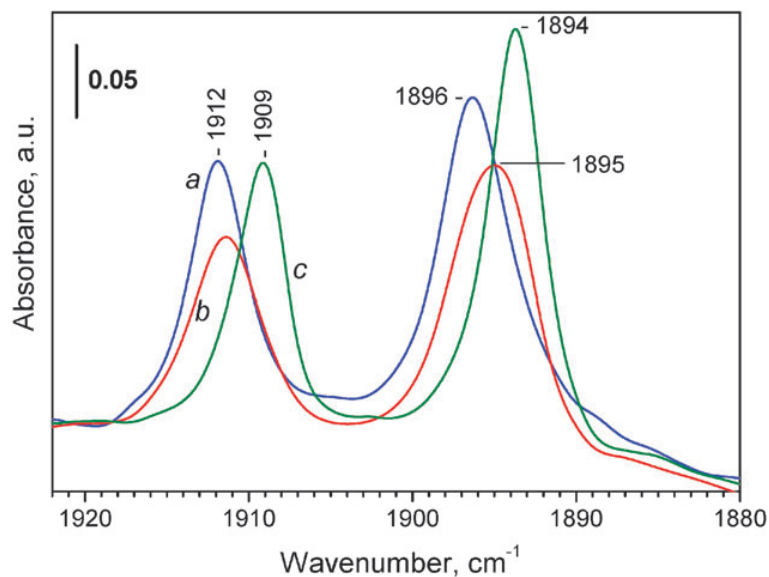
cm^{-1} и уширена ивица при 2123 cm^{-1} . Ивиците около 2170 cm^{-1} са твърде интензивни (извън обхвата) и поради това точното определяне на максимума не е възможно.



Фиг. 1 ИЧ спектри на адсорбиран СО при 100 К върху „Cu-basolite“ проба, активирана при 473 К. Спектър (a) при равновестно налягане и (b–f) при условия на динамичен вакуум.

При понижаване на равновестното налягане на СО и следваща евакуация се наблюдава бързо понижение и изчезване на тесните ивици при 2141 и 2118 cm^{-1} и рамото при 2123 cm^{-1} (Фиг. 1, спектри b-d). Ивиците при 2192 и 2148 cm^{-1} си понижават интензитета като се отместват слабо към по-високи честоти. Ивиците при 2172 и 2169 cm^{-1} изчезват постепенно, като същевременно и се забелязва развитие на нова ивица при 2178 cm^{-1} . При последваща евакуация тази ивица изчезва без забележима промяна в честотата ѝ. След продължителна евакуация се наблюдава само ивицата при 2125 cm^{-1} .

Фигура 2 представя промените на две от ивиците в основния спектър на „Basolite C300“ при 1912 и 1896 cm^{-1} по време на адсорбция на СО. При високи покрития се забелязва, че ивиците са отместени до 1909 и 1894 cm^{-1} , като стойността на това отместване намалява с покритието на СО. Тези резултати показват взаимодействие между слабо свързания СО и органичната част на скелета на метал-органичната структура.

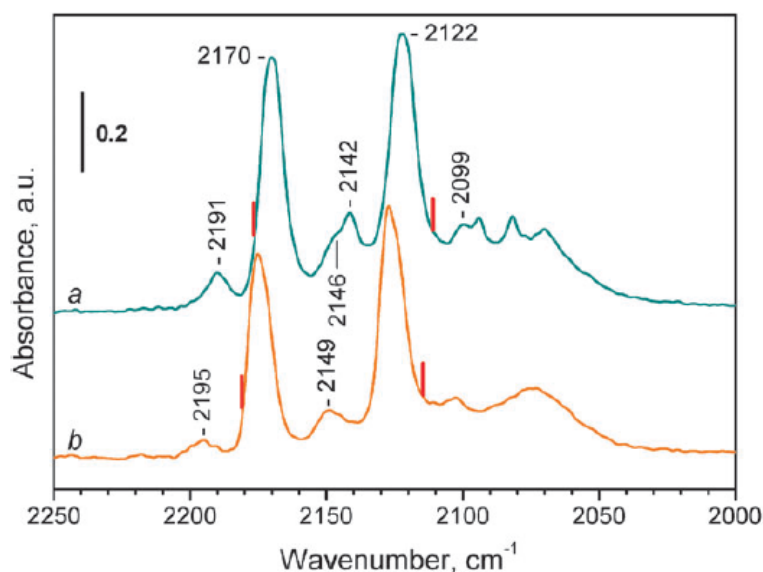


Фиг. 2. Основни ИЧ спектри на на „Cu-basolite“, активиран при 473 К (а) и промените след адсорбция на различно количество СО при 100 К (b, c).

Позицията на трите ивици при 2141, 2128 и 2123 cm^{-1} (Фиг.1) са при пониски честоти от тази на СО в газова фаза. По принцип тези честоти могат да се дължат на образуване на обратна π -връзка с адсорбирания СО [3]. Поради ниската стабилност на тези ивици те са приписани на физически адсорбиран въглероден оксид. По принцип ивиците на физически адсорбиран СО са широки. В нашия случай се наблюдават две добре оформени тесни ивици. Отместването на ивиците при 1912 и 1896 cm^{-1} от основния спектър на пробата в синхрон с тези две ивици предполага, че СО е свързан с органичната част на веществото. Ниската честота на трептене на СО също показва, че той е свързан с кислородния си атом. Установено е, че когато СО се свързва с кислородния си атом това води понижение на честотата на трептене спрямо газовата фаза [6,7]. Пради това нашите резултати показват че СО вероятно се свързва слабо с органичния скелет (най-вероятно с бензеновите ядра).

Интензивните ивици при 2180-2165 cm^{-1} се приписват на карбонили на Cu^{2+} катиони. Добре известно е, че взаимодействието на СО с Cu^{+} е относително силно като образуваните монокарбонили са стабилни след евакуация [3]. В допълнение следва да се отбележи, че образуването на обратна π -връзка води до понижаване на

честотата на трептене на Cu^+ -CO коплексите спрямо тези на Cu^{2+} . Поради тези причини ивицата при 2125 cm^{-1} е приписана на Cu^+ -CO. Когато пробата е активирана при 373 K тази ивица не се наблюдава. Поведението на ивиците в интервала $2180\text{-}2165 \text{ cm}^{-1}$ е типично за конверсията на монокарбонили в поликарбонили. В предишни изследвания е изследван същия материала, получен при други условия [8,9]. Авторите приписват ивицата при 2179 cm^{-1} на монокарбонили на Cu^{2+} , докато ивиците при 2193 и 2147 cm^{-1} тенденциозно са приписани на симетрични и асиметрични трептения на $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})_2$ комплекси. С цел да докажем или отхвърлим тази хипотеза, сме изследвали адсорбцията на изотопна смес $^{12}\text{CO} + ^{13}\text{CO}$ (1:1). Изчисленията при използване на приближения модел на силовите полета показва, че ако ивиците при 2193 и 2147 cm^{-1} се дължат на дикарбонили, то съответните ивици на дикарбонилите с участие на ^{13}CO ($\text{Cu}^{2+}(^{13}\text{CO})_2$) ще се наблюдават при 2144 и 2099 cm^{-1} [10]. Ивиците на смесения комплекс $\text{Cu}^{2+}(^{13}\text{CO})(^{12}\text{CO})$ биха се наблюдавали съответно при 2179 и 2112.5 cm^{-1} .



Фиг. 3 Избрани ИЧ пектри на изотопна $^{12}\text{CO}\text{-}^{13}\text{CO}$ смес (1:1), адсорбирана при 100 K върху „Cu-basolite“, активиран при 473 K . Спектър (a) при равновестно налягане от 200 Pa , последвано от евакуация при 100K (b). Изчислената честота на предполагаемия $\text{Cu}(^{12}\text{CO})(^{13}\text{CO})$ комплекс е отбелязана с черта на всеки от спектрите.

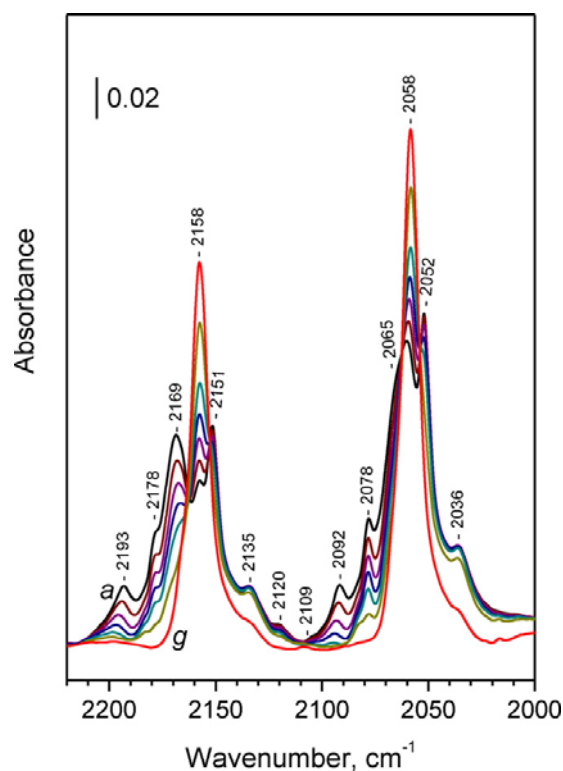
На фигура 3 са показани избрани спектри на адсорбирана изотопна смес $^{12}\text{CO}\text{-}^{13}\text{CO}$ (1:1). За яснота ивиците на хипотетичния $\text{Cu}^{2+}(^{13}\text{CO})(^{12}\text{CO})$ комплекс са

отбелязани с черти. Вижда се съвсем ясно, че такива ивици не се наблюдават, което показва, че ивиците при 2195-2191 cm^{-1} и 2149-2146 cm^{-1} принадлежат на индивидуални монокарбонили.

Ивицата при 2195-2191 cm^{-1} е при честота отговаряща на карбонили на Cu^{2+} [3]. Ето защо тази ивица бе приписана на друг вид Cu^{2+} -CO. От друга страна позицията на ивицата при 2149-2146 cm^{-1} е при твърде ниска честота за карбонили на Cu^{2+} , освен това стабилността и е ниска за Cu^{+} -CO и е съизмерима с тази на карбонилите с ивица при 2195-2191 cm^{-1} . На този етап е невъзможно със сигурност да се определи към какви центрове е свързан CO. Може да се предположи, че CO се свързва с органичната част от структурата като тази адсорбционна форма се стабилизира от образуването на Cu^{2+} -CO (2195-2191 cm^{-1}) комплекси. Този хипотеза обяснява подобната стабилност на ивиците при 2195-2191 и 2149-2146 cm^{-1} .

