

PYRROL JAKO TESTOVACÍ MOLEKULA K CHARAKTERIZACI ZSM-5 S IONTY ALKALICKÝCH KOVŮ: KOMBINACE TEORETICKÉ A EXPERIMENTÁLNÍ STUDIE

JAN KUČERA a PETR NACHTIGALL

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky a Centrum komplexních molekulových systémů a biomolekul, Dolejškova 3, 182 23, Praha 8
email: jan.kucera@jh.inst.cas.cz

Došlo 30.1.03, přijato 11.2.03.

Klíčová slova: zeolity, ZSM-5, alkalické kovy, pyrrol, hliníkové páry, IČ, modelování, QM-pot, B3LYP

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální studie
3. Teoretická studie
4. Závěr

1. Úvod

Změny odehrávající se na poli počítačové techniky dávají teoretické chemii do rukou dříve netušené nástroje, které jí umožňují popisovat stále větší a složitější molekulové systémy. Tyto nové možnosti pomáhají překlenout propast mezi teorií a experimentem a umožňují jejich vzájemnou kombinaci téměř ve všech oblastech dnešní chemie. V tomto příspěvku budou na příkladu interakce pyrrolu s bazickými centry zeolitu ZSM-5 ukázány výhody, které přináší spojení teorie a experimentu.

Zeolity našly uplatnění v řadě průmyslových procesů^{1–3}. Užití zeolitů v heterogenní katalýze má oproti klasické homogenní katalýze řadu výhod, mimo jiné jsou nekorozivní a neškodí okolnímu prostředí, lze je opakovaně používat a jejich separace z kapalně fáze je relativně velice snadná. K průmyslové katalýze se využívá zejména protonická (kyslá) forma zeolitů. Katalýze na bazických zeolitech, jichž se tato studie přímo dotýká, je věnována významnější pozornost až v posledních několika letech. Studie provedené na bazických zeolitech^{4–7} ukazují, že se jedná o vhodné katalyzátory pro přípravu speciálních sloučenin tvarově selektivními reakcemi⁸.

V tomto příspěvku nejsou vysvětlovány detaily a pojmy týkající se struktury a stavby zeolitů. Ty lze najít např. v článku Čejky a Žilkové⁹. Pro správné pochopení problematiky, již se zabýváme, však považujeme za nezbytné připomenout důsledky, které s sebou přináší přítomnost atomů hliníku v zeolitické struktuře. V zeolitech je určité množství atomů křemíku nahrazeno hliníkovými atomy, v mřížce tím vzniká negativní náboj, který musí být kompenzován. V bazických zeolitech je negativní náboj mřížky kompenzován kovovými kationty (v tomto příspěvku se jedná o ionty alkalických kovů) v mimomřížkových polohách. Přítomnost hliníku v zeolitové mřížce ovlivňuje také bazicitu zeolitových kyslíků. Bazicita mřížko-

vých kyslíků klesá s jejich vzdáleností od hliníkového tetraedru. Katalýza na bazických zeolitech tak může využít dvou typů aktivních center: ion kovu představuje kyselé centrum (Lewisova kyselina) a kyslíky vlastní zeolitové mřížky tvoří bazická centra. Klíčem k pochopení mechanismů sorpčních a katalytických procesů v zeolitových systémech jsou informace o struktuře aktivních center i jejich bezprostředního okolí. Díky úzké souvislosti těchto center s hliníkovými atomy leží zásadní problém zodpovězení otázek, týkajících se katalytických vlastností zeolitů, ve způsobu, jakým jsou atomy hliníku rozmístěny v jednotlivých krystalografických pozicích zeolitových struktur. Znalost a možnost kontroly distribuce hliníku v zeolitech by pomohla přímo řídit a ovlivňovat katalytickou aktivitu jednotlivých katalyzátorů.

