

01

Влияние локального окружения на электроноакцепторную способность катиона: индуцированная льюисовская кислотность

© К.В. Воронина, А.В. Рудакова, И.В. Крауклис, Я.В. Шергин, А.А. Цыганенко

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: atsyg@yandex.ru, a.tsyganenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 19.02.2022 г.

В окончательной редакции 19.02.2022 г.

Принята к публикации 11.03.2022 г.

Методом низкотемпературной ИК спектроскопии адсорбированного СО изучено влияние адсорбции кислотных газов CO_2 , SO_2 и SO_3 на электроноакцепторную способность катионов на поверхности оксида кальция. Показано, что образование в поверхностном слое карбонатных, сульфитных и сульфатных анионов приводит к появлению льюисовских кислотных центров, сила которых, оцениваемая по сдвигу частоты колебания связанных с ними молекул СО, возрастает в соответствующем порядке, приближаясь к таковой для кальцийсодержащих цеолитов. Результаты расчета кластерных моделей методом DFT подтверждают наблюдаемые тенденции в изменении частоты колебания и коэффициента поглощения молекул СО, связанных как через атом углерода, так и через кислород, а также демонстрируют зависимость способности катиона к изомерии связывания СО от его локального окружения.

Ключевые слова: поверхность, адсорбция, кислотность, ИК спектроскопия, квантово-химический расчет, электроноакцепторная способность.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52416.16-22

Введение

Модифицированные кислотами твердотельные катализаторы широко используются в промышленных каталитических процессах благодаря своей высокой активности и селективности [1–3]. Для создания новых эффективно работающих каталитических систем крайне важно понимать механизм промотирующего действия кислотных модификаторов. Ранее было показано, что адсорбция легколетучих кислот может приводить к появлению брэнстедовской кислотности даже исходно основного оксида магния [4]. Из того, что этот эффект наблюдается при добавлении апротонных кислот, таких как SO_2 или NO_2 , был сделан вывод, что это результат повышения протонодонорной способности поверхностных ОН-групп, вызванного присоединением молекулы кислоты к атому кислорода гидроксила [5,6]. Такой индуцированной кислотностью авторы объясняют промотирующее действие этих газов в реакциях, катализируемых брэнстедовскими кислотными центрами. Было продемонстрировано также возрастание электронодонорной способности кислорода ОН-группы при ее взаимодействии с молекулами оснований [7], означающее взаимное усиление адсорбции кислотных и основных молекул при их совместном взаимодействии с гидроксильной поверхностью оксидов.

Электроноакцепторная способность катионов поверхности, т.е. их кислотность по Льюису, также не есть величина постоянная и зависит от их окружения, в том числе от присутствия адсорбированных молекул. Наличие льюисовских кислотных центров разной силы

на поверхности оксидов алюминия [8] или титана [9], проявляющееся в ИК спектрах координационно связанных молекул-тестов СО или аммиака объясняют различной координацией поверхностных катионов. Зависимость положения полос адсорбированного СО от степени заполнения поверхности свидетельствует об отталкивательном латеральном взаимодействии между адсорбированными молекулами [10], механизм которого включает релаксацию поверхности, индуцированную адсорбцией [11].

Обменные катионы цеолитов, судя по спектрам адсорбированного СО, отличаются необычайно высокой электроноакцепторной способностью. Так, при адсорбции на катионах натрия (казалось бы, воплощения основности) частота валентного колебания С–О для цеолита Na-ZSM-5 [12] достигает 2178 cm^{-1} — выше, чем при взаимодействии с кислотными гидроксильными группами цеолита HY (2173 cm^{-1} [13]) или H-ZSM-5 (2175 cm^{-1} [14]). В спектре цеолита Li-ZSM-5 2195 cm^{-1} [15] CaY [16,17] частота СО достигает $2197\text{--}2201 \text{ cm}^{-1}$ — выше, чем при адсорбции на льюисовских центрах средней силы поверхности оксидов титана, цинка или алюминия.

Другой особенностью катионных центров цеолитов является их способность к изомерии связывания адсорбированного СО: при адсорбции на катионных центрах цеолитов Y и ZSM-5 молекула может связываться как через атом углерода, так и через кислород [12,16]. Первому случаю соответствует повышение частоты колебания молекулы, второму — понижение на примерно такую же величину. Обе формы находятся в

термодинамическом равновесии между собой, причем первая энергетически более выгодна и всегда преобладает. Кислородно-связанное состояние заселяется за счет термического возбуждения, следуя закону Больцмана. Исследуя зависимость логарифма отношения интенсивностей двух полос от обратной температуры, хорошо аппроксимируемую линейной функцией (график Вант-Гоффа), из наклона прямой можно определить энтальпию переворота молекулы. Эта величина зависит от отношения заряда к радиусу катиона и возрастает от ~ 2 для Cs^+ до 11 kJ/mol для Ca^{2+} [12,16].

Изомерия связывания обнаруживается также при адсорбции CO на гидроксильных группах протонных цеолитов [13,14] и даже кремнезема [18]. Однако ни у цеолитов X , ни у оксидов металлов этого свойства обнаружено не было. На базе электростатической модели было предположено, что виной тому — взаимодействие CO с окружающими ионами кислорода, несущими значительный отрицательный заряд, что понижает высоту потенциального барьера между двумя формами адсорбции CO и, в конце концов, приводит к образованию T -образных (*side-on*) комплексов молекул с анионами O^{2-} [19]. Подобная форма адсорбции проявляется в спектрах цеолитов X с катионами Cs^+ и Rb^+ как полоса, несколько смещенная в сторону низких частот по отношению к частоте свободной молекулы, которая не сопровождается высокочастотными аналогами и оказывается наиболее устойчивой по отношению к вакуумированию. Форма контура полосы поглощения таких молекул и сравнительно малое значение изменения энтропии при адсорбции свидетельствует о сохранении вращательной подвижности таких молекул [20].

Подтверждением этих представлений стала работа [21] по адсорбции CO на напыленной пленке NaCl . Как и ожидалось, замена кислородного окружения катиона на однозарядные анионы галогена приводит к появлению в спектре полосы поглощения, поведение которой позволяет считать ее принадлежащей O -связанным молекулам, а низкая интенсивность указывает на незначительное число центров, на которых реализуется такая форма адсорбции.

В связи с этим было интересно выяснить, как модификация поверхности оксидов металлов такими кислотными ионами, как карбонаты, сульфаты и другие, влияет на силу их поверхностных кислотных центров и на их способность к изомерии связывания. Для исследования этого эффекта хорошо подходит CaO , который является основным оксидом, и его поверхность не обладает сколь-нибудь выраженными кислотными свойствами.