Тези изследвания с продължени и в работа [2*], в която е изучена адсорбцията на CO и изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ върху Cu-ZSM-5. Въпреки многото публикации, свързани с адсорбция на CO от Cu-ZSM-5, само няколко работи са посветени на адсорбция на изотопна смес [11,12]. В литературата липсват данни за спектралното поведение на трикарбонилите на медта със смесени лиганди. За доказване на поликарбонилната структура на комплексите най-често се използва сместа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ [3]. Факторът на изотопно отместване (0.9777) предполага отместване към по-ниски честоти на индивидуалните карбонилни ивици с участие на $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ с около 50 cm^{-1} . Въпреки това отместване в някой случаи не се наблюдава добро спектрално разделяне на ивиците (поради припокриване в широк интервал). В такива случаи се използва $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ смес, при която изотопния фактор е 0.9531 и отместването е около 100 cm^{-1} , което предполага по-добро разграничаване на съответните ивици в сравнение със сместа $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$.

На фигура 4 с представени спектри след адсорбция на $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (1:1) при ниски покрития върху Cu-ZSM-5 (A) образец. След продължителна евакуация се наблюдават ивиците, дължащи се на монокарбонилите на Cu^{+} (Cu^{+} -($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) – 2158 cm^{-1} и Cu^{+} -($^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) – 2058 cm^{-1}) (Фиг. 4, спектър g).



Фиг 4. ИЧ спектри на адсорбиран $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (изотопна смес 1:1) при 100 K, адсорбирана въвху Cu-ZSM-5(A). Спектър (а) при равновестно налягане 600 Pa и спектри (b-g) при евакуация. От спектрите е изваден спектъра на носителя и спектъра на газовата фаза на CO.

Table 1
Bands of mono- and di-carbonyl species of Cu^{2+} in Cu-ZSM-5 formed with $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

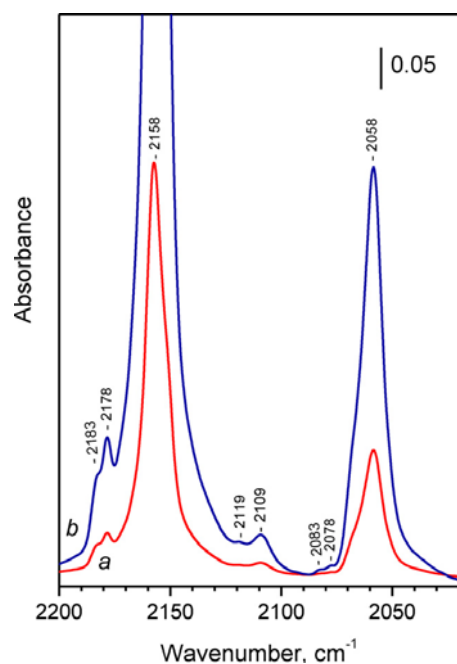
Species	$\nu(^{12}\text{C}^{16}\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(^{13}\text{C}^{18}\text{O}), \text{cm}^{-1}$	Note
Monocarbonyls			
$\text{Cu}^+ - ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2158	-	Principal monocarbonyls
$\text{Cu}^+ - ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	-	2058	
$\text{Cu}^{2+} - ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2194	-	
$\text{Cu}^{2+} - ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	-	2093	
Dicarbonyls			
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2$	2178 (ν_s)	-	Principal dicarbonyls
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2$	2151 (ν_{as})	-	
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})(\text{C}^{18}\text{O})$	2168	2065	
$\text{Cu}^+(\text{C}^{18}\text{O})_2$	-	2078 (ν_s)	
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2$	2183 (ν_s)	2052 (ν_{as})	Low concentration, monocarbonyls masked
Tricarbonyls			
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_3$	2191	-	
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_3$	2167	-	
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2(\text{C}^{18}\text{O})$	2187	2097	
$\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})(\text{C}^{18}\text{O})_2$	2204	(2088)	
$\text{Cu}^+(\text{C}^{18}\text{O})_3$	-	2091	
		2066	

Наблюдавани са още два карбонила на Cu^+ , която не е обменени позиции с ивици при 2135 и 2036 cm^{-1} . При по-високи покрития (Фиг. 4, спектри a-f) ивиците при 2158 и 2058 cm^{-1} изчезват и се появяват нови ивици при 2194, 2183, 2178, 2169,

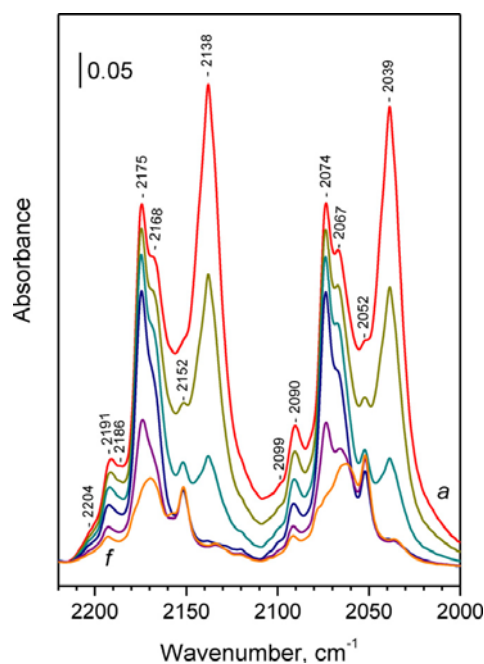
2151, 2135, 2120, 2092, 2078, 2065, 2052 и 2038 cm^{-1} . Ивиците при 2178 и 2151 cm^{-1} (симетрични и асиметрични трептения) са приписани на $\text{Cu}^+(\text{C}^{12}\text{O})_2$. Ивиците, съответстващи на $\text{Cu}^+(\text{C}^{13}\text{O})_2$ са наблюдавани при 2078 и 2052 cm^{-1} . В съответствие с изчисленията ивиците при 2168 (за C^{12}O молекула) и 2065 cm^{-1} (за C^{13}O молекула) са приписани на смесените дикарбонили ($\text{Cu}^+(\text{C}^{12}\text{O})(\text{C}^{13}\text{O})$), виж табл 1).

Нека разгледаме по-подробно ивицата при 2183 cm^{-1} (честотата не е отбелязана на фигура 4.). Тя може да се дължи на Cu^{2+} -CO или на симетричните C-O трептения на втори вид дикарбонилни комплекси. В последния случай честотата на асиметричните трептения ще се наблюдава при около 2150 cm^{-1} , но поради припокриване точното положение не може да се определи. В смесено-лигандния комплекс $\text{Cu}^+(\text{C}^{12}\text{O})(\text{C}^{13}\text{O})$ се очаква честотата на трептене на C^{12}O да бъдат при около 2170 cm^{-1} . Тук отново се наблюдава припокриване на ивиците, което затруднява анализа. С цел да установим дали ивицата при 2183 cm^{-1} се дължи на дикарбонили е изучена адсорбцията на изотопна смес $\text{C}^{12}\text{O} + \text{C}^{13}\text{O}$ при съотношение (3:1). На фигура 5 е показан спектрите на CO (след адсорбция на тази смес) след продължителна евакуация (спектр а). Спектърът е подбран така, че ивицата при 2183 cm^{-1} да се вижда ясно. Спектр „b” е спектр „a”, умножен по 3.3, за да може ивицата при 2058 cm^{-1} на $\text{Cu}^+(\text{C}^{13}\text{O})$ да достигне интензитета на ивицата при 2158 cm^{-1} (това отговаря на еднаква концентрация на монокарбонилите с участие на C^{13}O). Ясно се забелязва, че ивицата при 2083 cm^{-1} е по-ниско интензивна в спектр „b” в сравнение с ивицата при 2183 cm^{-1} от спектр „a”. Същото важи и за ивиците при 2178 и 2078 cm^{-1} . Тези резултати несъмнено показват, че ивицата при 2183 cm^{-1} се дължи на дикарбонили. Това заключение е възможно само при използване на $\text{C}^{12}\text{O} + \text{C}^{13}\text{O}$ изотопна смес.

Въпреки че ивицата при 2194 cm^{-1} и сателитната и ивица при 2093 cm^{-1} , почти съвпадат с ивицата, характеризираща трикарбонили, тя се наблюдава при относително ниско покритие. При ниски покрития не се очаква образуване на трикарбонили. Това дава основание да се предположи, че тази ивица се дължи на Cu^{2+} -CO. Това предположение се потвърждава и след анализа на спектрите при адсорбция на $\text{C}^{12}\text{O} + \text{C}^{13}\text{O}$ изотопна смес при съотношение 3:1.



Фиг. 5. ИЧ спектри на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (изотопна смес 3:1), адсорбирана при 100К върху Cu-ZSM-5(A), след продължителна евакуация (а). Спектър (b) представя спектър (a) умножен с фактор 3.3.



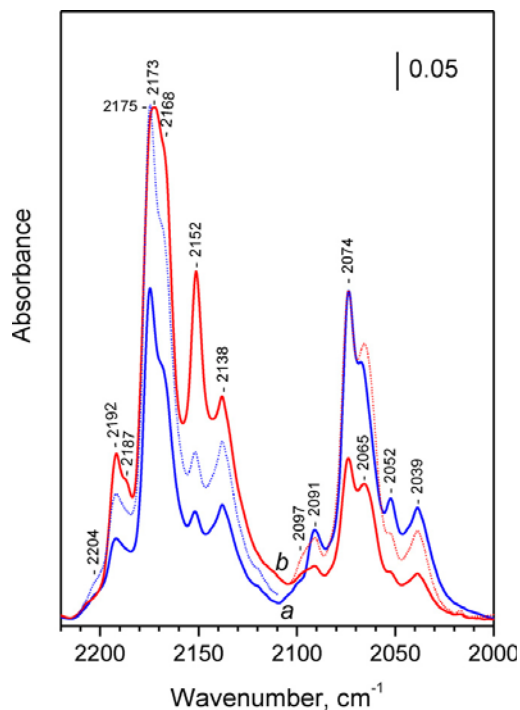
Фиг. 6. ИЧ спектри на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (изотопна смес 1:1), адсорбирана при 100К върху Cu-ZSM-5(A). Спектър (a) при равновесно налягане от 600 Pa, последвано от евакуация (b-f).

Ниско интензивната ивица при 2120 cm^{-1} се приписва на дикарбонил с участие на една $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ молекула.