Distribuce hliníku v zeolitových maticích udává četnost, s jakou atomy hliníku obsazují jednotlivé mřížkové pozice. V literatuře jsou uváděny dva typy distribuce – statistický nebo nestatistický. Při statistické distribuci^{10,11} obsazuje hliník jednotlivé T-pozice náhodně (se stejnou pravděpodobností) a je limitován pouze Löwensteinovým pravidlem. Löwensteinovo pravidlo zakazuje existenci dvou přímo sousedících hliníkových tetraedrů, jinými slovy dva hliníkové tetraedry jsou vždy odděleny minimálně jedním křemíkovým tetraedrem. Jestliže se atomy hliníku zabudovávají do některé mřížkové pozice s jinou pravděpodobností než do ostatních, jedná se o nestatistickou distribuci¹². Na distribuci hliníku ve struktuře zeolitu závisí i četnost a typy tzv. hliníkových párů. Pod pojmem hliníkový pár rozumíme dva hliníkové tetraedry současně interagující buď s divalentním iontem, nebo, jak bude vysvětleno později, s nějakou vícefunkční molekulou. Podle typu iontu nebo molekuly mohou být hliníkové atomy jednoho páru od sebe odděleny různým počtem křemíkových tetraedrů.

Experimentální metody nám nemohou podat úplnou informaci o distribuci hliníkových atomů v zeolitech. Přímé techniky založené na difrakci poskytnou difrakční vzorec zeolitové struktury, v něm ovšem nelze rozzeznat atom hliníku od atomu křemíku. MAS²⁹Si NMR spektroskopie dokáže odlišit křemíkový atom oddělující dva hliníkové tetraedry. Ve vysokosilikátových zeolitech je však těchto hliníkových párů velmi malé procento.

Z těchto důvodů se k charakterizaci bazických zeolitů používá nepřímých metod. Experimentálně se pozorují buď ionty kovů^{13–17}, které se koordinují v blízkosti hliníkových tetraedrů, nebo se používá tzv. testovacích molekul^{18–22}, které jsou na tyto ionty adsorbované. I tyto experimenty však mají svá úskalí. U zeolitů s nízkým obsahem hliníku, a tedy i s nízkým obsahem iontů, nelze využít difrakčních technik. V principu je možné získat informace o hliníkových párech pozorováním vícevalentních iontů interagujících v zeolitech s více hliníkovými tetraedry. V nedávno publikované práci byly studovány hliníkové páry ve vysokosilikátovém zeolitu ZSM-5 prostřednictvím UV-VIS spektroskopie Co²⁺ iontů v mimomřížkových polohách¹². Z této práce vyplývá, že se distribuce hliníku ve zkoumaných vzorcích neřídí statistickými pravidly a závisí na typu syntézy.

Mnohdy jediným vhodným způsobem jak charakterizovat

aktivní centra v zeolitech bývá použití testovacích molekul. Vhodné testovací molekuly podávají informace o síle aktivního centra (např. acidobazické vlastnosti) nebo typu koordinace. Jednoduché molekuly (např. CO, O₂, N₂) mohou interagovat pouze s jedním aktivním centrem, v tomto smyslu jsou monofunkční. Mnohem výhodnější se zdají být více-funkční testovací molekuly (např. pyrrol, fenol, imidazol) schopné interagovat současně s oběma typy aktivních center, jak s iontem kovu, tak s mřížkovým kyslíkem.