ИК спектроскопические исследования поверхности оксида кальция показывают, что гидроксильные группы на поверхности CaO возмущаются при адсорбции таких молекул, как тетрахлорметан, ацетон [22] и озон [23], однако они не способны образовывать водородную связь через протон [24]. После термоактивации оксида кальция при 700°C на его поверхности образуются сильные основные центры Льюиса, которыми являются

координационно-ненасыщенные анионы кислорода. Это подтверждается образованием поверхностных карбонитионов CO_2^{2-} при их взаимодействии с молекулами монооксида углерода [25] и поверхностных озонидов O_3^- при взаимодействии с молекулами озона [23], а спектры адсорбированного фтороформа указывают на исключительно высокую электронодонорную способность таких центров [26]. Адсорбция молекул NH_3 на таких сильных основных центрах поверхности приводит к их диссоциации с образованием OH -групп и ионов NH_2^- [27]. Присутствие таких центров в непосредственной близости от катиона не может не влиять на его силу и способность к изомерии связывания CO .

Таким образом, оксид кальция представляет собой удобную модель для демонстрации проявления индуцированной льюисовской кислотности поверхности при адсорбции кислотных модификаторов и их влияния на изомерию связывания. В настоящей работе проведено ИК спектроскопическое исследование влияния модификации поверхности оксида кальция хемосорбированными молекулами CO_2 , SO_2 и SO_3 на кислотную силу катиона кальция, характеризуемую частотой адсорбированных молекул CO . Полученные данные сравниваются с ранее опубликованными исследованиями спектров CO , адсорбированного на цеолите CaY [12,16].

Представленные экспериментальные данные сравниваются с результатами квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности кластерных моделей оксида, его продуктов взаимодействия с перечисленными молекулами или молекулами воды, а также модели фрагмента цеолита с катионом кальция и со свободным катионом без окружения. Помимо частот, вычисленных как в гармоническом приближении, так и с учетом ангармоничности для молекул, связанных с катионом через углерод или кислород, вычислялась интенсивность валентного колебания $\text{C}-\text{O}$ модельных систем в поисках ее корреляции с частотой колебания.

Методика эксперимента

Для проведения ИК спектроскопических исследований низкотемпературной адсорбции молекул монооксида углерода была использована ИК кювета из нержавеющей стали, устройство которой подробно описано ранее в работе [16]. Давление измерялось с помощью двух емкостных манометров Edwards Barocel 600 с рабочими диапазонами измеряемых давлений 10^{-3} – 10 Torr и 1 – 1000 Torr . Температуру образца в ходе эксперимента контролировали с помощью термпары, находящейся в охлаждаемой части кюветы, наиболее близко к держателю образца.

Образцы оксида кальция с удельной поверхностью около $40 \text{ m}^2/\text{g}$, как и ранее [23,25], готовили нагреванием прессованной таблетки гидроксида кальция непосредственно в ИК кювете при температурах 500 и 700°C

в течение трех часов в вакууме 10^{-4} Торр. Модифицирование поверхности оксида кальция проводили обработкой образца, предварительно термоактивированного при 700°C , в парах модифицирующих агентов при различных температурах с последующим вакуумированием. Обработку в парах SO_2 и CO_2 проводили при пониженных температурах -15 и $+15^\circ\text{C}$ соответственно, а в парах SO_3 и H_2O — при комнатной температуре ($+25^\circ\text{C}$). Образование поверхностных соединений в ходе проведения модификации контролировали с помощью ИК спектров. Образец цеолита CaY был тот же, что в работах [12,16].

ИК спектры адсорбированного монооксида углерода регистрировали при температуре жидкого азота (-196°C). Зависимость ИК спектров от покрытия поверхности контролировали, постепенно удаляя избыток адсорбата откачкой, пока положение максимума полосы, достигнув высокочастотного предела, не переставало изменяться. При малых покрытиях CO для лучшего термодатчика образца с охлажденными стенками ИК кюветы в объем впускали газообразный гелий. Для модификации поверхности CaO использованы газы CO, CO_2 , и SO_2 (чистота 99%) и пары SO_3 (из олеума) и H_2O (из дистиллированной воды). Перед использованием жидкости и легко конденсирующиеся газы были подвергнуты нескольким циклам очистки „замораживание—откачка—размораживание“.

ИК спектры регистрировали с помощью ИК спектрометра Nicolet 710 с фурье-преобразованием с охлаждаемым детектором со спектральным разрешением 4 cm^{-1} и накоплением 128 сканов. Обработка ИК спектров и определение положения максимумов полос поглощения проводили с помощью программы OMNIC.

Методика расчетов

Для квантово-химического расчета был смоделирован небольшой кластер оксида кальция Ca_4O_4 , к которому последовательно добавлялись до четырех молекул CO, присоединяемые к катиону кальция атомом либо углерода, либо кислорода. Модифицирование производилось присоединением трех молекул воды, CO_2 , SO_2 или SO_3 , и после оптимизации геометрии модифицированных кластеров присоединялась молекула CO. В качестве основного расчетного метода использовался гибридный функционал плотности B3LYP/6-311+G(d,p) с учетом дисперсионных взаимодействий в рамках гриммовской поправки GD3. Критерием достижения локального минимума служило отсутствие мнимых частот нормальных колебаний. Ангармоническая частота колебания C—O рассчитывалась отдельно для всех моделей. Для свободной молекулы CO гармоническая и ангармоническая частоты оказались равными: $\nu_{\text{har}}(\text{C—O}) = 2212.95\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{anh}}(\text{C—O}) = 2187.95\text{ cm}^{-1}$ соответственно. Поскольку экспериментальное значение частоты колебания молекулы ^{12}CO в газовой фазе составляет 2143.237 cm^{-1} , все вычисленные в ангармони-

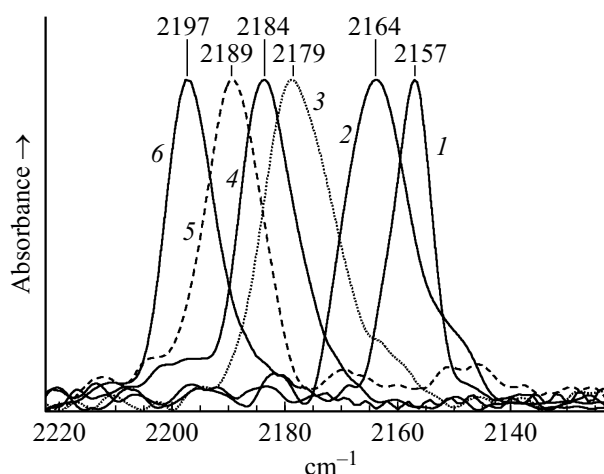


Рис. 1. ИК спектр CO, адсорбированного на образце CaO, термовакуумированном при 700°C и модифицированном адсорбцией H_2O (с последующей откачкой при 20 (1) и 500°C (2)) и адсорбцией CO_2 (3), SO_2 (4) и SO_3 (5). 6 — спектр CO, адсорбированного на цеолите CaY. Спектры записаны при 77 K и нормированы по амплитуде.

ческом приближении значения частоты CO в комплексах с кластерами домножались на масштабированный множитель $2143.24/2187.95 = 0.979564$. Кроме равновесной геометрии, энергий и колебательных частот вычислялась также интенсивность полосы поглощения колебания связи C—O в рассматриваемых комплексах.