На фигура 6 са показани спектрите при високи покрития след адсорбция на $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ изотопна смес (1:1), където се очаква значително присъствие на трикарбонили. При това съотношение на изотопната смес може да се очаква следното съотношение между отделните трикарбонили 1:3:3:1 съответно за $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_3$, $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2(\text{C}^{18}\text{O})$, $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})(\text{C}^{18}\text{O})_2$ и $\text{Cu}^+(\text{C}^{18}\text{O})_3$. Поради това интензитетът на ивиците на $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_3$ ще бъде $1/8$ от този, наблюдаван след адсорбция на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, т.е. ще се наблюдава много трудно.

При високи покрития (Фиг. 6, спектри “a-c”) се наблюдават и спектрите на физически адсорбиран CO (2138 и 2039 cm^{-1}) и CO адсорбиран върху различни OH групи (2175 - 2170 и 2075 - 2070 cm^{-1}). При сравняване след адсорбция на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (спектите на са показани) и изотопната смес са наблюдавани някои допълнителни ивици при 2204 и 2186 cm^{-1} . Тези ивици следва да бъдат приписани на $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2(\text{C}^{18}\text{O})$ и $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})(\text{C}^{18}\text{O})_2$ комплекси.

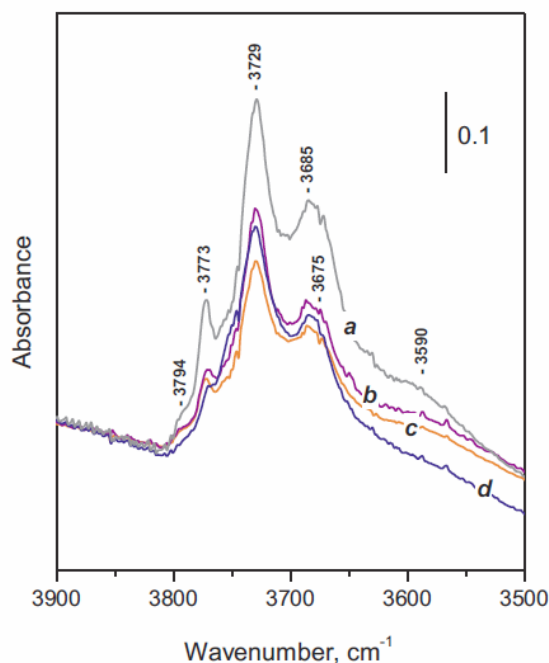
За да получим по-подробна информация относно спектралното проявление на тези три карбонили сме сравнили спектрите при използване на изотопна смес в съотношение 1:1 и 3:1. Получените резултати са съпоставени на фиг. 7. Детайлното анализиране на спектрите е затруднено поради припокриването на много от ивиците. Спектрите след адсорбция на изотопна смес 3:1 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) показват допълнителна ивица при 2187 cm^{-1} , характеризираща $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})_2(\text{C}^{18}\text{O})$ комплексите (такава ивица не се наблюдава при адсорбция само на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) (Фиг. 7, спектр „b”). Тази ивица се забелязва трудно при използване на изотопна смес 1:1 (Фиг. 7, спектр а). Същото е в сила и за ивицата при 2097 cm^{-1} в областта на трептене на $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. В противоположност, ивицата при 2204 cm^{-1} се наблюдава трудно при използване на изотопна смес в съотношение 3:1. Поради това тази ивица бе приписана на $\text{Cu}^+(\text{C}^{16}\text{O})(\text{C}^{18}\text{O})_2$ комплелси. Поради припокриване на ивиците не бе възможно да се определят останалите ивици, дължащи се на смесено-лигандните комплекси.



Фиг. 7 ИЧ спектри на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, адсорбирани при 100К върху Cu–ZSM-5(A) при равновесно налягане от 600 Pa, последвано от бърза веакуазия. Спектър (a) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (1:1) и спектр (b) 3:1. Спектрите с пунктирна линия представят спектрите в съответния регион нормализирани по-най интензивната ивица.

В работа [3*] са изследвани три катализатора Mn/Al₂O₃, Ce/Al₂O₃ и MnCe/Al₂O₃, получени чрез импрегнация на Al₂O₃ с разтвори на съответните нитрати на мангана и церия. Тези катализатори намират приложение при обезвреждане на NO_x и CO. Най-добри каталитични свойства показва MnCe/Al₂O₃ катализаторът със съотношение 1:1 между Mn и Ce (5 тг% Mn и 5 тг% Ce).

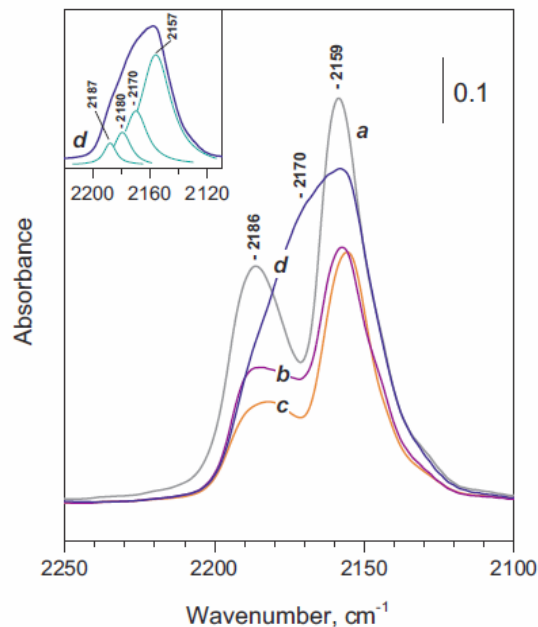
На фигура 8. са представени основните спектри на трите катализатора в областта на ОН трептенията, като за сравнение е показан спектъра и на Al₂O₃. В спектъра на носителя се наблюдават ивици при 3794, 3773, 3729 и 3685 cm⁻¹ (Фиг. 8, спектър а). В допълнение е наблюдавана и една уширена ивица при 3590 cm⁻¹. Спектърът е типичен за γ-Al₂O₃, който е описан в литературата [13-20]. Ивиците при 3794 и 3773 cm⁻¹ се дължат на ОН групи, свързани само с едни Al атом в октаедрична и тетраедрична координация. Ивицата при 3729 cm⁻¹ се приписва на ОН групи, свързани с два Al атома, единия от които е в тетраедрично обкръжение, а другия в октаедрично. Ивицата при 3680 cm⁻¹ е свързана с ОН групи, свързани с три алуминиеви атома с октаедрично обкръжение [13-20]. Широката ивица при 3590 cm⁻¹ се дължи на Н-свързани хидроксилни групи.



Фиг. 8. ИЧ спектри в ОН областта на активирани Al₂O₃ (а), Mn/Al₂O₃ (b), Ce/Al₂O₃ (c) и MnCe/Al₂O₃ (d).

Спектрите на $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ са сходни с тези на чистия Al_2O_3 (Фиг. 8 спектри b,c и d). И при трите катализатора се наблюдава общо понижение на интензитета на ОН ивиците. Най-високо честотната ивица при 3794 cm^{-1} и ивцата при 3590 cm^{-1} са повлияни в най-голяма степен при $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ивицата при 3729 cm^{-1} е с малко по намален интензитет при $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в сравнение с останалите проби.

Тези резултати показват, че по време на отлагането на активната фаза (Mn и Ce) тя е реагирала с част от ОН групите. Това взаимодействие е ограничено и неселективно. Изключение правят Н-свързаните групи, които не се наблюдават в спектъра при $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Фиг 9. ИЧ спектри на адсорбиран CO (100 Pa – равновестно налягане) при 100 K върху активирани Al_2O_3 (a), $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) and $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d). В инсета е показано разлагането на спектъра (d)

Спектрите на адсорбиран CO при 100 K са показани на фигура. 9. Резултатите получени при $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ са сходни. И в двата случая ивицата при 2159 cm^{-1} (вече приписана на ОН-CO) е с намален интензитет, което е в съответствие с по-ниската концентрация на ОН групите в сравнение с Al_2O_3 . Ивицата при 2186 cm^{-1} (Al^{3+} -CO) също е с намален интензитет. Това се дължи на

блокиране на Al^{3+} в резултат на отлагането на активните фази. Ниско честотните компоненти на ивицата при 2186 cm^{-1} (наблюдавани при двете проби при около 2180 cm^{-1} и при 2175 cm^{-1} за Mn/Al_2O_3) се приписват на CO свързан с Mn^{n+} и Ce^{n+} Люисови центрове [3].

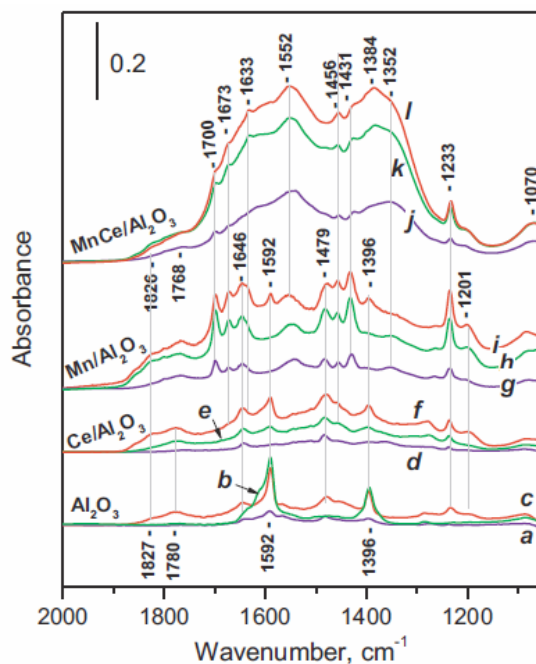
Спектърът на адсорбиран CO при $MnCe/Al_2O_3$ е различен (Фиг. 9, спектър d). Широката ивица, центрирана при около 2170 cm^{-1} , показва взаимодействие на CO с Mn и/или Ce катиони, от които поне един е силно диспергиран на повърхността на носителя. Разлагането на спектъра предполага наличие на две ивици при 2180 cm^{-1} и 2170 cm^{-1} (виж инсета на Фиг. 9). Тези ивици се дължат на взаимодействието на CO с Mn^{n+} и Ce^{n+} центрове.

С цел получаване на допълнителна информация относно природата на различните карбонили е изследвана адсорбцията на CO при различни покрития (спектрите на се показани). Основните изводи, които могат да бъдат направени са:

- Ивиците при 2181 cm^{-1} и 2175 cm^{-1} са регистрирани при ниски покрития при Ce/Al_2O_3 . Тези ивици са приписани на Ce^{n+} -CO комплекси.
- Регистрирано е рамо при 2176 cm^{-1} при Mn/Al_2O_3 (Mn^{n+} -CO)
- Наблюдавана е интензивна ивица при 2168 cm^{-1} при $MnCe/Al_2O_3$, която се отмества до 2184 cm^{-1} при ниски покрития. Токова отместване при понижаване на покритието се наблюдава при оксидни системи и се дължи на близкото разположение на адсорбираните молекули една до друга. Този резултат показва, че CO се адсорбира не върху изолирани центрове, а върху отделни 2D или 3D фази. Тази ивица се приписва на Mn^{2+} -CO комплекси [3]. Възможно е подобни комплекси да се наблюдават и при 2187 - 2193 cm^{-1} приписани на Al^{3+} -CO.
- Не е наблюдавано образуване на карбонати при експерименталните условия.

