

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА С–С СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р.С. Шамсиев, ведущий научный сотрудник, И.Е. Соколов, студент,

В.Р. Флид, заведующий кафедрой

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Методом функционала плотности PBE, на примере кластера палладия Pd₉, нанесенного на подложку из (Al₂O₃)₄ и (Al₂O₃)₄(OH)₂ – модели оксида алюминия, оценено влияние носителя катализатора на активационные параметры стадии разрыва связи углерод-углерод в молекуле пропановой кислоты. Благодаря взаимодействию между Pd₉ и носителем каталитическое поведение палладия определяется не только координационной доступностью атомов металла, но и расстоянием между ним и подложкой.

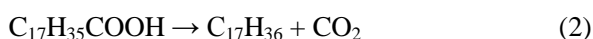
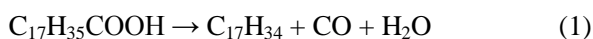
Ключевые слова: метод функционала плотности (DFT), функционал PBE, активация связи, пропановая кислота, кластеры палладия, деоксигенация карбоновых кислот.

Введение

Получение углеводородного топлива из возобновляемого растительного сырья в последние годы приобретает все большее значение в связи с постоянным ростом энергетической потребности и удорожанием традиционных видов топлива. Перспективность биоэнергетики стимулирует создание новых технологий и разработку эффективных катализаторов для них. Особую актуальность приобрел поиск катализаторов процесса деоксигенации кислот, получаемых из растительных масел и жиров [1].

В литературе опубликованы результаты исследований каталитической активности нанесенных на различные подложки металлических катализаторов на основе палладия, платины, никеля, меди и других металлов в процессе деоксигенации стеариновой кислоты [2–4]. Наиболее активны в этой реакции палладиевые катализаторы. В качестве носителей катализаторов чаще всего использовались углерод (активированный уголь, графит), оксиды алюминия и кремния.

Основными направлениями деоксигенации стеариновой кислоты являются реакции декарбонилирования и декарбоксилирования [2, 3]:



Ранее нами [2, 3] методом DFT-PBE были смоделированы основные стадии деоксигенации пропановой кислоты (как модели жирной кислоты). Общей для реакций (1) и (2) является стадия разрыва углерод-углеродной связи, в результате которой формируются гидроксикарбонильная частица (-COOH) и этил-радикал на поверхности Pd₄ (модели катализатора). Кроме того, стадия разрыва С-С связи является энергетически наиболее затратной, т.е. определяющей скорость процесса деоксигенации в целом. Свободная энергия активации, согласно

расчетам, составляет 117 кДж/моль (на Pd₄) относительно энергий изолированных Pd₄ и C₂H₅COOH.

Переход [5] к кластерам большего размера (Pd₁₅) качественно не повлиял на механизм деоксигенации. Но свободные энергии активации разрыва С-С связи заметно выросли (144 кДж/моль относительно энергий изолированных Pd₁₅ и C₂H₅COOH), в связи с меньшей координационной доступностью атомов Pd. Переходное состояние этой стадии на Cu₁₅ [6] существенно выше на энергетическом профиле (170 кДж/моль), что качественно согласуется с экспериментальными данными относительно более низкой активности, по сравнению с палладием, медных катализаторов в процессе деоксигенации стеариновой кислоты.

Анализ различных адсорбционных комплексов Pd₁₅ с молекулой пропановой кислоты проведен в работе [7]. Свободная энергия Гиббса (ΔG₆₂₃) наиболее выгодного комплекса равна -4.5 кДж/моль по отношению к энергии изолированных структур.

В настоящей работе проведено квантово-химическое моделирование разрыва С-С связи в молекуле C₂H₅COOH на поверхности кластеров Pd₉, Pd₉/(Al₂O₃)₄ и Pd₉/(Al₂O₃)₄(OH)₂. с целью изучения влияния подложки катализатора на активационные параметры реакции.