Кроме того, была смоделирована адсорбция молекулы CO на двух моделях цеолита CaY: простейшей, учитывающей только локальное окружение катиона Ca^{2+} , и более сложной, отражающей структуру суперячейки цеолита. В последнем случае для расчетов использовался базисный набор 6-31+G(d,p). Для сравнения был рассчитан также комплекс свободного катиона Ca^{2+} с молекулой CO, присоединенной как атомом углерода, так и атомом кислорода.

Энергия адсорбции молекулы CO определялась как разность энергии комплекса и суммы вычисленных отдельно энергий молекулы и кластера. В случае последовательного присоединения нескольких молекул энергия адсорбции n -й молекулы CO оценивалась как разность энергии конечной структуры $\text{Ca}_4\text{O}_4 + n\text{CO}$ и суммы полных энергий кластера $\text{Ca}_4\text{O}_4 + (n-1)\text{CO}$ и молекулы CO.

Все расчеты проводились с помощью лицензионного пакета квантово-химических программ GAUSSIAN 16 [28], установленного на HW-кластере Вычислительного центра СПбГУ [29].

Результаты эксперимента

При низкотемпературной адсорбции молекул CO на поверхности образца CaO, приготовленного при 700°C с его последующей гидратацией при 300°C , при больших

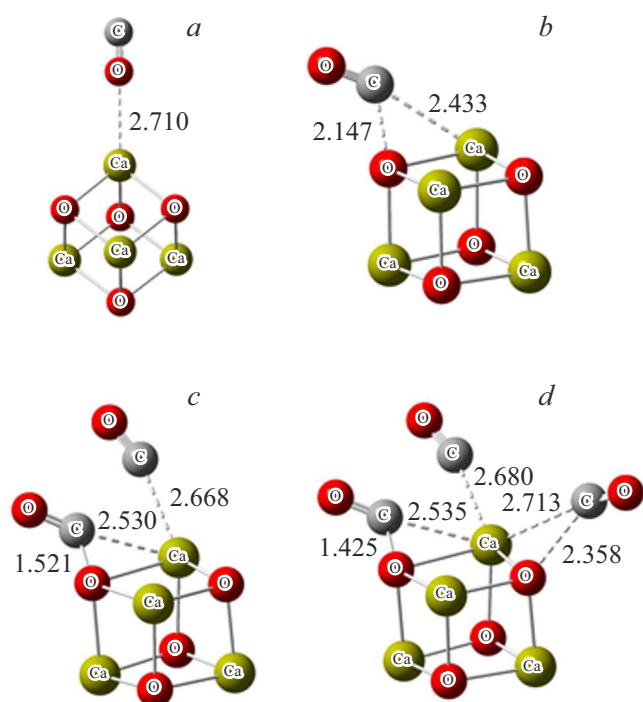


Рис. 2. Взаимодействие кластера Ca_4O_4 с молекулами CO . Пояснения — в тексте.

покрытиях в спектре появляется полоса при 2155 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям CO , адсорбированным на катионах Ca^{2+} , а также полоса при 2140 cm^{-1} , принадлежащая физически адсорбированным молекулам. При уменьшении покрытия CO в спектре остается лишь высокочастотная полоса, причем ее частота сдвигается к 2157 cm^{-1} .

При повышении температуры приготовления образца CaO до 700°C гидроксильные группы почти полностью удаляются, и адсорбция CO на таких образцах, кроме молекул, адсорбированных на катионах кальция, в согласии с ранее полученными данными [25,30] приводит к образованию карбонитов и карбонатов. Следует отметить, что по мере повышения температуры активации CaO с 300 до 500 и 700°C максимум полосы поглощения молекул CO , адсорбированных на самых сильных катионах Ca^{2+} (при малых покрытиях), постепенно сдвигается в высокочастотную область с 2157 до 2163 и 2165 cm^{-1} .

На рис. 1 показаны спектры CO , адсорбированного при низких покрытиях на образце CaO после откочки при 500°C , гидратированного в парах воды и после воздействия CO_2 , SO_2 или SO_3 на CaO , вакуумированном при 700°C , а также на цеолите CaY . Видно, что модификация поверхности кислотными газами приводит к повышению частоты адсорбированного CO по сравнению с таковой для немодифицированной поверхности. Наиболее сильный эффект достигается в случае использования SO_3 , когда полоса адсорбированных молекул по положению приближается к значению, характерному для кальциевого цеолита. Диссоциативная адсорбция воды,

напротив, понижает частоту адсорбированных молекул до минимального значения 2157 cm^{-1} .

Результаты расчетов

Наиболее сильные центры, обнаруживаемые экспериментально по спектрам адсорбированного CO , составляют незначительную часть поверхности оксида кальция и, очевидно, не являются ионами регулярных низкоиндексных граней, а являются координационно ненасыщенными атомами ребер и вершин. В качестве простейшей модели, содержащей трехкоординированные ионы Ca^{2+} и O^{2-} , был рассмотрен кубический электронейтральный кластер Ca_4O_4 , на одном из катионов которого адсорбировалась молекула CO (рис. 2, *a, b*). Адсорбция CO углеродным атомом (рис. 2, *b*) оказывается на 26.5 kJ/mol более выгодной, чем кислородом (рис. 2, *a*), однако, в отличие от последнего случая, молекула не ограничивается притяжением к катиону кальция, а наклоняется к одному из ближайших анионов кислорода настолько, что расстояние от атома углерода до него становится существенно меньше, чем до кальция. Это означает, что значительный вклад в энергию адсорбции вносит боковое (*side-on*) взаимодействие молекулы с анионом кислорода.

Присоединение второй молекулы к тому же катиону (рис. 2, *c*) приводит к еще большему сближению атома углерода первой молекулы до расстояния около 1.42 \AA , что соответствует образованию химической связи. Частота колебания связи C-O молекулы при этом понижается до 1643.7 cm^{-1} — значения, характерного для двойной связи C=O , и появляется новое валентное колебание связи C-O с атомом кислорода поверхности с частотой около 724 cm^{-1} . При этом вновь присоединившаяся молекула не сближается с одним из оставшихся анионов кислорода, а остается вблизи образовавшегося карбонитного аниона. Добавление третьей молекулы к кластеру приводит к реализации одновременно трех вариантов адсорбции, показанных на рис. 2, *b* и 2, *c*. Возможным оказывается присоединение к тому же катиону и четвертой молекулы CO , которая также наклоняется, сближаясь с ранее адсорбированной молекулой. Результаты расчета структур, показанных на рис. 2, приведены в табл. 1.