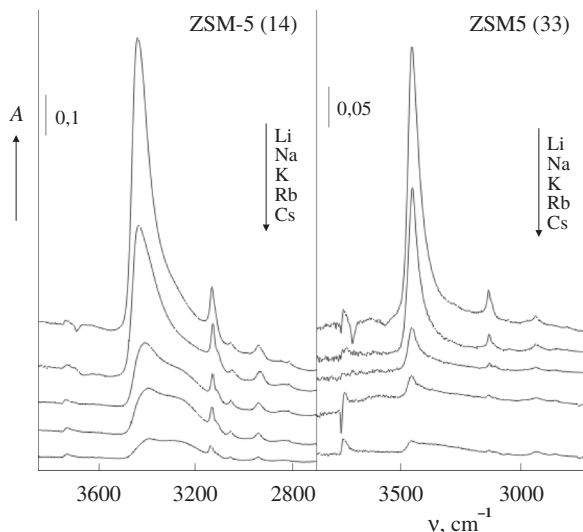
Tato studie se zabývá charakterizací aktivních center v bazických zeolitech, v nichž jsou nositeli kladného náboje kompenzující negativní náboj mřížky ionty alkalických kovů. Výhoda pyrrolu jako testovací molekuly spočívá v jeho možnosti reagovat s oběma typy aktivních center. π -Elektrony pyrrolu interagují s Lewisovým centrem (ion alkalického kovu), zároveň se vytváří vodíková vazba mezi mřížkovými atomy kyslíku a vodíkem N-H skupiny molekuly pyrrolu. V nedávno dokončených studiích^{20,23} byly publikovány výsledky NMR a IČ studie pyrrolu adsorbovaného na zeolitech s vysokým obsahem hliníku (zeolity Y) s ionty alkalických kovů v mimo-mřížkových polohách. Oproti IČ spektrům pyrrolu v plynné fázi byl pozorován posun N-H valenční vibrace pyrrolu směrem k nižším hodnotám vlnotů. Experimenty na zeolitech s vysokým obsahem hliníku však nemohou přinést nové informace o distribuci hliníkových atomů v zeolitových maticích, protože v těchto systémech je téměř každý hliník součástí hliníkového páru.

Tato studie se zaměřila naopak na vysokosilikátové bazické zeolity. Méně aktivních center znamená nižší pokrytí molekulami pyrrolu. Proto lze očekávat definovanější experimentální spektra a jejich snazší interpretaci pro úplné pochopení jednotlivých jevů, které se podílejí na interakci pyrrol/zeolit. Cílem této práce bylo pomoci kombinací nástrojů experimentální a teoretické chemie objasnit tyto efekty na atomární úrovni a posléze odlišit interakce pyrrolu s hliníkovými tetraedry v různých vzdálenostech, a tak ověřit možnost použití pyrrolu jako testovací molekuly pro studium populace hliníkových párů v různých typech zeolitových maticí.

2. Experimentální studie

K charakterizaci daných vzorků zeolitů byla použita IČ spektroskopie. Sledovaly se zejména změny v IČ spektrech vyvolané adsorpcí pyrrolu v zeolitu ZSM-5 s různými typy iontů alkalických kovů a s různým obsahem hliníku. Vzorky zeolitů ZSM-5 byly vyměněny ionty Li, Na, K, Rb a Cs. Poměr Si/Al byl 33 a 14. Adsorpce pyrrolu se prováděla při teplotě 70 °C. IČ spektrum bylo odečteno vždy po následné desorpci prováděné v rozmezí teplot 70 až 170 °C.

Hodnota vlnotů N-H valenční vibrace molekuly pyrrolu v plynné fázi je 3530 cm⁻¹. Na obr. 1 je část spektra s oblastí hodnot N-H valenční vibrace pyrrolu adsorbovaného v ZSM-5 s jednotlivými typy iontů. Z obrázku 1 jsou patrné rozdíly hodnot těchto posunů jak mezi vzorky s různými ionty, tak mezi vzorky s různým Si/Al poměrem. Tyto rozdíly se projevují jak ve tvaru spekter, tak v hodnotě vlnotů příslušných maxim. Postupujeme-li od nejmenšího iontu, maximum píku odpovídajícího N-H valenční vibraci pyrrolu se posouvá směrem k nižším vlnotům. U vzorku LiZSM-5 s poměrem Si/Al = 14 je toto maximum posunuto o 90 cm⁻¹ k nižším



Obr. 1. IČ spektra pyrrolu v ZSM-5 s Si/Al poměry 14 a 33 a s alkalickými ionty Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ a Cs⁺. Spektra byla získána po desorpci pyrrolu při teplotě 170 °C. Na obrázku je ukázána pouze oblast N-H valenčních vibrací molekuly pyrrolu.

vlnotům oproti valenční N-H vibraci pyrrolu v plynné fázi, u CsZSM-5 se stejným Si/Al poměrem je to 137 cm⁻¹. Tento rozdíl v posunech mezi vzorky s různými ionty u ZSM-5 s Si/Al poměrem 30 nenastává. U vzorků s většími ionty (K, Rb a Cs), zejména u ZSM-5 s Si/Al poměrem 14, se objevuje druhé maximum s hodnotou posunu směrem k nižším vlnotům 270 cm⁻¹.