Следващата стъпка при адсорбция на СО беше да се провери реактивността на образците спрямо СО. За целта пробите бяха нагряти в среда от СО при различни температури и охладени до стайна температура. Спектрите са показани на фигура 10. Поради големия брой ивици тяхното приписване е обобщено в таблица 2. Регистрирани се два типа повърхностни съединения, карбонати и водороденкарбонати.

Анализът на фигура 10 показва, че Al_2O_3 има най-слаба реактивност към СО. При 473 К се образува малко количество карбонати (1592 и 1396 cm^{-1}), като тяхното количество нараства с повишване на температурата (Фиг. 10, спектри а и б). При 673 К се образуват мостови карбонати (1826 - 1768 и 1201 cm^{-1}) и водороденкарбонати (1646 , 1479 и 1233 cm^{-1}) (Фиг. 10, спектър с). По внимателно разглеждане на спектрите показва наличие на втори вид водороденкарбонати (1673 , 1456 и 1233 cm^{-1}) в ниска концентрация. Следва да се отбележи, че ивицата при 1233 cm^{-1} е слабо чувствителна към координацията и може да характеризира различни видове водороденкарбонати.



Фиг. 10 ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с СО (1 kPa налягане, за време 10 мин.) при различни температури. Проба: Al_2O_3 (a–c); $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d–f), $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (g–i) and $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (j–l); при 473 К (a, d, g and j), при 573 К (b, e, h and k) и при 673 К (c, f, i and l).

Table 2

Assignment of the carbonate-like surface species observed after interaction of CO with the samples and temperature of their appearance [30,32].

Set of bands (cm ⁻¹)	Al ₂ O ₃	Ce/Al ₂ O ₃	Mn/Al ₂ O ₃	MnCe/Al ₂ O ₃	Assignment
1646–1633; 1479; 1233	+	+	+	+	Hydrogencarbonates I type [30,32]
	at 673 K	at 473 K	at 473 K	at 473 K	
1673; 1456; 1233	+	+	+	+	Hydrogencarbonates II type [30,32]
	at 673 K	at 473 K	at 473 K	at 473 K	
1700; 1431; 1233	–	–	+	+	Hydrogencarbonates III type [30,32]
			at 473 K	at 473 K	
1826–1768; 1201	+ at 673 K	+	+	+	Bridged carbonates [30,32]
		at 573	at 474 K	at 474 K	
1592; 1396	+	+	+		Tricoordinated carbonates I type [30,32]
	at 473 K	at 573 K	at 673 K		
1552; 1384–1352	–	–	+	+	Tricoordinated carbonates II type [30,32]
			at 473 K	at 473 K	

[30-21 в списъка] и [32-22 в списъка]

Взаимодействието на CO с Ce/Al₂O₃ е подобно (Фиг. 10 спектри d-f). В този случай образуването на карбонати, характеризиращи се с ивици при 1592 и 1396 см⁻¹ е слабо затруднено. Това може да е свързано с по-малката повърхност на фазата от Al₂O₃ в сравнение с чистия носител. Интензитетът на останалите ивици е малко по-висок, което може да се обясни със свойството на CeO₂ да доставя реактивен кислород.

Спектрите при Mn/Al₂O₃ са по-сложни (Фиг. 10, спектри g-i). Интензитетът на ивиците на хидрогенкарбонатите (1673 и 1456 см⁻¹) нараства. Наблюдават се и нови ивици при 1700, 1552, 1431 и 1352 см⁻¹. Ивиците при 1700 и 1431 см⁻¹ се приписват на друг вид хидрогенкарбонати, които вероятно са координирани към мангановите йони. Ивиците при 1552 и 1352 см⁻¹ се приписват на трикоординирани карбонати, отново към мангана. Регистриран е и друг вид бидендатен карбонат с ивица при 1768 см⁻¹.

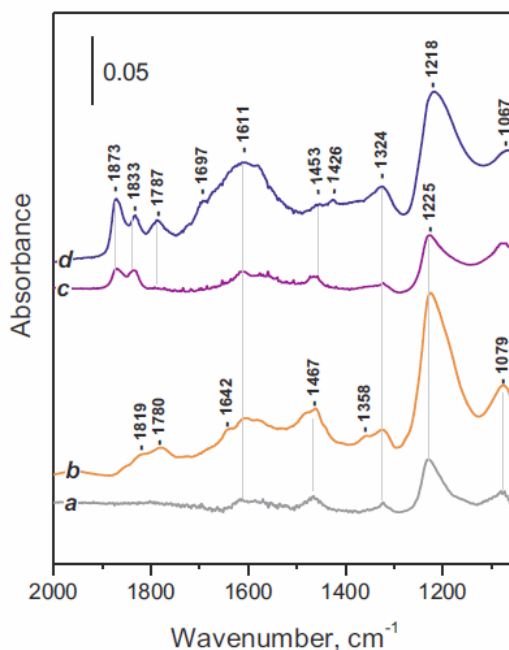
Количеството на карбонатните структури е най-високо при MnCe/Al₂O₃. Ивиците при 1552 и 1384 см⁻¹, дължащи се на тридендатни карбонати доминират в спектрите. Образуването на тези повърхностни карбонати се свързва с наличието на манган.

Азотният монооксид е друга молекула сонда, която се използва широко в допълнение на CO [5]. Електростатичното свързване не е типично за NO в резултат на което той не взаимодейства (или взаимодейства слабо) с типични

електростатични Люисови киселини, като Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} и др. С други метали като Cu^{2+} , Mn^{n+} , Co^{2+} и др., той образува стабилни моно- и динитрозили.

Спектрите на адсорбиран NO върху пробите са представени на фигура 11. Тяхното приписване е отразено в таблица 3.

Най-интензивната ивица при Al_2O_3 се наблюдава при 1225 cm^{-1} (Фиг. 11 спектър а). Тази ивица вече е наблюдавана и заедно с ивицата при 1324 cm^{-1} се приписва на нитро/нитрито структури. Други две ивици при 1467 и 1079 cm^{-1} също са приписани на подобни структури. Установено е, че всички тези ивици изчезват при наличие на O_2 в резултат на окислението им до нитрати [18]. Ниско интензивната ивица при 1611 cm^{-1} се дължи на нитрати [5]. Ниско честотното проявление на тези нитрати не се забелязва поради вероятно припокриване с интензивната ивица при 1225 cm^{-1} .



Фиг. 11. ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с NO (1 kPa равновестно налякане, при 298 K) върху Al_2O_3 (a) $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) and $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d).

Table 3
Assignment of the NO_x surface species observed after interaction of NO with the samples [40].

Set of bands	Al ₂ O ₃	Ce/Al ₂ O ₃	Mn/Al ₂ O ₃	MnCe/Al ₂ O ₃	Assignment
1873, 1833 and 1787 cm ⁻¹	–	–	+	+	Mn ²⁺ -NO
1819 and 1780 cm ⁻¹	+	+			N ₂ O ₃
1225 + 1324 and 2534 cm ⁻¹	+	+	+	+	Nitro-nitrito species
1076 cm ⁻¹	+	+			Nitro-nitrito species
1467 cm ⁻¹	+	+			Nitro-nitrito species
1644 and 1611 cm ⁻¹	+	+			Nitrates
1453 and 1426 cm ⁻¹	–	–	+	+	Nitro

[40-5 в списъка]

Спектрите на NO върху Ce/Al₂O₃ са подобни с тези регистрирани при Al₂O₃, но повечето от ивиците са с по-висок интензитет (Фиг. 11, спектр б). В допълнение се забелязват две ниско интензивни ивици при 1642 cm⁻¹ (нитрати) и 1358 cm⁻¹ (нитрити). Ивиците при 1819 и 1780 cm⁻¹, най-вероятно се дължат на N₂O₃, което може да се обясни с наличието на CeO₂, който окислява частично NO.

Спектрите при Mn/Al₂O₃ също са подобни с тези на чистия носител (Фиг. 11, спектр с). В допълнение са регистрирани три нови ивици при 1873, 1833 и 1787 cm⁻¹. Тези ивици са приписани на нитрозили на Mnⁿ⁺ [23-25]. В литература няма консенсус по отношение на степента на окисление на мангана в нитрозилните комплекси. Ивиците при 1865 и 1833 cm⁻¹, наблюдавани при Mn/Al₂O₃, се дължат на Mn³⁺-NO комплекси [23]. М. Кънчева приписва ивиците при 1905, 1880-1870 и 1865 cm⁻¹ (наблюдавани след адсорбция на NO при Mn/TiO₂) на Mn³⁺-NO, а ивицата при 1798 cm⁻¹ на Mn²⁺-NO комплекси [24]. Според А. Aylor et al. [25], Mn²⁺-NO комплексите в Mn-ZSM-5 се наблюдават при 1894 cm⁻¹, докато тези на Mn³⁺-NO се наблюдават при 1966-1935 cm⁻¹. Вземайки под внимание резултатите след адсорбция на CO, ние приписахме ивиците при 1873, 1833 и 1787 cm⁻¹ на мононитрозили на Mn²⁺.

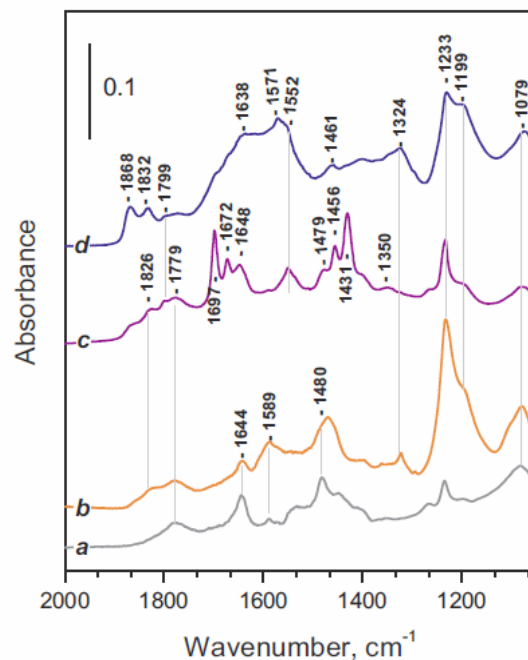
Ивиците, приписани на Mn²⁺-NO комплекси са по-интензивни при MnCe/Al₂O₃, което съответства на по-високата дисперсност на мангана в тази проба и по-ниското му средно окислително състояние. Също така се наблюдава, че концентрация на нитратите с ивица при 1611 cm⁻¹ е най-висока при тази проба.