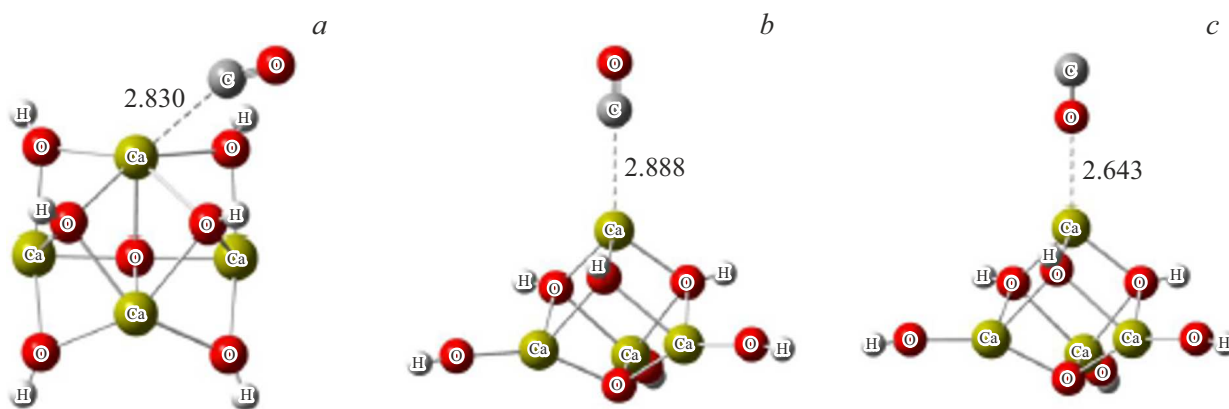
Результаты модифицирования кластера Ca_4O_4 добавлением воды проиллюстрированы рис. 3, *a-c*. Оптимизация геометрии кластера Ca_4O_4 с молекулами воды приводит к диссоциативной адсорбции последних, при этом исходный кубический кластер Ca_4O_4 претерпевал сильные искажения. В структуре на рис. 3, *a* присоединение гидроксильных групп воды увеличивает координационное число двух атомов кальция до 4, а двух других — до 5. Более симметричный кластер Ca_4O_4 с 3-координированным ионом Ca^{2+} (рис. 3, *b*) получается за счет присоединения трех протонов к трем ближайшим к нему ионам кислорода и трех OH -групп к трем дру-

Таблица 1. Вычисленные гармонические ν и масштабированные ангармонические ν_{anh}^* частоты, интенсивности ϵ , а также энергии адсорбции ΔE_{ads} молекул CO на кластере Ca_4O_4

Модель	$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{anh}}^*(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{km/mol}$	$\Delta E_{\text{ads}}, \text{kJ/mol}$
(a) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + \text{OC}$	2185.6	2117.5	179	14.9
(b) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + \text{CO}$	2068.7	1988.4	442	41.4
(c) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 2\text{CO}$	1693.3	1643.8	416	37.4
	2130.5	2066.8	757	
(d) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{CO}$	1693.6	1647.2	443	31.9
	2138.7	2072.6	532	
	2147.8	2072.9	511	
(e) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 4\text{CO}$	1693.2	1648.4	402	29.4
	2141.8	2081.4	350	
	2153.7	2079.4	297	
	2157.2	2083.1	467	

Таблица 2. Вычисленные гармонические ν и масштабированные ангармонические ν_{anh}^* частоты, интенсивности ϵ , а также энергии адсорбции ΔE_{ads} молекулы CO на гидратированном кластере Ca_4O_4

Модель	$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{anh}}^*(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{km/mol}$	$\Delta E_{\text{ads}}, \text{kJ/mol}$
(a) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	2204.8	2132.6	146	25.0
(b) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	2276.1	2200.5	64	33.7
(c) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	2157.3	2089.0	208	27.0

**Рис. 3.** Модификация кластера Ca_4O_4 молекулами H_2O . Подробности в тексте.

гим катионам кальция, координационное число которых увеличивается до 4. Расчетные данные по адсорбции молекулы CO на таких кластерах приведены в табл. 2. Существенно, что адсорбция CO на 3-координированном ионе кальция возможна как атомом углерода, так и кислородом, причем в последнем случае энергия адсорбции оказывается на 6.65 kJ/mol меньше. Адсорбция на 4-координированном ионе Ca^{2+} еще менее выгодна.

Моделирование поверхности оксида кальция, модифицированной кислотами, проводилось путем добавления молекул CO_2 , SO_2 или SO_3 к кластеру Ca_4O_4 (рис. 4, a–c). Оптимизация геометрии кластера Ca_4O_4

с молекулами CO_2 приводит к их адсорбции с образованием карбонатных ионов CO_3^{2-} (рис. 4, a). В остальных случаях образуются соответственно сульфитные и сульфатные анионы, связанные с катионами Ca^{2+} . Это заметно искажает исходную кубическую структуру оксида кальция, поэтому на рис. 4 для наглядности приведены исходные структуры кластера. Адсорбция молекулы CO во всех случаях может происходить как атомом C, так и атомом O, при этом связывание через углерод всегда энергетически выгоднее. Результаты расчетов сведены в табл. 3. Анализ полученных колебательных частот показывает, что частота колебания молекулы CO после

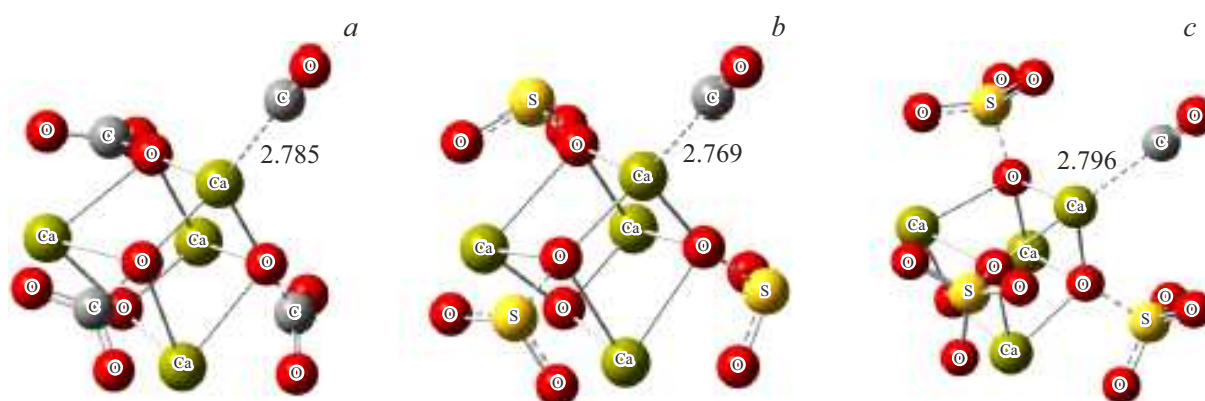


Рис. 4. Модификация кластера Ca_4O_4 молекулами CO_2 (a), SO_2 (b) и SO_3 (c). Подробности в тексте.