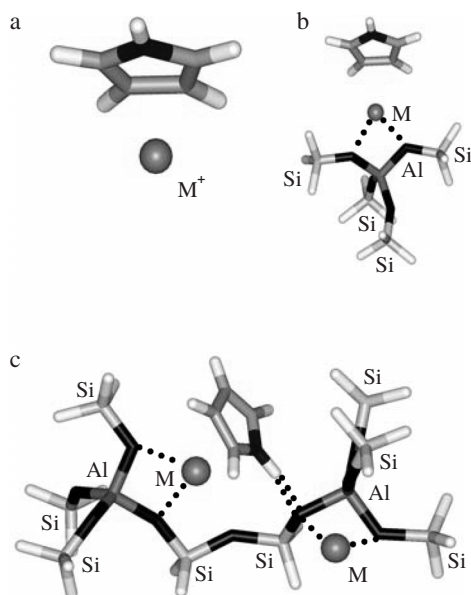
3. Teoretická studie

Teoretická část studie se zabývala jen třemi nejmenšími ionty alkalických kovů – Li⁺, Na⁺ a K⁺. Použitá metodika kvantové chemických výpočtů na zeolitech byla podrobně popsána v dřívějších publikacích^{24,25}.

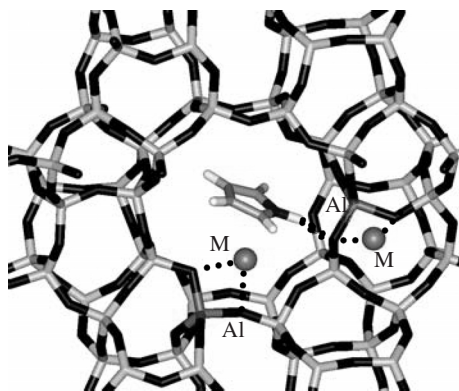
Pro pochopení skutečného charakteru interakce pyrrol-zeolit a všech jednotlivých efektů, které se na interakci podílejí, byly použity klastrové modely. Jejich geometrie byly optimalizovány na úrovni DFT s funkcionálem B3-LYP (cit.^{26,27}). Klastrové modely měly velikost od 0T do 10T-atomů (číslovka značí celkový počet hliníkových a křemíkových tetraedrů v modelu). Jednotlivé modely jsou vyobrazeny na obr. 2. Výpočet pyrrolu adsorbovaného v konkrétní struktuře zeolitu ZSM-5 byl proveden metodou QM-pot (cit.²⁵), která dovoluje do modelu zahrnout celou zeolitovou mřížku (obr. 3). Pro optimalizované geometrie jednotlivých modelů byla provedena vibrační analýza v harmonické aproximaci.

0T-Model simuluje interakci holého iontu alkalického kovu s molekulou pyrrolu v plynné fázi (obr. 2a). Vypočítané hodnoty posunu N-H valenční vibrace pyrrolu k nižším vlnotům jsou u Li⁺ 64, u Na⁺ 41 a u K⁺ 32 cm⁻¹. Tyto posuny jsou způsobeny přenosem elektronů z pyrrolového π -systému na ion alkalického kovu a polarizací N-H vazby. V 5T-modelu pyrrol interaguje s iontem alkalického kovu koordinovaným k malému klastrovému modelu zeolitu (obr. 2b). Hodnoty

vypočítaných posunů N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům se oproti 0T modelu podstatně zmenší, pro všechny tři ionty jsou kolem 20 cm^{-1} . K přenosu náboje dochází zejména mezi