Методика расчета

Расчеты выполнены в рамках метода функционала плотности DFT-PBE [8] с помощью программы Priroda [9]. Поскольку в модельной системе присутствуют атомы палладия, то для корректного моделирования необходимо учитывать релятивистские эффекты. Наиболее «экономный» (с точки зрения времени расчета) способ учета этих эффектов состоит в использовании релятивистских псевдопотенциалов. На примере расчетов [10] комплекса лантана с антипирином [La(AP)₆]³⁺ (AP = 2,3-диметил-1-фенил-3-пирозолин-5-он) показано, что учет релятивистских

эффектов с использованием псевдопотенциала SBK является недостаточно полным и приводит к завышению длины связи La–O на 0.044 Å и недооценке энергии связи La–лиганд на 10,9 кДж/моль по сравнению с более строгим и «дорогим» скалярно-релятивистским подходом в сочетании с полноэлектронным базисом L11 [11].

Расчеты структур с открытыми оболочками проведены в спин-поляризованном варианте метода DFT-PBE. Оптимизация геометрии всех молекулярных структур выполнена без ограничений по симметрии. Тип стационарных точек был определен на основе анализа гессианов и частот нормальных колебаний. Для проверки прямой связи локализованных переходных состояний (ПС) с локальными минимумами выполнялся расчет внутренней координаты реакции (IRC).

Координаты атомов в палладиевом кластере и в оксиде алюминия не «замораживались». Энергии нулевых колебаний и термодинамические характеристики рассчитаны с помощью приближений жесткого ротатора и гармонического осциллятора, с учетом числа симметрии. Относительные энергии Гиббса (ΔG_{623}) рассчитаны для $T = 623.15$ К, соответствующей большинству экспериментов процесса деоксигенации жирных кислот.

Результаты и их обсуждение

Модель палладиевого катализатора – кластер Pd₉ в стартовой конфигурации состоял из 2-х слоев: первый слой из 5 атомов Pd; второй слой из 4 атомов Pd. В процессе полной оптимизации геометрии структура (рис. 1) приобрела симмет-

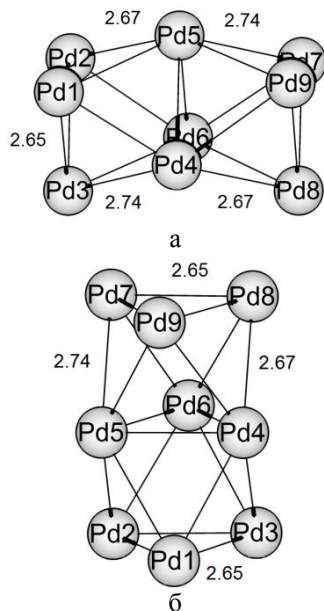


Рис. 1. Структура кластера Pd₉ (в спиновом состоянии $M = 5$).

Здесь и далее длины связей приведены в Å. ричный вид. Выбор этой конфигурации 9-ядерного кластера обусловлен, во-первых, симметричностью структуры (C_{2v}) а, во-вторых, существованием двух групп атомов с различными координационными числами (КЧ): Pd4,

Pd5 и Pd6 с КЧ=6 и остальные атомы Pd с КЧ=4. Средняя длина связи в кластере составляет $R_{cp} = 2.70$ Å.

В табл. 1 приведены энергии без учета (ΔE) и с учетом энергии нулевых колебаний (ΔE_0), а также свободной энергии Гиббса (ΔG_{623}) в кДж/моль оптимизированных структур Pd₉ с различной спиновой мультиплетностью ($M = 1, 3, 5$ и 7) относительно синглетного состояния. Из таблицы видно, что квинтетное состояние является термодинамически наиболее выгодным состоянием.

