



# Интенсивности полос ИК поглощения адсорбированных молекул – новый спектральный критерий их активации в гетерогенных кислотно-каталитических реакциях

Лаб. №33, рук. лаб. Акад. Казанский В.Б.,  
Рук. группы с.н.с. Субботина И.Р.

В дополнении к общепринятому критерию активации химических связей в адсорбированных молекулах, основанному на понижении частоты их валентных колебаний, предлагается использовать также **интенсивности полос ИК поглощения**, которые отражают поляризацию химических связей

Основным **источником активации в кислотном и кислотном-основном катализе** является **поляризация** адсорбированных молекул. В кислотном катализе она связана с зарядением исходных молекул в результате присоединения к ним протонов. В кислотном-основном катализе поляризация происходит при адсорбции реагентов на выступающих в роли активных центров Льюисовских кислотных центрах или кислотно-основных парах.

**Интенсивности колебательных полос поглощения пропорциональны** квадрату первой производной от вызванных валентными колебаниями изменению дипольных моментов данной молекулы по различным нормальным координатам ее колебаний, и поэтому более тесно связаны с активацией и поляризацией адсорбированных молекул по сравнению с обычно используемыми для этой цели низкочастотными сдвигами валентных колебаний:

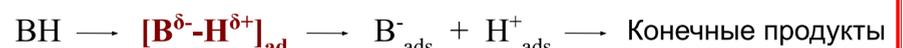
ИК интенсивности:

$$I \propto \left( \frac{\partial \mu}{\partial r} \right)^2$$

## Кислотный катализ



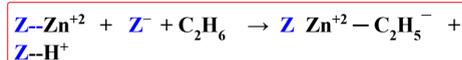
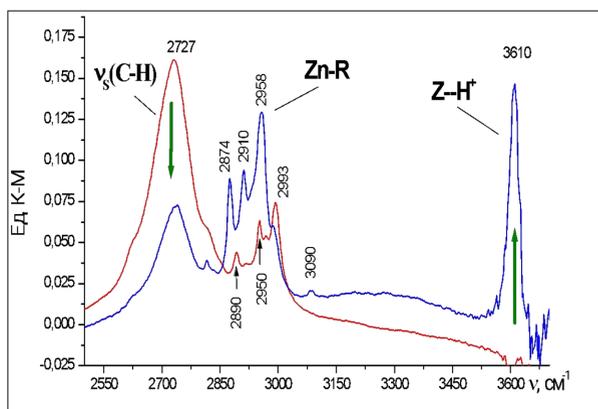
## Кислотно-основной катализ



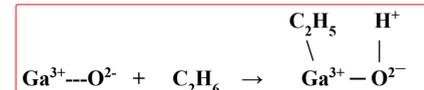
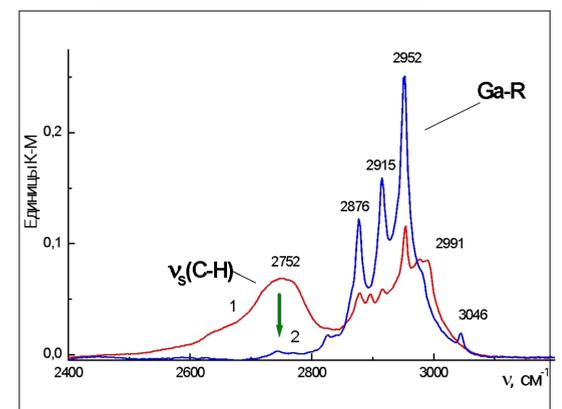
## Интенсивности ИК полос поглощения и каталитическая активность

### Дегидрирование

ИК спектр этана на ZnZSM-5 при T=25° (1) и 150° C (2)

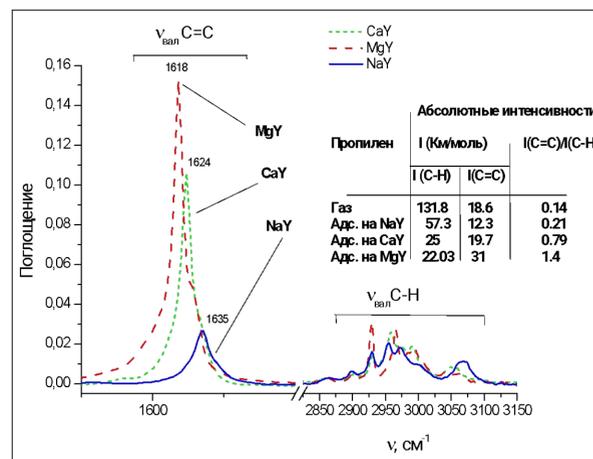


ИК спектр этана на Ga₂O₃ при T=25° (1) и 150° C (2)