Obr. 2. Klastrové modely používané k popisu interakce pyrrol/ion/zeolit. Na obrázcích klastrových modelů jsou černě označeny atomy kyslíku v modelu zeolitu a dusíku v molekule pyrrolu. Atomy křemíku, hliníku a iontu alkalického kovu jsou popsány symboly Si, Al a M. Jednoduchou přerušovanou čarou je označena koordinace iontu alkalického kovu k zeolitové mřížce, dvojitá přerušovaná čára označuje vodíkovou vazbu. Obrázek (a) zobrazuje interakci pyrrolu s iontem alkalického kovu v plynné fázi (model 0T), na obrázku (b) pyrrol interaguje s iontem alkalického kovu, který je koordinován na hliníkový tetraedr ukončený čtyřmi SiH_3 skupinami (model 5T). Na obrázku (c) pyrrol interaguje se dvěma hliníky se sekvencí Al-Si-Si-Al (10T-model). V modelu 10T se pyrrol koordinuje na ion alkalického kovu v blízkosti prvního hliníkového tetraedru a současně vytváří vodíkovou vazbu s kyslíkem druhého hliníkového tetraedru.



Obr. 3. Pyrrol koordinovaný na průsečíku kanálů zeolitu ZSM-5. Interakce zobrazená na obrázku 2c je na tomto obrázku ukázána v celkovém pohledu na strukturu zeolitu ZSM-5. Interakce pyrrolu s atomy z 10T-modelu (viz obr. 2c) je popisována na úrovni DFT. Interakce pyrrolu s ostatními atomy zeolitové mříže je popsána na molekulově mechanické úrovni. Označení atomů, koordinací a vodíkové vazby viz obr. 2.

iontem kovu a hliníkovým tetraedrem zeolitové mřížky. Interakce iontu s pyrrolovým π -systémem má jen malý vliv (stejný pro všechny druhy iontů alkalických kovů) na velikost posunu vlnočtu N-H valenční vibrace.

Experimentálně nebyl malý posun ($\sim 20\text{ cm}^{-1}$) N-H valenční vibrace směrem k nižším vlnočtům pozorován. V interakci pyrrol/ion/zeolit lze tedy očekávat ještě další efekt. Tím je vytvoření vodíkové vazby mezi dusíkovým vodíkem pyrrolu a zeolitovým kyslíkem. Tato interakce je modelována 10T-modely (obr. 2c). Vodíková vazba k méně bazickým kyslíkům křemíkových tetraedrů (křemík není součástí žádného hliníkového páru) je slabší a vypočítaná hodnota posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům je kolem 80 cm^{-1} . Silnější vodíkovou vazbu vytváří pyrrol s bazičtějším kyslíkem druhého hliníkového tetraedru (viz obr. 2c), vypočítaný posun je větší než 200 cm^{-1} . V experimentálních IČ spektrech jsou oba tyto typy posunů patrné (viz obr. 1). Pyrrol interaguje se dvěma hliníkovými tetraedry a vytvoří silnou vodíkovou vazbu jen v případě, že vzdálenost mezi dvěma hliníky v páru není příliš velká. Maximální vzdálenost, kdy je pyrrol ještě schopen vytvořit silnou vodíkovou vazbu ke kyslíku druhého tetraedru, se pro různé ionty liší a s rostoucí velikostí iontu se zvětšuje.

Na základě kvalitativní shody výsledků provedené teoretické a experimentální studie lze navrhnout následující model interakce pyrrol/M/ZSM-5. Interakce je uskutečněna současně dvěma způsoby: interakcí pyrrolového π -systému s iontem alkalického kovu a vytvořením vodíkové vazby pyrrolového vodíku se zeolitovými kyslíky. Vodíková vazba ke kyslíku hliníkového tetraedru je silnější, je umožněna jen díky přítomnosti druhého hliníkového tetraedru a je příčinou většího posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům. Interakce π -systému pyrrolu s ionty alkalických kovů v zeolitu je energeticky významná ($\sim 9\text{--}12\text{ kcal.mol}^{-1}$) a určuje koordinaci pyrrolu v zeolitu. Vliv této interakce na posun vlnočtu N-H valenční vibrace je malý. Naproti tomu vodíková vazba je energeticky méně významná ($4,5\text{ a }6,5\text{ kcal.mol}^{-1}$ pro H-vazbu ke kyslíku křemíkového resp. hliníkového tetraedru), ale silně ovlivňuje posun N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům.