Следващата стъпка в изследването беше да се определи взаимодействието на пробите с NO при различни температури. И в този случай (както при CO) с повишаване на температурата се наблюдава нарастване на концентрацията на

повърхностните съединения. На фигура 12 са представени спектрите след взаимодействие на NO при 673 K.

Количеството на повърхностните съединения при Al_2O_3 нараства с температурата (спектрите на са показани). След нагряване при 673 K се наблюдават ивици при 1779 cm^{-1} (N_2O_3), 1644 cm^{-1} (нитрати) и 1480 cm^{-1} (нитрити) на основните допълнителни съединения. Подобни резултати бяха получени и за $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Неочаквано в спектрите на $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ след взаимодействие на NO при 673 K се наблюдават ивици, характерни за хидрогенкарбонати (1697 , 1672 , 1648 , 1479 , 1456 и 1421 cm^{-1}). Този резултат предполага присъствие на въглеродни съединения, които на са видими на спектрите преди взаимодействието с NO. Тези съединения не се окисляват при предварителна окислителна обработка на пробите. За да проверим валидността на тези предположения, ние третирахме пробата няколко пъти с NO. След няколко цикъла на обработка с NO тяхната концентрация



Фиг. 12. ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с NO (1 kPa равновестно налякане, при 673 K) върху Al_2O_3 (a) $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) and $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d).

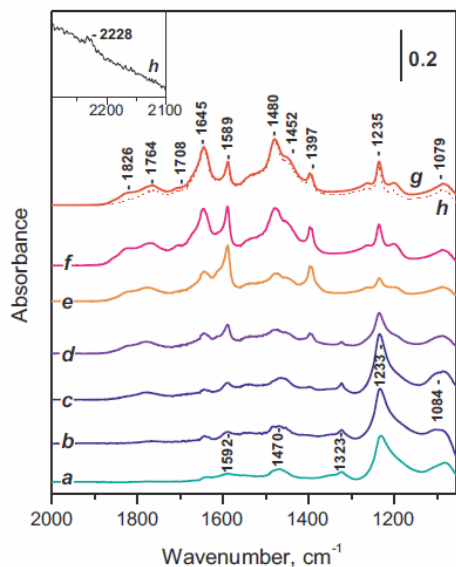
намалява значителни и след четвъртия цикъл на адсорбция и десорбция те изчезват напълно. Допълнителни експерименти с адсорбция на CO, последвана от NO адсорбция показва, че такива въглеродни съединения (или въглерод) не се образуват в резултат на дисоциация на CO.

При MnCe/Al₂O₃ взаимодействието с NO (при 637 K) води основно до допълнително образуване на нитрати с ивици при 1571 и 1233 cm⁻¹. Наблюдавано е и незначително количество хидрогенкарбонати. Тези карбонати биха могли да се свържат с присъствието на Mn, но добавянето на Ce предизвиква значимо понижение на концентрацията им.

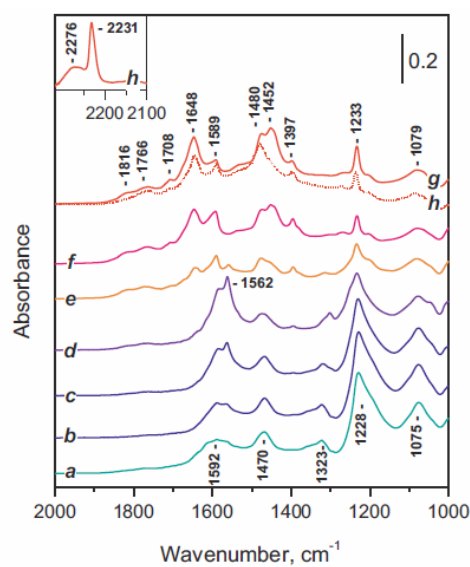
С цел да получим информация за взаимодействието на CO и NO, ние изследвахме тяхната коадсорбция при различни температури. На фигура 13 са показани спектрите на Al₂O₃. При ниска температура (373 K) продуктите практически са същите, както получените при адсорбция на чисто NO. С повишаване на температурат започват да се образуват карбонатни структури (ивици при 1826, 1764, 1708, 1645, 1589, 1480, 1452, 1397, 1235, 1079, cm⁻¹, виж таблица 2). Тези продукти започват да се забелязват при 473 K и 573 K, като при тези температури практически не се наблюдават NO_x съединения. Забелязва се и една ниско интензивна ивица при 2231 cm⁻¹, дължаща се на образуване на Al-NCO (изоцианатни комплекси) [26]. Наблюдавана е и една много ниско интензивна ивица при 2347 cm⁻¹, която се приписва на адсорбиран CO₂.

При Ce/Al₂O₃ отново спектрите са подобни. При ниска температура се наблюдават отново N-O съдържащи съединения, които се заменят с карбонатни при повишаване на температурата (Фиг. 14). Тези процеси започват при по-ниска температура в сравнение с чистия Al₂O₃. Наблюдавани са две ясно изразени ивици при 2276 и 2231 cm⁻¹. Тези две ивици са наблюдавани и при Mn/Al₂O₃. Те се приписват на изоцианати, свързани с алуминия. Отново е наблюдавано малко количество адсорбиран CO₂. С повишаване на реакционната температура, тази ивица нараства и изчезва след евакуация. Същата тенденция се забелязва и при Mn/Al₂O₃ (Фиг. 15). Тук отново при ниска температура се наблюдават съединения на азота с кислорода, които се заменят с карбонатни такива, като тяхното образуване започва много по-рано в сравнение с Al₂O₃ и Ce/Al₂O₃ образци. Отново се

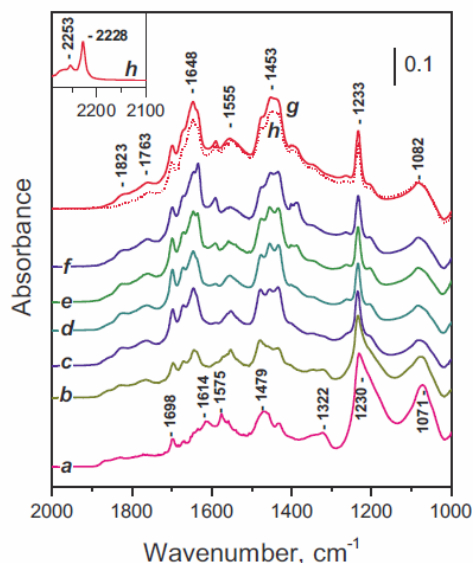
образуват и изоцианати с ивици при 2276 cm^{-1} и 2231 cm^{-1} . В допълнение е наблюдавана и ивица при 2253 cm^{-1} , която е приписана на изоцианата с участие на мангана. Наблюдавана е и ивицата на CO_2 (2345 cm^{-1}) с интензитет, сравним с този при $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



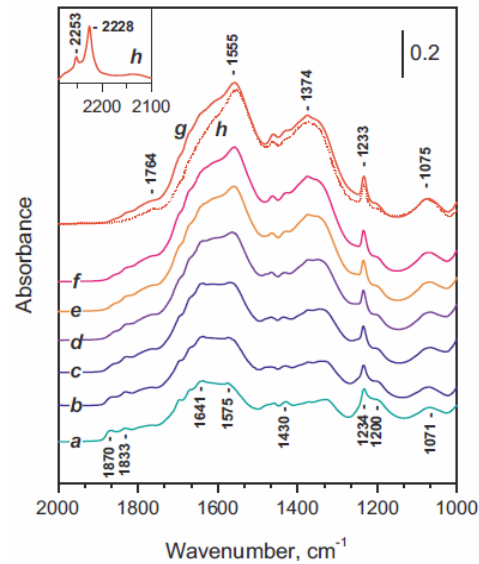
Фиг. 13. ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с NO и CO (1 kPa начално налягане на всеки газ.) върху Al_2O_3 . При 373K (a), 423K (b), 473K (c), 523K (d), 573K (e), 623K (f) и 673 K (g) и след евакуация (h).



Фиг. 14. ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с NO и CO (1 kPa начално налягане на всеки газ.) върху $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При 373K (a), 423K (b), 473K (c), 523K (d), 573K (e), 623K (f) и 673 K (g) и след евакуация (h).

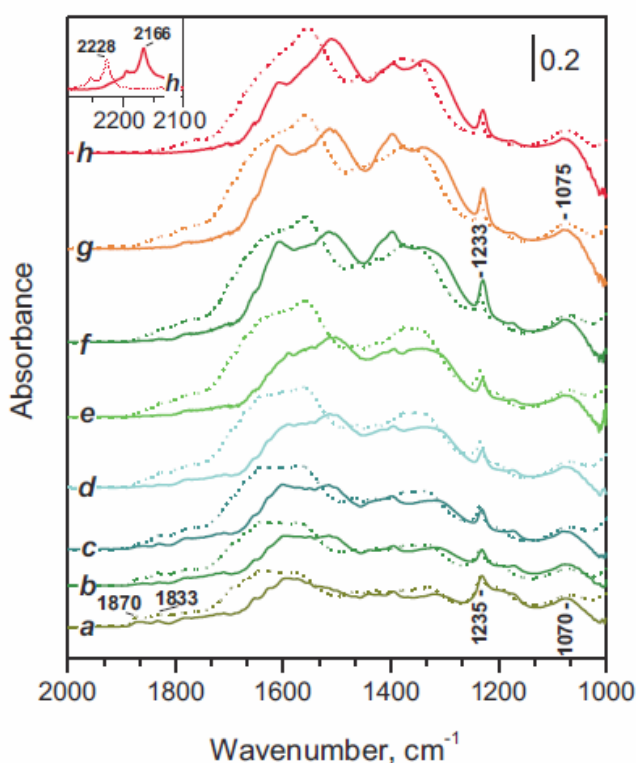


Фиг. 15. ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с NO и CO (1 kPa начално налягане на всеки газ.) върху $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При 373K (a), 423K (b), 473K (c), 523K (d), 573K (e), 623K (f) и 673 K (g) и след евакуация (h).



Фиг. 16. ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с NO и CO (1 kPa начално налягане на всеки газ.) върху $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При 373K (a), 423K (b), 473K (c), 523K (d), 573K (e), 623K (f) и 673 K (g) и след евакуация (h).