Таблица 3. Вычисленные гармонические ν и масштабированные ангармонические ν_{anh}^* частоты, интенсивности ϵ , а также энергии адсорбции ΔE_{ads} молекулы CO на кластере Ca_4O_4 , модифицированном адсорбцией кислотных молекул

Модель	$\nu(\text{C}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{anh}}^*(\text{C}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{km/mol}$	$\Delta E_{\text{ads}}, \text{kJ/mol}$
(a) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{CO}$	2247.4	2174.4	98	33.4
(a') $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{OC}$	2180.9	2111.0	121	23.3
(b) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{CO}$	2248.4	2175.4	97	41.2
(b') $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{OC}$	2178.2	2109.4	196	23.4
(c) $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_3 + \text{CO}$	2275.6	2201.5	58	45.1
(c') $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_3 + \text{OC}$	2140.5	2070.4	149	37.9

добавления CO_2 , SO_2 и SO_3 постепенно повышается, тогда как для кислородно-связанных молекул (в табл. 3 обозначены символами a' , b' и c'), напротив, наблюдается понижение частоты. В такой же последовательности наблюдается и возрастание энергии адсорбции, как при адсорбции атомом углерода, так и атомом кислорода.

Максимальный сдвиг колебательной частоты $\nu(\text{C}-\text{O})$ в эксперименте наблюдался при адсорбции CO на цеолите CaY. Для моделирования адсорбции на катионе кальция в решетке цеолита в качестве простейшей модели был взят катион, находящийся в контакте с двумя атомами кислорода тетраэдра AlO_4 (рис. 5, a, b) Четыре оборванные связи его (в цеолите замкнутые на атомы кремния) в модели были насыщены атомами водорода. Более сложная модель, учитывающая не только ближайшее окружение, а отражающая структуру суперячейки цеолита, показана на рис. 5, c. На том же рисунке показана простейшая модель — комплекс CO со свободным катионом Ca^{2+} в двух возможных изомерных конфигурациях. Расчетные данные сведены в табл. 4. Как и ожидалось, для всех показанных на рисунке моделей обе изомерные конфигурации оказываются стабильными, хотя C-связанная конфигурация на рис. 5, a оказывается изогнутой, видимо, в результате притяжения молекулы к кислороду OH-группы. Согласно расчетам, адсорбция молекулы атомом углерода оказывается при этом более выгодной, чем кислородом на 18.3 kJ/mol, тогда как для суперячейки (рис. 5, c) разница составляет

11.58 kJ/mol, а для свободного катиона (рис. 5, d, e) она достигает 15.18 kJ/mol. При этом разность частот колебаний молекулы CO в двух конфигурациях закономерно возрастает, достигая в последнем случае 370 cm^{-1} .

Результаты экспериментов указывают на существование определенной корреляции между колебательной частотой и интегральным коэффициентом поглощения адсорбированных молекул CO [31]. На рис. 6 показаны вычисленные значения интенсивности в зависимости от значений ангармонических частот, домноженных, как и в таблицах, на масштабирующий множитель. На графике приведены данные по структурам, где молекула образует линейные комплексы, связываясь с катионом кальция как углеродом, так и через атом кислорода, и ее расположение не свидетельствует о боковом взаимодействии с атомом кислорода кластера или OH-группы. Крестиком обозначена точка, соответствующая молекуле газа. Видно, что в комплексах с более низкими частотами интенсивность всюду выше, чем у свободной молекулы, тогда как у C-связанных систем с повышенной частотой колебания она ниже или мало отличается от соответствующей величины молекулы CO ($\epsilon = 88.70 \text{ km/mol}$).

Обсуждение

Оценить электроноакцепторную способность катионов поверхности чистого оксида кальция — задача непростая. После вакуумирования при температурах до

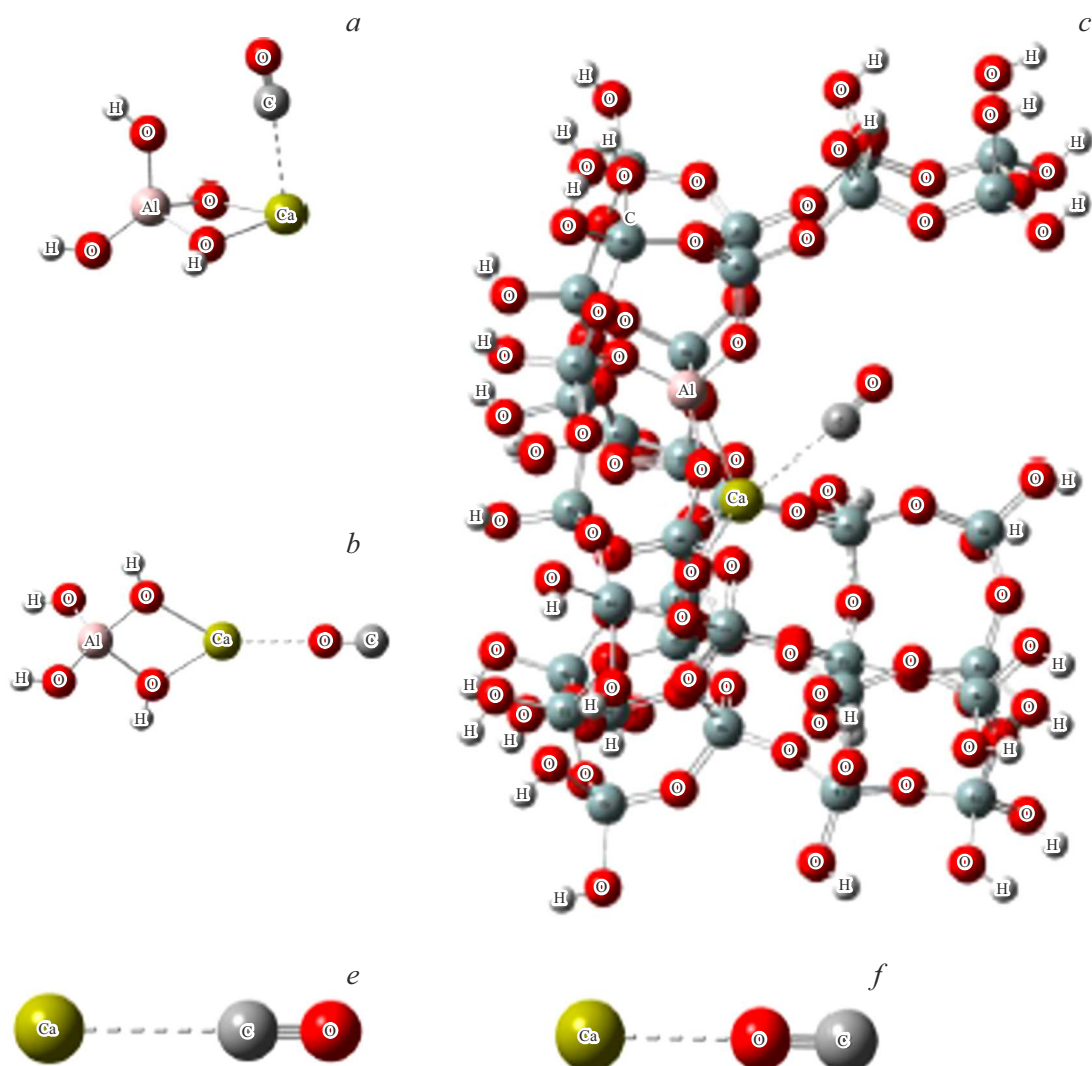


Рис. 5. Модели связывания молекулы CO с ионом Ca^{2+} в цеолите (*a–c*) и со свободным катионом кальция (*e, f*). Подробности в тексте.