Таблица 1. Относительные энергетические характеристики (кДж/моль) и длины связей (Å) Pd-Pd в кластере Pd₉ в различных спиновых состояниях ($M = 2S+1$, мультиплетность)

M	ΔE	ΔE_0	ΔG_{623}	R (Pd-Pd)
1	0.00	0.00	0.00	2.56-2.81
3	-20.73	-20.96	-24.52	2.57-2.78
5	-18.84	-19.46	-25.00	2.62-2.74
7	23.80	23.09	14.24	2.59-2.70

В качестве модели оксида алюминия использованы две структуры – $(Al_2O_3)_4$ и $(Al_2O_3)_4(OH)_2$, дополнительно содержащая две гидроксильные группы. Оптимизированные структуры моделей оксида алюминия приведены на рис. 2.

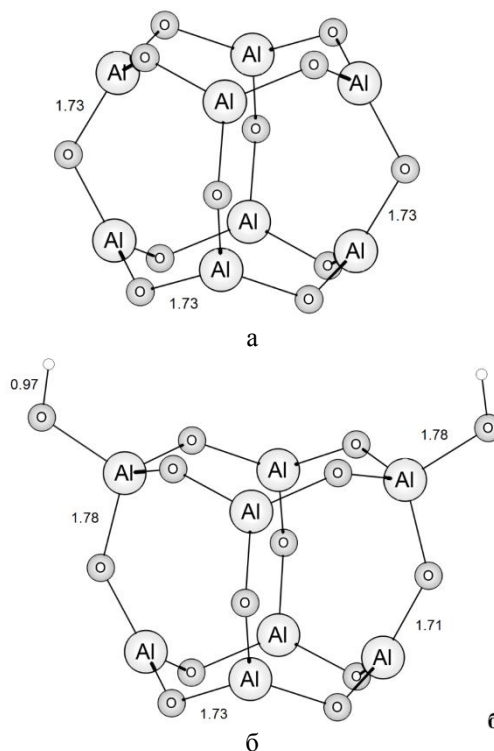


Рис. 2. Структуры моделей подложек Al_8O_{12} в синглетном состоянии (а) и $Al_8O_{12}(OH)_2$ в триплетном состоянии (б).

Энергии этих моделей и некоторые длины связей в зависимости от электронного состояния представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что для Al_8O_{12} основным спиновым состоянием является синглетное, а для $(Al_2O_3)_4(OH)_2$ – триплетное.

Таблица 2. Относительные энергетические характеристики (кДж/моль) и длины связей (Å) Al–O и Al–OH в структурах Al₈O₁₂ и Al₈O₁₂(OH)₂ в различных спиновых состояниях

Модель	M	ΔE	ΔE ₀	ΔG ₆₂₃	R (Al–O)	R (Al–OH)
Al ₈ O ₁₂	1	0.00	0.00	0.00	1.73	–
	3	198.92	191.09	183.07	1.74	–
Al ₈ O ₁₂ (OH) ₂	1	0.00	0.00	0.00	1.70-1.80	1.76
	3	-12.39	-13.68	-18.36	1.71-1.79	1.78
	5	244.79	237.33	228.16	1.72-1.79	1.78

Для моделирования взаимодействия кластера Pd₉ с оксидом алюминия были построены две модели. В первой из них кластер Pd₉ был расположен своей гранью Pd1-Pd2-Pd3 (нумерация атомов согласно рис. 1б) над подложкой Al₈O₁₂ или Al₈O₁₂(OH)₂. Во второй модели Pd₉ был расположен таким образом, чтобы 4 атома палладия Pd3-Pd4-Pd6-Pd8 (рис. 1а) имели

возможность для контакта с оксидом алюминия. Оптимизированные структуры Pd₉ с Al₈O₁₂ (**1** и **2**) приведены на рис. 3, а структуры с Al₈O₁₂(OH)₂ (**3** и **4**) на рис. 4. Энергетические эффекты (кДж/моль) взаимодействия Pd₉ с подложками Al₈O₁₂ (комплексы **1** и **2**) и Al₈O₁₂(OH)₂ (комплексы **3** и **4**), а также длины связей (Å) Pd–O и Pd–Al в этих комплексах представлены в табл. 3.