Спектрите регистрирани след взаимодействието на CO и NO върху MnCe/Al₂O₃ са показани на фигура 16. Сравнението с фигура 10 показва, че формирането на карбонатни структури започва дори при по-ниска температура. Поради сложността на спектрите (значително припокриване на ивици) не е лесно да се разграничат съединенията на азота с кислорода от карбонатните съединения. Интензитетът на споменатата вече ивица на изоцианатите на мангана (при 2253 см⁻¹) е повишен. Интензитетът на ивицата на CO₂ също е повишен.



Фиг. 17. ИЧ спектри на повърхностни съединения след взаимодействие на пробите с NO и ¹³CO (1 kPa начално налягане на всеки газ.) върху MnCe/Al₂O₃. При 373K (a), 423K (b), 473K (c), 523K (d), 573K (e), 623K (f) и 673 K (g) и след евакуация (h). Съответните спектри, регистрирани след използване на ¹²CO са означени с пунктирани линии.

С цел да разграничим N-O съединенията от карбонатните съединения ние повторихме тези експерименти, като използвахме смес от ¹³CO + NO. Спектрите са показани на фигура 17. За сравнение аналогичните спектри с ¹²CO са отбелязани с пунктирана линия.

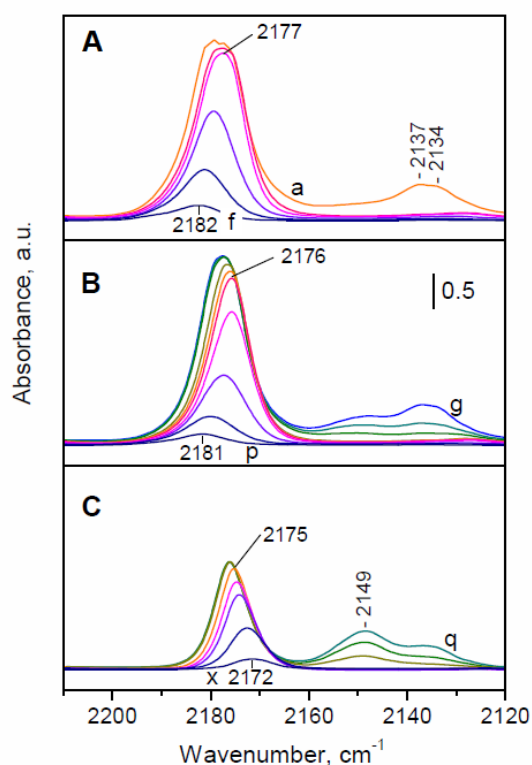
Ивиците при 2253 и 2228 cm^{-1} (регистрирани след адсорбция на $^{12}\text{CO} + \text{NO}$) са наблюдавани при 2194 и 2166 cm^{-1} , при използване на ^{13}CO . Изотопният фактор в този случай е 0.9735-0.9738. Въпреки, че изотопният фактор на широката ивица при 2176 cm^{-1} не може да се определи точно, той е подобен. Наблюдаваните фактори са по-ниски при ^{12}CO - ^{13}CO (0.97777) и ^{12}CN - ^{13}CN (0.97907) спрямо теоретичните фактори. Приемайки, че изоцианатите са псевдо-диатомни молекули това би довело да още по-нисък фактор на изотопно отместване (0.8516). Тъй като псевдо-диатомния модел е граничен, може да подчертаем, че разгледаните съединения са наистина изоцианати.

Установено е, че деформационните трептения на хидрогенкарбонатните ОН групи при около 1235 cm^{-1} се повлияват слабо от изотопното заместване [27]. Наблюдаваното от нас отместване е само 5-6 cm^{-1} . Подобни ефекти са забелязвани и преди в литературата [27]. Този ефект е в сила и за наблюдаваните трептения при около 1070 cm^{-1} . Всички останали ивици се отместват с фактор, близък до 0.97777 (за ^{12}CO - ^{13}CO). Това е валидно за всички температури, като дори при 373 К, карбонатните съединения доминират в спектъра на $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В работа [4*] е разгледано взаимодействието на метал-органичната структура СРО-27-Ni с H_2 и D_2 като в допълнение е изследвана и адсорбцията на CO , която ще бъде разгледана тук.

Когато CO се координира към изолирани Ni^{2+} йони в зеолити, се наблюдават ивици в интервала 2220-2000 cm^{-1} и се приема, че образуването на обратни π -връзки е пренебрежимо [28,29]. С Ni^{2+} йони с по-ниска електрофилност CO образува слаби връзки и неговата честота на трептене се забелязва съответно при по-ниски честоти. За сравнение карбонилите на Ni^{2+} йони върху SiO_2 се наблюдават в интервала 2195-2185 cm^{-1} и се характеризират с ниска стабилност.

ИЧ спектрите на адсорбин CO от СРО-27-Ni са показани на фигура. 18А. При ниски покрития се наблюдава ивица при 2182 cm^{-1} , която се отмества до 2177 cm^{-1} при високи покрития с CO . Относително високата стабилност и ниската честота на трептене показват стабилизиране на карбонилите с участие на обратни π -връзки [30].



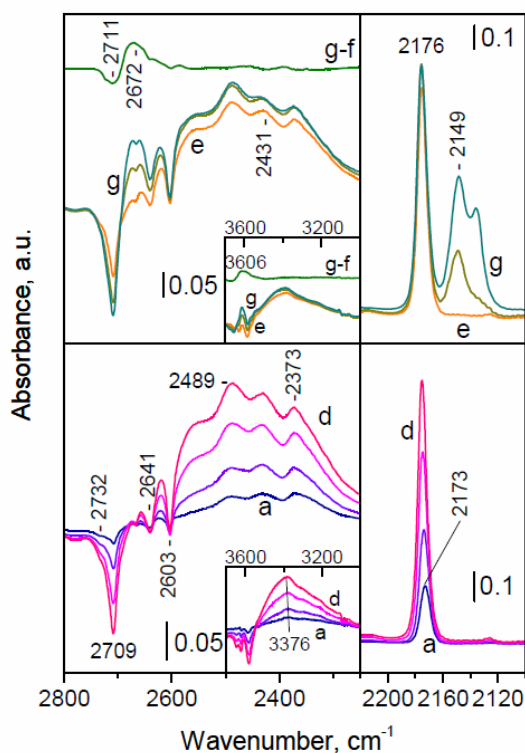
Фиг. 18. ИЧ спектри на адсорбиран CO при 100 K върху CPO-27-Ni. Плот А, проба активирана при 393 K; Плот В, проба CPO-27-Ni_D1 (с малко количество D₂O в нея,) и плот С, проба CPO-27-Ni_D2 (с голямо количество D₂O в нея). Машаба на всеки плот е еднакъв. Плот А: Първоначално равновестно налягане на CO от 1 mbar, последвано от евакуация при 100 K (a-c) и при повишение на температурата (d-f). Плот В: Първоначално равновестно налягане на CO от 1 mbar, последвано от евакуация при 100 K (g-k) и при повишение на температурата (l-p). Плот С: Първоначално равновестно налягане на CO от 1 mbar, последвано от евакуация при 100 K (q-v) и при повишение на температурата (w-x).

В присъствие на по-голямо количество адсорбиран CO ивицата се отмества към по-високите честоти. Заедно с това се наблюдават и ивиците на физически адсорбиран CO при 2137 и 2134 cm⁻¹. Двупосочното отместване при различна степен на покритие е неочаквано. Отместването при високи покрития се наблюдава в присъствие на физически адсорбиран CO и би могло да се свърже с взаимодействието между координираните и слабо адсорбираните молекули CO. Отместването към по-високи честоти с понижаване на покритието се забелязва често при оксидни системи и се свързва със статично взаимодействие между адсорбираните молекули [3].

Подобно поведение в спектрите бе наблюдавано и при CPO-27-Ni_D1, където количеството на адсорбираната D₂O е малко (Фиг. 18В). В този случай честотите на трептене на CO са отместени малко към по-ниските честоти. В

допълнение се забелязва появата на нова ивица при 2145 cm^{-1} . Тази ивица се появява след запълване на всички Ni^{2+} йони и се приписва на CO образуващ Н-връзки с OH/OD групите на адсорбираните водни молекули. Относително ниската честота на трептене на CO свидетелства за слабо взаимодействие. Съответните промени в OH/OD областта са комплексни и трудни за проследяване поради ниската си интензивност.

Учидващо след адсорбция на CO от CPO-27-Ni_D2 (с по-голямо количество адсорбирана D_2O) се забелязва интензивна ивица на Ni^{2+} -CO комплекси (Фиг. 18С). С нарастване на покритието тази ивица непрекъснато се отмества към по-високите честоти за разлика от предишните две проби. След насищане на тази ивица се наблюдава появата на OH-CO ивица при 2149 cm^{-1} .



Фиг. 19. ИЧ спектри (на разликата), регистрирани след добавянен на малки дози CO при 100 K върху CPO-27-Ni съдържаща D_2O (проба CPO-27-Ni_D3). Спектри a-g съответстват на повишаване на покритието. Разликата между спектър g и f също е показана (g-f). Горните панели съответстват на високи покрития, докато долните съответстват на средни и ниски покрития с CO.

Анализът на спектрите в OD областта показва един интересен феномен. Забелязват се отрицателни ивици (при спектри на разликата), дължащи се на симетричните и асиметрични OD трептения на адсорбираната D₂O (2709 и 2602 см⁻¹), което предполага изместване на водата от CO. За да потвърдим този резултат изследвахме друга проба със същото общо съдържание на вода (CPO-27-Ni_D3). Това ни позволи да наблюдаваме едновременно промените в OH и OD областта (Фиг. 19). Адсорбцията на CO беше направена на дози. Дори при първата доза CO се забелязва ивицата на Ni²⁺-CO комплекси при 2172 см⁻¹ (спектърът не е показан). С добавяне на нови дози тази ивица нараства и се отмества малко към по-високите честоти. Едновременно с това се наблюдават отрицателни ивици (при спектри на разлика) на OD при 2709, 2641 и 2603 см⁻¹. Внимателният анализ показва и други отрицателни ивици при 2732 и 2667 см⁻¹. Същевременно се наблюдава и образуване на широка ивица при по-ниски честоти с максимуми при 2489, 2431 и 2373 см⁻¹.