Na základě předpokladu existence dvou typů vodíkových

Tabulka I

Plochy dekonvulovaných píků IČ spektra adsorbovaného pyrrolu oblasti N-H valenční vibrace (viz obr. 1) pro vzorky s Si/Al poměrem 33 a 14.

Si/Al	Typ píku ^a	Plochy separovaných píků [%]				
		Li	Na	K	Rb	Cs
33	I	71	73	60	61	20
	II	29	27	40	59	80
14	I	47	32	26	20	15
	II	53	67	74	80	85

^a Spektra byla naměřena po desorpci při teplotě $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pík I odpovídá interakci pyrrolu prostřednictvím vodíkové vazby ke kyslíku křemíkového tetraedru, pík II odpovídá interakci pyrrolu prostřednictvím vodíkové vazby ke kyslíku hliníkového tetraedru.

vazeb odpovědných za posun N-H valenční vibrace k nižším vlnotům byla provedena dekonvoluce spektrální křivky v oblasti N-H valenčních vibrací do dvou píků a spočítána hodnota jejich ploch. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulce I. První pík s maximem při vyšším vlnotě reprezentuje slabší vodíkovou vazbu ke kyslíku křemíkového tetraedru, pík s maximem při nižším vlnotě N-H valenční vibrace pyrrolu reprezentuje silnou vodíkovou vazbu ke kyslíku druhého hliníkového tetraedru (hliníkový pár). Z hodnot vypočítaných ploch obou dekonvulovaných píků je patrný následující trend (viz tabulka I): se zvětšujícím se obsahem hliníku ve vzorku zeolitu se zvětšuje plocha píků s maximem při nižším vlnotě N-H valenční vibrace. Plocha píků odpovídající silné vodíkové vazbě se zvětšuje také s rostoucí iontovou velikostí. To znamená, že s rostoucí velikostí alkalického iontu a zvyšujícím se obsahem hliníku ve vzorcích se zvyšuje pravděpodobnost vytvoření silné vodíkové vazby k dalšímu hliníkovému tetraedru.

3. Závěr

Charakter interakce molekuly pyrrolu s vysokosilikátovým zeolitem ZSM-5 s vyměněnými ionty alkalických kovů byl studován kombinací experimentální a teoretické chemie. Bylo zjištěno, že pyrrol interaguje se systémem zeolit – ion alkalického kovu současně dvěma způsoby. První je interakce π -systému pyrrolu s iontem alkalického kovu. Tato interakce je energeticky významnější a určuje koordinaci pyrrolu k zeolitu. Druhým typem interakce je vytvoření vodíkové vazby mezi mřížkovým kyslíkem zeolitu a vodíkem na dusíku molekuly pyrrolu. Vzniklá vodíková vazba má vliv na velikost posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnotům pozorovaného v IČ spektrech pyrrolu adsorbovaného v ZSM-5 zeolitech vyměněných ionty alkalických kovů. Je-li součástí vodíkové vazby méně bazický kyslík křemíkového tetraedru, posun N-H valenční vibrace k nižším vlnotům je menší, okolo 90 cm^{-1} . Vodíková vazba k bazickému kyslíku hliníkového tetraedru je příčinou velkého posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnotům, přes 200 cm^{-1} .

Se zvětšujícím se obsahem hliníkových atomů v zeolitu a s rostoucí velikostí iontu alkalického kovu roste pravděpodobnost vytvoření silné vodíkové vazby. Pyrrol interagující s malým iontem Li^+ může vytvářet silnou vodíkovou vazbu pouze k hliníkovému tetraedru lokalizovanému v blízkosti hliníkového tetraedru, ke kterému je koordinován Li^+ . Velký ion Cs^+ naopak umožní pyrrolu interakci se vzdálenějšími hliníkovými tetraedry. Pyrrol proto můžeme považovat za vhodnou testovací molekulu hliníkových párů.

Experimentální část této práce vznikla za pomoci Josefa Kotrly a Jiřího Čejky z Oddělení katalýzy Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR.