Таблица 3. Энергетические эффекты (кДж/моль) взаимодействия Pd₉ с подложками Al₈O₁₂ (**1** и **2**) и Al₈O₁₂(OH)₂ (**3** и **4**) и длины связей (Å) Pd–O и Pd–Al в этих комплексах

Модель	M	ΔE	ΔE ₀	ΔG ₆₂₃	R (Pd–O)	R (Pd–Al)
1	5	-351.05	-351.01	-231.60	2.15-2.20	2.50-2.61
	2	-253.29	-254.17	-151.72	2.25	2.57-2.72
3	3	-560.50	-546.38	-388.40	2.18	2.74-2.90
	5	-549.75	-534.00	-364.11	2.20	2.81-2.84
	7	-542.39	-527.42	-362.69	2.23	2.82-2.90
4	3	-578.68	-560.06	-426.40	2.04-2.20	2.62-2.88
	5	-570.85	-552.97	-378.44	2.04-2.21	2.61-2.89
	7	-550.58	-533.85	-364.06	2.09-2.24	2.59-2.94

В структуре **1** (рис. 3) координация палладия на подложке приводит к образованию нескольких связей Pd–Al и Pd–O с участием трех атомов Pd, двух атомов Al и двух атомов O. Подобное взаимодействие энергетически выгодно и равно 351 кДж/моль (ΔE) или 231.6 кДж/моль (ΔG₆₂₃) с учетом энтропийного фактора. Для сравнения, значение энергии связи между Pd₉ и моделью γ-Al₂O₃, полученное в работе [12], составляет 320 кДж/моль. Авторы фиксировали часть периодической структуры γ-Al₂O₃, что могло привести к неполной релаксации подложки в результате координации Pd₉. Очевидно, это и является причиной несколько заниженного значения энергии взаимодействия в системе палладий-подложка.

Несмотря на то, что в структуре **2** (рис. 3) в образовании связей Pd–Al и Pd–O участвуют не 3, а 4 атома Pd и всего 1 атом Al, энергия взаимодействия в этой структуре на 98 кДж/моль меньше, чем в **1** (табл. 3). Расчеты показали, что для структур **1** и **2** состояние с мультиплетностью 5 является основным. Опти-

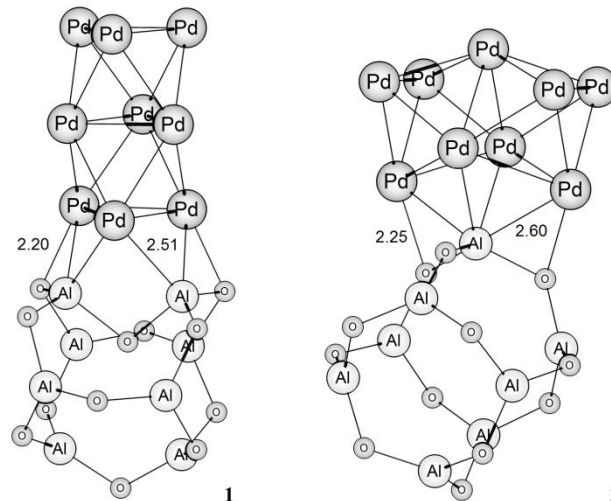


Рис. 3. Структуры комплексов Pd₉/Al₈O₁₂.

мизация геометрии **1** и **2** в триплетном состоянии приводит к заметной деформации структур, в связи с чем они были исключены из дальнейшего рассмотрения.

Дополнительные две связи Pd–OH в структурах **3** и **4** (рис. 4), образующиеся в резуль-

тате взаимодействия кластера Pd_9 с подложкой $\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ приводят к увеличению энергии взаимодействия на 210 кДж/моль по сравнению с ΔE в 1. При этом разница в энергиях между структурами 3 и 4 (18.2 кДж/моль), не так существенна, как между 1 и 2.