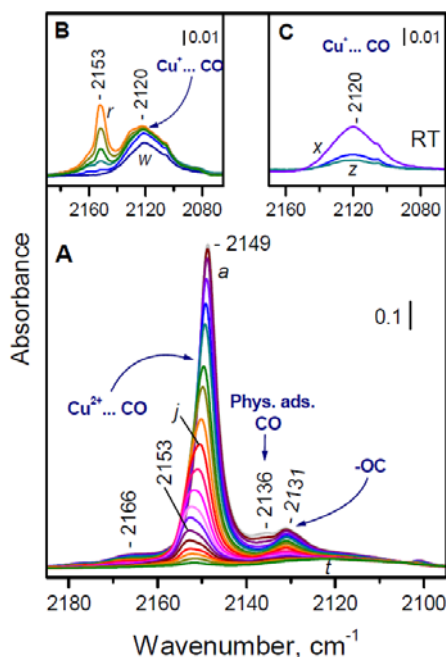
Подобни промени се наблюдаваха и в OH областта (виж инсета на фиг. 19). Трите отрицателни ивици се намират при 3638, 3624 и 3582 см⁻¹. Забелязани са и допълнителни отрицателни (ниско интензивни) ивици при 3700 и 3654 см⁻¹. Същевременно се наблюдава образуване на същата широка ивица с максимуми при 3376, 3293 и 3217 см⁻¹, като те не са така отчетливо изразени в сравнение с OD областта. Това се приписва на Ферми резонанс, който засяга по различен начин OH и OD групите.

Тези резултати показват, че CO измества водни молекули от Ni²⁺ центрове и образува карбонили. До този момент такова поведение на Ni²⁺ не е отразено в литературата.

В работа [5] е разгледана същата метал-органична структура, при която Ni²⁺ центрове са заменени с Cu²⁺ центрове (CPO-27-Cu).

На фигура 20. са показани ИЧ спектри на адсорбиран CO при 100 К. При равновестно налягане от 100 Pa се наблюдава една интензивна ивица при 2149 см⁻¹ и още три по-ниско интензивни ивици при 2166, 2136 и 2131 см⁻¹. Евакуацията при 100 К води до бързо понижаване на интензитета на ивицата при 2136 см⁻¹ и постепенно понижаване на интензитета на останалите ивици. Едновременно с това ивицата при 2149 см⁻¹ се отмества към по-високи честоти, при което се оформя

поне един високочестотен компонент при 2153 cm^{-1} . Интензитетите на ивиците при 2166 , 2153 - 49 и 2131 cm^{-1} се променят в синхрон. Всички ивици изчезват при продължителна евакуация при 100 K . При ниски покрития се наблюдава една ниско

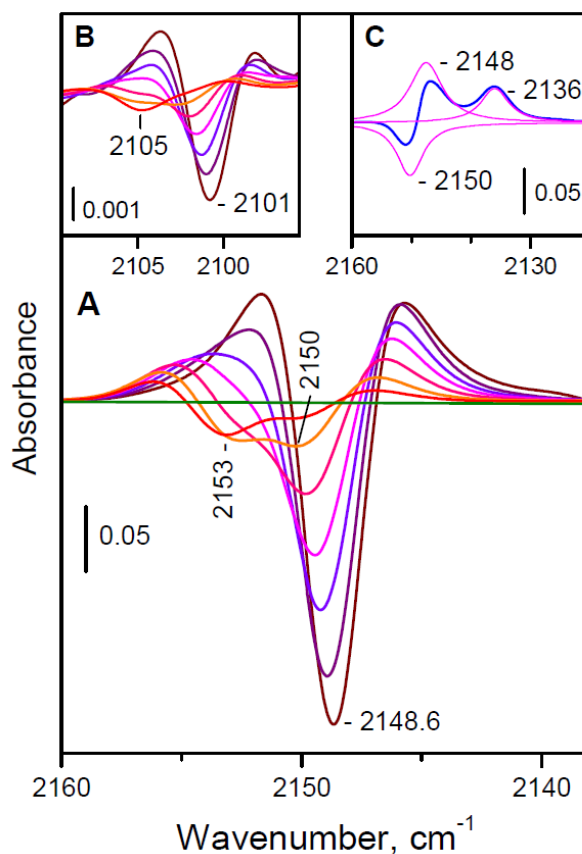


Фиг. 20. Плот А и В: ЧИ спектри на адсорбиран СО при 100 K върху проба СРО-27-Сu. При 100 Pa равновестно налягане на СО (а), последвано от поетапна евакуация при 100 K спектри (b-w). Плот С: ЧИ спектри на адсорбиран СО при стайна температура върху активирана СРО-27-Сu проба. 130 Pa равновестно налягане на СО (x) след продължителна евакуация (y, z).

интензивна ивица при 2120 cm^{-1} , която се наблюдава дори след евакуация при стайна температура (виж инсетите на Фиг. 20). Ивицата при 2136 cm^{-1} бе приписана на физически адсорбиран СО в съответствие с нейната ниска стабилност. Ниско интензивната ивица при 2120 cm^{-1} се дължи на Cu^+ -СО комплекси [9,1*,31]. Добре известно е, че монокарбонилите на Cu^+ са стабилни при стайна температура. Моларният адсорбционен коефициент за Cu^+ -СО комплекси е много голям [32]. По груби изчисления концентрацията на тези йони е около 1% от общото съдържание на медта. Относително постоянният интензитет на ивицата предполага, че Cu^+ йоните се формират на специфични повърхности (външните стени на структурата).

Най-интензивните ивици при 2153 - 2149 cm^{-1} се приписват на Cu^{2+} -СО комплекси. Това приписване е в съответствие с високата плътност на Cu^{2+} в структурата на СРО-27. С цел да получим по детайлна информация за поведението

на ивицата при различни покрития ние анализирахме втората и производна (Фиг. 21).



Фиг. 21. Плот А и В: Втори производни на ИЧ спектрите на CO, адсорбиран при 100 К върху активиран СРО-27-Cu образец (спектрите с регистрирани при различни покрития). Плот В показва региона на $^{13}\text{C}-\text{O}$ (^{13}CO се среща в природата). Десният инсет показва разликата между два спектъра при високи покрития.

Ясно се вижда, че при ниски покрития карбонилната ивица при 2153 cm^{-1} доминира в спектъра. С повишаване на покритието тя преминава в ивица при 2150 cm^{-1} . Този процес не е свързан с промяната на ивиците при 2131 и 2166 cm^{-1} . С по-нататъчно повишение на покритието, ивицата постепенно се отмества към по-ниските честоти. За да получим по пълна информация за това отместване, ние анализирахме разликата между два спектъра при високи покрития (виж десния инсет на Фиг. 21). Разлагането на разликата в спектрите показва образуване на ивица при 2148 cm^{-1} (положителна ивица) и отрицателна ивица при 2150 cm^{-1} .

Този резултат наподобява спектри, при които се наблюдава поетапна конверсия на моно- до ди- и три-карбонилни структури [33]. Добре известно е, че Cu^{2+} йоните в метал-органичната структура са 5-координирани (остава само една координационна ваканция), което изключва образуването на поликарбонили.

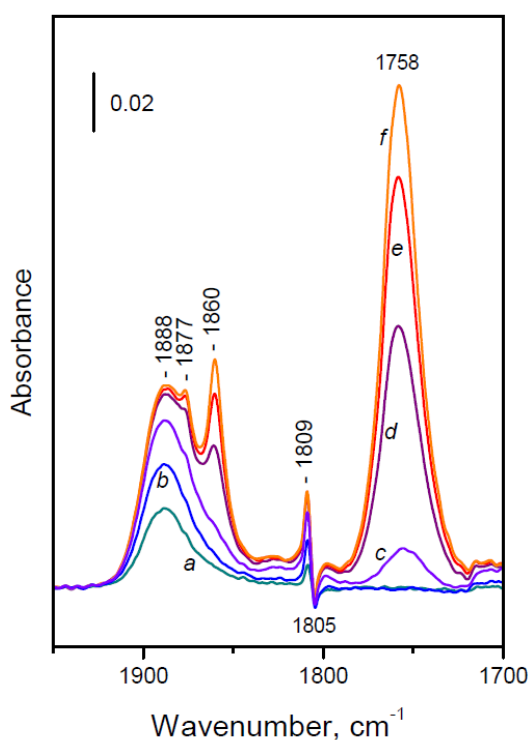
Поради тези причини ние приписахме ивицата при 2153 cm^{-1} (ниски покрития) на изолирани Cu^{2+} -СО карбонили (без участие на съседни Cu^{2+} йони от структурата). Тази относително ниска честота на трептене на СО предполага много слабо взаимодействие със Cu^{2+} йоните. За сравнение при $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1), тази честота е при $2178\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$ [9,1*,34,35]. Когато единият от двата съседни адсорбционни центъра също е зает с СО, ивицата на двата карбонила се наблюдава при 2150 cm^{-1} . При пълно покритие на Cu^{2+} центрове, честотта на трептене на СО се отмества при 2148 cm^{-1} .

Приписването на ивиците при 2166 и 2131 cm^{-1} не е очевидно. Фактът, че те се изменят почти едновременно с покритието, показва че те могат да характеризират симетричните и асиметричните трептения на дикарбонилни структури. За да докажем или отхвърлим тази хипотеза, ние изследвахме адсорбцията на изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O} + ^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (1:1), като при това не бе наблюдавано образуване на смесенолигандни комплекси, т.е. не се образуват дикарбонили (спектрите не са показани).

Позицията на ивицата при 2131 cm^{-1} предполага, че тя може да се дължи на Cu^+ -СО комплекси. Това предположение не е в съответствие с нейната ниска стабилност. Друга възможност е тази ивица да се дължи на О-свързан СО. При такова свързване се образуват по-нестабилни карбонили и тяхната честота е понижена [32]. За да докажем това предположение, ние изследвахме температурната зависимост на интензитета на тази ивица. Добре известно е, че частта на О-свързаните молекули СО се повишава с температурата [36]. Тази хипотеза беше потвърден след проведените експеримент (спектрите не са показани). Поради факта, че положителния заряд на СО молекула е локализиран при О-атом [32], може да се предположи, че молекулата на СО се свързва с други адсорбционни центрове (базични О-атоми). Най-вероятно тези центрове са от органичния скелет на метал-органичната структура. Ивицата при 2166 cm^{-1} би могла

да се дължи на комбинационни трептения или на Cu^{2+} -CO карбонили, образувани на външни повърхности или дефекти.