Таблица 4. Вычисленные гармонические ν и масштабированные ангармонические частоты ν_{anh}^* , интенсивности ϵ , а также энергии адсорбции ΔE_{ads} молекулы CO на различных моделях цеолита CaY

Модель	$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{anh}}^*(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{km/mol}$	$\Delta E_{\text{ads}}, \text{kJ/mol}$
(<i>a</i>) $\text{CaAl}(\text{OH})_4 + \text{CO}$	2289.9	2214.1	52	61.8
(<i>b</i>) $\text{CaAl}(\text{OH})_4 + \text{OC}$	2114.8	2049.0	504	43.5
(<i>c</i>) $\text{CaY} + \text{CO}$	2283.1	2209.7	68	66.0
(<i>d</i>) $\text{CaY} + \text{OC}$	2133.6			54.4
(<i>e</i>) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}$	2340.9	2266.3	12	123.1
(<i>f</i>) $\text{Ca}^{2+} + \text{OC}$	1999.1	1896.3	389	107.9

500°C на поверхности присутствует значительное количество гидроксильных групп, которые не только влияют на свойства окружающих катионов, но и сами могут служить центрами адсорбции. Повышение температуры предварительной обработки удаляет OH-группы, однако приводит к образованию координационно-ненасыщенных ионов кислорода, взаимодействие молекул CO с ко-

торыми приводит к образованию карбонитных ионов CO_2^{2-} . Последние также модифицируют поверхность, а в ходе дальнейшего взаимодействия с CO образуют более сложные поверхностные соединения, в ходе диспропорционирования которых возникают карбонаты и продукты восстановления. Свойства такой поверхности будут существенно отличаться от свойств исходного оксида.

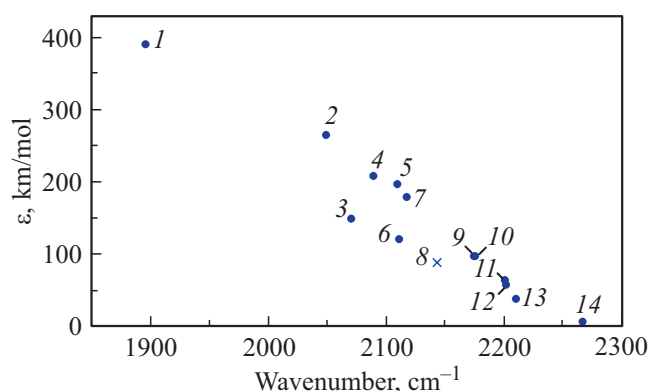


Рис. 6. Корреляция между вычисленными значениями частоты и интенсивности полосы колебания C–O в исследованных комплексах. 1 — $\text{Ca}^{2+} + \text{OC}$, 2 — $\text{CaAl}(\text{OH})_4 + \text{OC}$, 3 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_3 + \text{OC}$, 4 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{OC}$, 5 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{OC}$, 6 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{OC}$, 7 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + \text{OC}$, 8 — CO , 9 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{CO}$, 10 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{CO}$, 11 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, 12 — $\text{Ca}_4\text{O}_4 + 3\text{SO}_3 + \text{CO}$, 13 — $\text{CaY} + \text{CO}$, 14 — $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}$.

Показанные на рис. 1 (кривые 1 и 2) спектры относятся к сильно гидратированной и частично дегидроксилированной поверхности оксида. Частота адсорбированного CO на таком образце не превосходит 2163 cm^{-1} .

Адсорбция кислотных молекул приводит к высокочастотному смещению максимума полосы молекул, связанных с наиболее сильными центрами. Максимальный сдвиг частоты по отношению к ее значению для гидратированного образца составляет 32 cm^{-1} (полоса 2189 cm^{-1}) и наблюдается для образца с предварительно адсорбированным SO_3 . При адсорбции CO на образцах CaO с предварительно адсорбированными CO_2 и SO_2 частотные сдвиги соответственно составляли 22 (полоса 2179 cm^{-1}) и 27 cm^{-1} (полоса 2184 cm^{-1}). Подобные частоты CO наблюдаются при адсорбции на H-цеолитах [5], однако возмущения поверхностных гидроксильных групп, подобного наблюдаемому в спектре CO, адсорбированного на MgO после контакта с H_2S [4], в случае CaO, модифицированного адсорбцией SO_3 , SO_2 или CO_2 , обнаружено не было.

Можно сделать вывод, что наблюдаемая высокочастотная полоса CO соответствует координационной связи молекулы с поверхностными катионами кальция, электроноакцепторная способность которых увеличена из-за присутствия на поверхности адсорбированных SO_3 , SO_2 или CO_2 . Согласно [32], молекулы SO_2 взаимодействуют с поверхностью оксида магния как кислота Льюиса, формируя при этом донорно-акцепторные комплексы с поверхностными ионами кислорода. Усиление кислотности поверхности происходит в результате оттягивания электронной плотности с поверхностных атомов магния молекулами SO_2 или образующимися ионами сульфата SO_3^{2-} . В нашем случае в спектрах модифицированного CaO полосы, отвечающие слабосвязанным

молекулам CO_2 , SO_2 или SO_3 в спектре отсутствовали, а при частотах ниже 1500 cm^{-1} наблюдалось поглощение, характерное для карбонатов [33], сульфитов или сульфатных ионов [32].

Таким образом, эффект усиления льюисовской кислотности катиона кальция модифицированного оксида объясняется присутствием на поверхности сульфатных, сульфитных и карбонатных анионов, и поверхность оксида кальция после взаимодействия с кислотными оксидами можно рассматривать как слой соответствующих солей кальция. Тогда повышение частоты адсорбированного CO, с точки зрения электростатической модели, отражает возрастание электростатического поля катиона, окруженного анионами, большими по размеру, чем ион кислорода O^{2-} , а именно CO_3^{2-} , SO_3^{2-} или SO_4^{2-} . При адсорбции CO на поверхности CaO, где заряд иона Ca^{2+} в максимальной степени скомпенсирован зарядами окружающих анионов O^{2-} , наблюдается полоса CO при 2157 cm^{-1} (рис. 1), а в спектрах кальцийсодержащих цеолитов, где отрицательный заряд распределен по полианионной решетке, адсорбция CO дает полосы при 2193 cm^{-1} для Ca-ZSM-5 [34] и $2197\text{--}2201 \text{ cm}^{-1}$ для CaY [16,17].

В случае цеолитов электростатическое поле катиона должно приближаться по величине к полю изолированного катиона в свободном состоянии. Определить частоту колебания CO с таким катионом экспериментально едва ли возможно, но приведенные результаты расчета согласуются с этими представлениями, хотя можно отметить, что как рассчитанные сдвиги частот, так и энергии адсорбции комплекса со свободным ионом существенно превосходят аналогичные значения для цеолита. Очевидно, что локальное окружение даже в цеолите существенно ослабляет поле катиона.