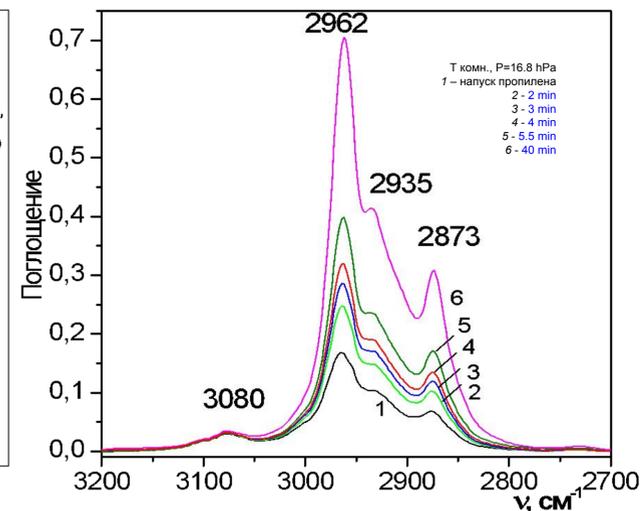
### Олигомеризация

Пропилен на Y-цеолите, 308 K  
Абсолютные интенсивности ИК полос поглощения



-Абсолютные и относительные интенсивности СН деформационных и валентных C=C увеличиваются при увеличении поляризующей силы катиона (Na < Ca < Mg)

Пропилен на ZnY, 308 K



-На катионе Zn<sup>2+</sup>, имеющим наибольшую поляризующую силу, происходит олигомеризация пропилена при T комн. В спектре наблюдается увеличение полос поглощения C-H колебаний растущего олигомера

### Исследования методом ИК спектроскопии диффузного рассеяния

- Позволяют анализировать относительные интенсивности валентных C-H колебаний, а также различных составных колебаний и обертонов в области 2000-5000 см<sup>-1</sup>
- Показано, что низкочастотная полоса поглощения симметричного валентного C-H колебания ν<sub>1</sub> адсорбированных парафинов более чувствительна к природе катиона, чем ассиметричные полосы поглощения. Ее высокая относительная интенсивность указывает на более высокую поляризацию данной колебательной моды.
- Сильная поляризация адсорбированных молекул парафинов напрямую связана с их химической активацией, приводящей к гетеролитической диссоциации.

### Исследования методом ИК спектроскопии пропускания

- Позволяют проводить анализ интенсивностей полос поглощения адсорбированных углеводородов в широкой спектральной области (деформационные и валентные C-H колебания, валентные C-C, C=C и C-O колебания)
- Метод ИК спектроскопии на просвет с одновременными волюметрическими измерениями, позволяет измерить **абсолютные интенсивности** полос поглощения валентных колебаний
- Абсолютные интенсивности полос поглощения наиболее поляризованных колебаний более чувствительны к природе катиона, чем вызванные адсорбцией низкочастотные сдвиги.
- Показано, что по сравнению с газовой фазой величины абсолютных интенсивностей полос поглощения различных колебаний могут как увеличиваться, так и уменьшаться. Получены количественные результаты, подтверждающие существование корреляции высоких по величине абсолютных интенсивностей полос поглощения с поляризуемостью и химической активацией связей, отвечающих соответствующим колебаниям
- Абсолютные интенсивности могут быть использованы в качестве количественной меры поляризации химических связей в адсорбированных молекулах.

## Литература

1. Kazansky, V. B.; Subbotina I.R., Pronin, A. A.; Schlogl, R.; Jentoft, F. C. Unusual Infrared Spectrum of Ethane Adsorbed by Gallium Oxide, *J. Phys. Chem. B.*; **110** (2006) 7975-7978.
2. I.R. Subbotina, V.B. Kazansky, F.C. Jentoft, R. Schlögl, IR extinction coefficient as a criterion for chemical activation upon adsorption: propene interaction with cationic forms of Y zeolite, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2008, 174 B, P. 849-852
3. Vladimir B. Kazansky, Irina R. Subbotina, Friederike C. Jentoft, Robert Schlögl, Intensities of C-H IR Stretching Bands of Ethane and Propane Adsorbed by Zeolites as a New Spectral Criterion of Their Chemical Activation via Polarization Resulting from Stretching of Chemical Bonds, *J. Phys. Chem. B.*; **110** (2006) 17468-17477.
4. Evgeny A. Pidko, Jiang Xu, Barbara L. Mojet, Leon Lefferts, Irina R. Subbotina, Vladimir B. Kazansky, and Rutger A. van Santen, Interplay of Bonding and Geometry of the Adsorption Complexes of Light Alkanes within Cationic Faujasites. Combined Spectroscopic and Computational Study, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22618-22627
5. V.B. Kazansky, I.R. Subbotina, F. Jentoft, Intensities of combination IR bands as an indication of the concerted mechanism of proton transfer from acidic hydroxyl groups in zeolites to the ethylene hydrogen-bonded by protons, *J. Catal.*, V. 240 (2006) 66-72
6. V.B. Kazansky, E.A. Pidko, Intensities of IR Stretching Bands as a Criterion of Polarization and Initial Chemical Activation of Adsorbed Molecules in Acid Catalysis. Ethane Adsorption and Dehydrogenation by Zinc Ions in ZnZSM-5 Zeolite, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2103-2108.