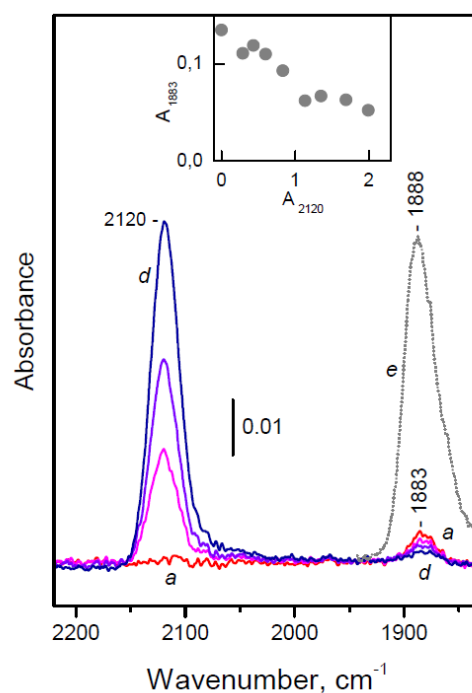
Изследвана е и адсорбцията на NO. Спектрите на адсорбиран NO са показани на фиг. 22. Веднага след добавяне на NO в системата се забелязва появата на ивица при 1888 cm^{-1} (Фиг. 22, спектър а). Едновременно с това ивицата при 1805 cm^{-1} в основния спектър на пробата се отмества при 1809 cm^{-1} . С времето ивицата при 1888 cm^{-1} нараства и се насища (Фиг. 22, спектри b-e). Тази ивица се приписва на Cu^{2+} -NO комплекси [40]. При високи покрития се забелязват три допълнителни ивици при 1877 , 1860 и 1758 cm^{-1} . Добре известно е, че при ниски температури NO има свойството да димеризира. Поради това ние приписваме ивиците при 1877 и 1860 cm^{-1} на симетричните N-O трептения на два вида *cis*-(NO)₂ димери [5]. Съответните асиметрични трептения се наблюдават при 1758 cm^{-1} . Относителните интензитети на ивиците и тяхната полуширина съвпадат с предишни наблюдения [37].



Фиг. 22. ИЧ спектри на адсорбиран NO при 100 К върху CPO-27-Cu. Спектър (а) при начално равновестно налягане на NO 50 Pa и промяна в спектрите с времето (b) – (f).

Това не е специфична адсорбция в порите на метал-органичните структури и не е свързана с образуване на комплекси с определени центрове в структурата им.

При равновестно налягане от 30 Pa интензитета на тези ивици е силно понижен, като той намалява допълнително при следваща евакуация (спектрите на се показани). Ивицата, която остава най-стабилна при евакуация се наблюдава при 1885 cm^{-1} . Тя се наблюдава и при стайна температура, но със силно понижен интензитет.



Фиг. 23. ИЧ спектри на CO и NO върху Cu-CPO-27 при 270 K. Спектър (a) при равновестно налягане на NO 500 Pa и развитие на спектрите след добавяне на дози CO (b-d). След адсорбция на NO при 100 K върху активирана проба при покрития, близки до насищане (e) (идентичен със спектър (c) от Фиг. 22). Инсета показва промените в интегралните интензитети на карбонилните и нитрозилните ивици при 270 K.

С цел да разберем по-добре природата на различните адсорбционни центрове, ние изследвахме коадсорбцията на CO и NO. Първата група от експерименти беше проведена при 270 K, температура която е достатъчно ниска за установяване центрове, които свързват най-здраво CO и NO, но в същото време достатъчно висока, за да предотврати образуване на слабо свързани комплекси (като димери) (Фиг. 23).

След адсорбция на СО върху проба с предвалително адсорбиран NO се наблюдава образуване на Cu^+ -СО комплекси, водещо до намаляване на интензитета на ивицата при 1883 cm^{-1} и нарастване на интензитета на ивицата при 2120 cm^{-1} . Изчисленията показват, че моларния адсорбционен коефициент на Cu^+ монокарбонили е около 20 пъти по-голям в сравнение с коефициента на съответните мононитрозили. Въз основа на тези данни и от максималния интензитет на Cu^+ -СО ивицата, може да се заключи, че при 270 К всички дефектни позиции с участие на Cu са запълнени. (Фиг. 23, спектър а).

Сравнявайки интензитета на ивицата при 1883 cm^{-1} , регистриран при 270 К с интензитета на ивицата (1888 cm^{-1}) при 100 К (Фиг. 23, спектър е) е видно, че количеството на медните йони в дефектни позиции е много малко в сравнение с общото количество медни йони. Това съвпада с вече направеното заключение на основата на адсорбиран СО. В заключение може да се каже, че частта от ивицата при 1888 cm^{-1} (отговаряща на слабо адсорбиран NO) е свързана с Cu^{2+} -NO комплекси.

Честотата на ивицата при 1883 cm^{-1} предполага, че тези монокарбонили също са на Cu^{2+} . Това би могло да се обясни с окисление на Cu^+ от NO до Cu^{2+} . В литературата е наблюдавано подобно преминаване от Cu^+ към Cu^{2+} в $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ [34]. От друга страна относително високата стабилност на комплексите при 1883 cm^{-1} ($\Delta H = 34.9\text{ kJ/mol}$, изчисленията са направени след адсорбция на NO при различни температури в настоящата работа.), предполага че това могат да бъдат и Cu^+ центрове в дефектни позиции.

III. Литература

- [1] E. A. Paukshtis and E. Yurtchenko, Russ. Chem. Rev., (1983), 52, p. 426.
- [2] H. Knözinger and S. Huber, J. Chem. Soc., Faraday Trans., (1998), 94, p. 2047.
- [3] K. Hadjiivanov and G. Vayssilov, Adv. Catal., (2002), 47, p. 307.
- [4] Rivallan, M.; Berlier, G.; Ricchiardi, G.; Zecchina, A.; Nechita, M.-T.; Olsbye, U. Appl. Catal., B, (2008), 84, pp. 204–213.
- [5] K. Hadjiivanov, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 42, (2000), pp. 71–144.

- [6] A. M. Ferrari, P. Ugliengo and E. Garrone, *J. Chem. Phys.*, (1996), 105, pp. 4129–4135.
- [7] C. Otero Areán, M. Rodríguez Delgado, K. Frolich, R. Bulánek, A. Pulido, G. Fiol Bibiloni and P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. C*, (2008), 112, pp. 4658–4666.
- [8] C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug and S. Bordiga, *Chem. Mater.*, (2006), 18, pp. 1337–1346.
- [9] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris and A. Zecchina, *Phys. Chem. Chem., Phys.*, (2007), 9, pp. 2676–2685.
- [10] P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London, (1975).
- [11] T. Mori, A. Itadani, E. Tabuchi, Y. Sogo, R. Kumashiro, M. Nagao, Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, (2008), pp. 1203–1212.
- [12] K. Hadjiivanov, H. Knozinger, *J. Catal.*, 191, (2000), pp. 480–485.
- [13] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 17, (1978), pp. 31–70.
- [14] G. Della Gatta, B. Fubini, G. Ghiotti, C. Morterra, *Journal of Catalysis*, 43, (1976), pp. 90–98.
- [15] K. Gyra-Marek, M. Derewin ski, P. Sarv, J. Datka, *Catalysis Today*, 101, (2005), pp. 131–138.
- [16] B. Bonelli, P. Palmero, F. Lomello, M. Armandi, M. Lombardi, *Journal of Materials Science*, 45, (2010), pp. 6115–6125.
- [17] W. El-Nadjar, M. Bonne, E. Trela, L. Rouleau, A. Mino, S. Hocine, E. Payen, C. Lancelot, C. Lamonier, P. Blanchard, X. Courtois, F. Can, D. Duprez, S. Royer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, (2012), pp. 88–98.
- [18] Tz. Venkov, K. Hadjiivanov, D. Klissurski, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, (2002), pp. 2443–2448.
- [19] T.H. Ballinger, J.T. Yates Jr., *Langmuir*, 7, (1991), pp. 3041–3045.
- [20] A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, *Journal of Molecular Structure*, 19, (1973), pp. 579–589.
- [21] G. Busca, V. Lorenzelli, *Materials Chemistry*, 7, (1982), pp. 89–126.
- [22] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catalysis Today*, 50, (1999), pp. 207–225; J. Baltrusaitis, J. Schuttlefield, E. Zeitler, V.H. Grassian, *Chemical Engineering Journal*, 170, (2011), pp. 471–481.
- [23] F. Kapteijn, L. Singoredjo, M. van Drill, A. Andreini, J. Moulijn, G. Ramis, G. Busca, *Journal of Catalysis*, 150, (1994), pp. 105–116.
- [24] M. Kantcheva, *Journal of Catalysis*, 204, (2001), pp. 479–494.

- [25] A. Aylor, L. Lobree, J. Reimer, A.T. Bell, *Journal of Catalysis*, 170, (1997), 390–401.
- [26] G. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, K. Mizuno, *Chemistry Letters*, 23, (1994), pp. 2109–2112.
- [27] G.N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. St. Petkov, K.I. Hadjiivanov, K.M. Neyman, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, (2011), pp. 23435–23454.
- [28] Hadjiivanov, K.; Knözinger, H.; Mihaylov, M., *J. Phys. Chem. B*, (2002), 106, pp. 2618–2624.
- [29] Aleksandrov, H. A.; Zdravkova, V. R.; Mihaylov, M. Y.; Petkov, P. St.; Vayssilov, G. N.; Hadjiivanov, K. I., *J. Phys. Chem. C*, (2012), 116, pp. 22823–22831.
- [30] Vitillo, J. G.; Regli, L.; Chavan, S.; Ricchiardi, G.; Spoto, G.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Zecchina, A., *J. Am. Chem. Soc.*, (2008), 130, pp. 8386–8396.
- [31] Spoto, G.; Bordiga, S.; Scarano, D.; Zecchina, A., *Catal. Lett.* (1992), 13, pp. 39–44.
- [32] Thibault-Starzyk, F.; Maugé, F. in *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. From Structure to Surface Reactivity* (Che M.; Vedinne, J. C., Eds.), Wiley, VCH, Weinheim, (2012), Vol. 1, pp. 3–48.
- [33] Hadjiivanov, K.; Knözinger, H.; Ivanova, E.; Dimitrov, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2001), 3, pp. 2531–2536.
- [34] Szanyi, J.; Daturi, M.; Clet, G.; Baer, D. R.; Peden, C. H. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2012), 14, pp. 4383–4390.
- [35] Fang, Z.; Dürholt, J.P.; Kauer, M.; Zhang, Z.; Lochenie, C.; Jee, B.; Albada, B.; Metzler-Nolte, N.; Poppl, A.; Weber, B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, (2014), 136, pp. 9627–9636.
- [36] Ferrari, A. M.; Ugliengo, P.; Garrone, E. *Ab Initio Study of the Adducts of Carbon Monoxide with Alkaline Cations. J. Chem. Phys.* (1996), 105, pp. 4129–4139.
- [37] Penkova, A.; Hadjiivanov, K.; Mihaylov, M.; Daturi, M.; Saussey, J.; Lavalley, J.-C., *Langmuir* (2004), 20, pp. 5425–5431.