Расчет моделей модифицированного оксида кальция в целом воспроизводит изменения, наблюдаемые экспериментально в спектрах адсорбированного CO. Происходит повышение частоты колебания, причем величина сдвига частоты возрастает от CO_2 к SO_3 и еще более увеличивается к цеолиту CaY. Вычисленные величины частот близки к наблюдаемым, хотя можно отметить некоторое завышение расчетных значений (2201.5 вместо 2189 cm^{-1} для $\text{CaO} + \text{SO}_3$ и 2209.7 cm^{-1} вместо $2197\text{--}2201 \text{ cm}^{-1}$ для CaY). Более высоким оказывается и вычисленная величина энергии адсорбции для цеолита: 65.97 kJ/mol , тогда как спектрально измеренная величина изостерической теплоты адсорбции составила 47 kJ/mol [16]. Такое превышение можно объяснить тем, что в реальности решетка кристалла или цеолита до некоторой степени препятствует релаксации окружения, допускаемой для кластера в расчете.

Результаты вычислений для модели чистого и гидратированного оксидов кальция сложнее сопоставить с данными эксперимента. Связыванию CO атомом кислорода соответствует очень низкая энергия адсорбции (14.9 kJ/mol), и естественно, что в эксперименте такая форма адсорбции не выдерживает конкуренции с более

выгодной адсорбцией (26.5 kJ/mol), сочетающей *side-on* взаимодействие с кислородом и донирование неподеленной пары электронов атома углерода на катион (рис. 2, *b*). Связывание через атом углерода в чистом виде не реализуется, поскольку его энергия даже при более сильном взаимодействии с катионом, как в случае цеолита CaY, была бы только на 12 kJ/mol больше, чем адсорбция через кислород. Модифицирование кластера диссоциативной адсорбцией воды с присоединением протонов к трем окружающим ионам кислорода препятствует *side-on*-взаимодействию, и адсорбция углеродом становится возможной и оказывается на 6.7 kJ/mol более выгодной, чем при O-связывании. Однако в реальности OH-группы при диссоциации воды насыщают координационно-ненасыщенные ионы кальция, тем самым блокируя взаимодействие CO с катионными центрами гидратированной поверхности. Модель гидратированного кластера с 4-координированным катионом, показанная на рис. 3, *a*, показывает, что присутствие рядом с молекулой CO мостиковой OH-группы с неподеленной парой на атоме кислорода приводит к понижению частоты молекулы, хотя и более слабому, чем при взаимодействии с кислородом кластера (рис. 2, *b*).

Добавление второй молекулы CO к кластеру Ca₄O₄ (рис. 2, *c*) провоцирует превращение одной из них в карбонитный ион CO₂²⁻, частоты которого (1643–1649 и 762–772 см⁻¹) несколько отличаются от наблюдавшихся в эксперименте с CaO (1478 и 850 см⁻¹ [25,30]). Очевидно, большее расстояние между двумя валентными колебаниями иона, связанного с кластером, свидетельствует о его сильной асимметрии, проявляющейся в разной кратности связей. Примечательно, что вторая молекула не стремится образовать комплекс с другим ионом кислорода, а предпочитает приблизиться к карбонитному иону. Мы видим в этом склонность двух фрагментов к образованию диоксокетенового иона CO₂=C=O²⁻, для образования которого при адсорбции CO на CaO требуется небольшое повышение температуры [30].

Результаты расчета подтверждают объяснение отсутствия изомерии связывания CO на оксидах металлов и цеолитах X, согласно которому именно сильное взаимодействие молекулы с ионами кислорода приводит к уничтожению потенциального барьера между C- и O-связанными состояниями. Действительно, на кластере немодифицированного оксида C-связанное состояние не реализуется. Наблюдать экспериментально изомерию связывания CO на модифицированных образцах оксида не представляется возможным из-за малой концентрации катионов, способных к изомерии, однако расчет показывает, что нейтрализация окружающих катион ионов кислорода присоединением молекул CO₂, SO₂ или SO₃ или протонов при диссоциативной адсорбции воды сразу делает возможным существование двух изомерных состояний.

Показанная на рис. 6 зависимость коэффициента поглощения адсорбированного CO от его колебательной частоты находится в согласии с ранее опубликованными

данными эксперимента [31]. Некоторые отклонения от ожидаемой параболической кривой можно объяснить сложностью учета поляризации окружения катиона в кластере при расчете интенсивности полосы колебания CO.

Заключение

Полученные экспериментальные данные подтверждают наши представления о влиянии ближайшего окружения катиона на его электроноакцепторную способность. Действительно, при адсорбции молекул кислотных газов окружающие катион ионы кислорода преобразуются в большие по размеру карбонатные, сульфитные или сульфатные анионы, отрицательный заряд которых распределен по нескольким атомам. В результате этого поле катиона в меньшей степени ослабляется полем окружения, и частота адсорбированных на катионе молекул CO повышается. В цеолите распределение отрицательного заряда по каркасу делает катионы еще свободнее, и частота адсорбированного на них монооксида углерода повышается еще сильнее.

Квантово-химический расчет кластерных моделей не только воспроизводит наблюдаемое экспериментально повышение частоты адсорбированного CO в ряду CaO < CaO + CO₂ < CaO + SO₂ < CaO + SO₃ < CaY-цеолит, но и предсказывает еще более высокую частоту CO в комплексе со свободным катионом, экспериментальное наблюдение которого представляется чрезвычайно проблематичным. Это означает, в частности, более высокую электроноакцепторную способность катионных центров солей кислородных кислот по сравнению с оксидами тех же металлов, что согласуется с утверждением, сделанной в работе [35], о том, что соли могут проявлять более кислые свойства, чем оксиды тех же металлов. Более того, на примере галогенидов кальция можно убедиться, что увеличение радиуса анионов сопровождается повышением частоты адсорбированного CO от 2168 см⁻¹ для CaF₂ до 2190 см⁻¹ для CaI₂ [36].

Если оксид металла исходно обладал свойством люминесковской кислоты, его модифицирование сульфатными ионами или адсорбцией SO₃ приводит к проявлениям суперкислотности, как в случае сульфатированного оксида циркония [37,38].

Расчет показывает, что эффект изомерии связывания CO с катионом кальция, наблюдавшийся в экспериментах с цеолитами CaY и CaZSM-5, и не обнаруженный при адсорбции на катионах оксидных адсорбентов, мог бы наблюдаться на таких же катионах в окружении многоатомных анионов или гидроксильных групп.

Информация о том, как связан интегральный коэффициент поглощения молекулы CO с положением полосы поглощения в ИК спектре, весьма важна для определения концентрации активных центров катализаторов. Электростатическая модель, основанная на колебательном эффекте Штарка и известной зависимости поля-

ризуемости молекулы от колебательной координаты, предсказывает уменьшение коэффициента поглощения с повышением частоты в поле катиона, тогда как изменение направления поля при перевороте молекулы с образованием О-связанного комплекса должно приводить, напротив, к возрастанию ее поглощательной способности. Данные работы [31] подтверждают существование такой зависимости, хотя экспериментальное определение интегрального коэффициента поглощения встречает серьезные трудности, из-за чего литературные данные очень противоречивы [39]. Приведенные нами результаты расчета интенсивности полосы поглощения СО в исследованных комплексах в целом согласуются с предсказаниями электростатической модели.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ–Куба, грант № 18-53-34004. Авторы благодарят Вычислительный Центр СПбГУ <http://www.cc.spbu.ru> за предоставленные ресурсы.