Tato práce byla podpořena grantem Ministerstva školství České republiky LN00A032.

LITERATURA

1. Mitsutani A.: Catal. Today 73, 57 (2002).
2. Čejka J., Wichterlová B.: Catal. Rev.-Sci. Eng. 44, 375 (2002).
3. Perego C., Ingallina P.: Catal. Today 73, 3 (2002).

4. Weitkamp J., Hunger M., Ryma U.: Microporous Mesoporous Mater. 48, 255 (2001).
5. Wieland W. S., Davis R. J., Garces J. M.: J. Catal. 173, 490 (1998).
6. Yashima T., Keiichi S., Tomoki T., Hara N.: J. Catal. 26, 303 (1972).
7. Meyer U., Hoelderich W. F.: J. Mol. Catal. A: Chem. 142, 213 (1999).
8. Barthomeuf D.: Catal. Rev.-Sci. Eng. 38, 521 (1996).
9. Čejka J., Žilková N.: Chem. Listy 94, 278 (2000).
10. Goodman B. R., Hass K. C., Schneider W. F., Adams J. B.: Catal. Lett. 68, 85 (2000).
11. Rice M. J., Chakraborty A. K., Bell A. T.: J. Catal. 186, 222 (1999).
12. Dědeček J., Kaucký D., Wichterlová B., Gonsiorova O.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 5406 (2002).
13. Feuerstein M., Lobo R. F.: Chem. Mater. 10, 2197 (1998).
14. Marra G. L., Fitch A. N., Zecchina A., Ricchiardi G., Salvalaggio M., Bordiga S., Lamberti C.: J. Phys. Chem., B 101, 10653 (1997).
15. Olson D. H., Khosrovani N., Peters A. W., Toby B. H.: J. Phys. Chem., B 104, 4844 (2000).
16. Lamberti C., Bordiga S., Salvalaggio M., Spoto G., Zecchina A., Geobaldo F., Vlaic G., Bellatreccia M.: J. Phys. Chem., B 101, 344 (1997).
17. Dědeček J., Sobalík Z., Tvarůžková Z., Kaucký D., Wichterlová B.: J. Phys. Chem. 99, 16327 (1995).
18. Savitz S., Myers A. L., Gorte R. J.: Microporous Mesoporous Mater. 37, 33 (2000).
19. Rep M., Palomares A. E., Eder-Mirth G., van Ommen J. G., Rosch N., Lercher J. A.: J. Phys. Chem., B 104, 8624 (2000).
20. Sanchez-Sanchez M., Blasco T.: Chem. Commun. 2000, 491.
21. Sanchez-Sanchez M., Blasco T., Rey F.: Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 4529 (1999).
22. Xamena F., Zecchina A.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1978 (2002).
23. Sanchez-Sanchez M., Blasco T.: J. Am. Chem. Soc. 124, 3443 (2002).
24. Davidová M., Nachtigall P.: Chem. Listy 96, 870 (2002).
25. Sauer J., Sierka M.: J. Comput. Chem. 21, 1470 (2000).
26. Becke A. D.: J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
27. Lee C. T., Yang W. T., Parr R. G.: Phys. Rev. B: Condens. Matter 37, 785 (1988).

J. Kučera and P. Nachtigall (*Centre of Complex Molecular Systems and Biomolecules, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Pyrrole as a Probe Molecule for Characterization of Alkali-Metal-Exchanged ZSM-5: A Combination of a Theoretical and Experimental Study**

The pyrrole interaction with alkali metal ions in ZSM-5 was investigated by IR spectroscopy. The interpretation of the IR spectra at low pyrrole coverages is offered based on the theoretical investigation of this system by the QM-pot method. Two peaks corresponding to N-H stretching vibrations observed experimentally (~ 90 and $\sim 200\text{ cm}^{-1}$, red-shifted compared with gaseous pyrrole) are due to the formation of H-bonds between the pyrrole N-H and framework oxygen atoms of Si-O-Si and Si-O-Al sequences. A very good agreement between experimental and theoretical results was achieved.