Конфликт интересов

Авторы работы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Tanabe, W.F. Hölderich. *Applied Catalysis A: General*, **181** (2), 399 (1999).
- [2] J.Hagen. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Second Edition (Wiley, Weinheim, 2006), p. 507.
- [3] G.D. Yadav, J.J. Nair. *Microporous and Mesoporous Materials*, **33** (1–3), 1 (1999).
- [4] L. Oliviero, H. Leclerc, O.V. Manoilo, V. Blasin-Aube, F. Maugé, E.V. Kondratieva, M.S. Poretsky, A.A. Tsyganenko. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48** (3), 1237 (2009).
- [5] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilo, T. Lesage, M. Daturi, J.-C. Lavalley. *Catalysis Letters*, **70** (3–4), 159 (2000).
- [6] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilo. *Catalysis Today*, **70** (1–3), 59 (2001).
- [7] E.N. Storozheva, V.N. Sekushin, A.A. Tsyganenko. *Catalysis Letters*, **107** (3–4), 185 (2006).
- [8] G. Della Gatta, B. Fubini, G. Ghiotti, C. Morterra. *J. Catalysis*, **43** (1–3), 90 (1976).
- [9] G. Spoto, C. Morterra, L. Marchese, L. Orto, A. Zecchina. *Vacuum*, **41** (1–3), 37 (1990).
- [10] A.N. Dobrotvorskaia, O.S. Pestsov, A.A. Tsyganenko. *Topics in Catalysis*, **60** (19–20), 1506 (2017). DOI 10.1007/s11244-017-0835-8
- [11] A.A. Tsyganenko, S.M. Zverev. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **36** (2), 269 (1988).
- [12] C. Otero Areán, G. Turnes Palomino, A.A. Tsyganenko, E. Garrone. *Intern. J. Molecular Science*, **3**, 764 (2002).
- [13] C. Otero Areán, A.A. Tsyganenko, O.V. Manoilo, G. Turnes Palomino, M. Peñarroya Mentruit, E. Garrone. *Chem. Commun.*, **5**, 455 (2001). DOI: 10.1039/B009747K
- [14] G. Turnes Palomino, M. Peñarroya Mentruit, A.A. Tsyganenko, E. Escalona Platero, C. Otero Areán. *Studies in Surface Sci. and Catalysis*, Elsevier, **135**, 219 (2001).
- [15] C. Otero Areán, M. Rodriguez Delgado, O.V. Manoilo, G. Turnes Palomino, A.A. Tsyganenko, E. Garrone. *Chem. Phys. Lett.*, **362**, 109 (2002).
- [16] A.A. Цыганенко, П.Ю. Сторожев, К. Отеро Ареан. *Кинетика и катализ*, **45** (4), 562 (2004). [A.A. Tsyganenko, P.Yu. Storozhev, C. Otero Areán. *Kinetics and Catalysis*, **45** (4), 530 (2004)].
- [17] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, H. Knozinger. *Microporous and Mesoporous Materials*, **58**, 225–236 (2003).
- [18] P.Yu. Storozhev, C. Otero Areán, E. Garrone, P. Ugliengo, V.A. Ermoshin, A.A. Tsyganenko. *Chem. Phys. Lett.*, **374** (5–6), 439–445 (2003).
- [19] P.Yu. Storozhev, V.S. Yanko, A.A. Tsyganenko, G. Turnes Palomino, M. Rodriguez Delgado, C. Otero Areán. *Applied Surface Science*, **238**, 390 (2004).
- [20] A.A. Tsyganenko, E.V. Kondratieva, V.S. Yanko, P.Yu. Storozhev. *J. Materials Chemistry*, **16**, 2358 (2006).
- [21] R. Belykh, M. Maevskaya, I. Krauklis, A. Tsyganenko. *J. Phys. Chem. A*, **119** (11), 2363 (2015). DOI: 10.1021/jp507394s
- [22] M.J.D. Low, N. Takezawa, A.J. Goodsel. *J. Colloid and Interface Science*, **37**, 422 (1971).
- [23] K. M. Bulanin, J.C. Lavalley, A.A. Tsyganenko. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2917 (1997).
- [24] Н.Е. Третьяков, В.Н. Филимонов. *Кинетика и катализ*, **13** (3), 815 (1972). [N.E. Tret'yakov, V.N. Filimonov. *Kinet. Catal.*, **13** (3), 735 (1972)].
- [25] М.А. Бабаева, А.А. Тсыганенко. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **34** (1), 9 (1987).
- [26] A.A. Tsyganenko, N.V. Zakharov, P.D. Murzin. *Catalysis Today*, **226**, 73 (2014). DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.049.
- [27] A.A. Tsyganenko, D.V. Pozdnyakov, V.N. Filimonov. *J. Molec. Struct.*, **29** (2), 299 (1975).
- [28] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al. *Gaussian 16*, Revision A.03 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016).
- [29] Computational Center of Sankt-Petersburg State University: URL: <http://www.cc.spbu.ru/>
- [30] М.А. Бабаева, D.S. Bystrov, A.Yu. Kovalgin, A.A. Tsyganenko. *J. Catalysis*, **123** (2), 396 (1990).
- [31] Е.В. Кондратьева, О.В. Манойлова, А.А. Цыганенко. *Кинетика и катализ*, **49** (3), 473 (2008). [E.V. Kondratieva, O.V. Manoilo, A.A. Tsyganenko. *Kinetics and Catalysis*, **49** (3), 451 (2008)].
- [32] М.А. Бабаева, А.А. Цыганенко, В.Н. Филимонов. *Кинетика и катализ*, **25** (4), 921 (1984). [M.A. Babaeva, A.A. Tsyganenko, V.N. Filimonov, *Kinetics and Catalysis*, **25** (4), 787 (1984)].
- [33] Y. Fukuda, K. Tanabe. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46** (6), 1616 (1973).
- [34] B.S. Shete, V.S. Kamble, N.M. Gupta, V.B. Kartha. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 191 (1999).
- [35] G. Busca. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (5), 723 (1999).
- [36] J. Schmidt, O. Marcovitch, A. Lubezky, Y.J. Kozirovski. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, **80** (1), 1–11 (1984).

- [37] C. Morterra, G. Cerrato, V. Bolis, S. Di Ciero, M. Signoretto. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (6), 1179 (1997).
- [38] L.M. Kustov, V.B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit. *J. Catalysis*, **150** (1), 143 (1994).
- [39] К.М. Буланин, А.Ю. Михелева, Д.Н. Щепкин, А.В. Рудакова. *Опт. и спектр.*, **129** (11), 1399 (2021).
DOI: 10.21883/OS.2022.05.52416.16-22