Для структур 3 и 4 энергетически выгодно триплетное состояние. Ближайшее квинтетное состояние расположено выше по энергии на 10.7 (в 3) и 7.8 (в 4) кДж/моль.

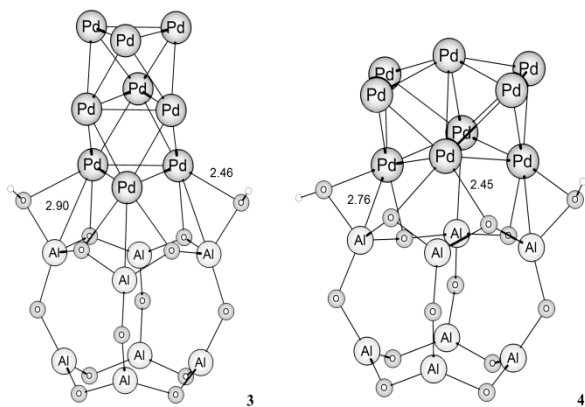


Рис. 4. Структуры комплексов $\text{Pd}_9/\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$.

Моделирование разрыва С-С связи в молекуле пропановой кислоты проводили по классической схеме. Сначала проводилась оптимизация структуры, в которой на поверхности кластера Pd_9 находились фрагменты $-\text{COOH}$ и этил-радикала. Далее проводился расчет с варьируемым параметром, где в качестве реакционной координаты было выбрано расстояние между атомами углерода этих фрагментов. После анализа полученных энергетических профилей выбиралась стартовая структура для ПС, которая затем оптимизировалась. Последним этапом моделирования был расчет внутренней координаты реакции (IRC) и оптимизация структур, соответствующих реагентам и продуктам стадии.

Оптимизированные структуры локализованных ПС стадии разрыва С-С связи в $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ с участием как «свободного» кластера Pd_9 , так и нанесенного на Al_8O_{12} и $\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$, приведены на рис. 5, 6 и 7, соответственно.

Активационные параметры и мнимая частота, соответствующая распаду ПС в область продуктов и реагентов (ν_i), представлены в табл. 4.

Разрыв С-С связи на атоме Pd5 с $\text{КЧ}^{[1]} = 4$ «свободного» кластера Pd_9 (**TS1**, рис. 5) характеризуется большей свободной энергией активации (125 кДж/моль относительно энергии изолированных Pd_9 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) по сравнению с **TS2** (115 кДж/моль). Результат несколько необычен, поскольку известно, что каталитическая активность атомов в металлических частицах падает с уменьшением координационной доступности.

[1] имеется в виду только окружение из атомов палладия.

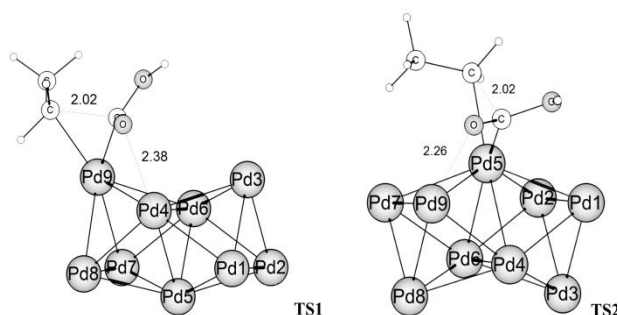


Рис. 5. Структуры ПС стадии разрыва С-С-связи в $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ на атомах Pd с $\text{КЧ} = 4$ (**TS1**) и $\text{КЧ} = 6$ (**TS2**).

Разрыв С-С связи на кластере Pd_9 , нанесенном на Al_8O_{12} (**TS3** и **TS4**, рис. 6), протекает с большими энергиями активации. При этом наибольшее энергетическое различие (31.3 кДж/моль) наблюдается для структур **TS2** и **TS4** с одинаковым $\text{КЧ} = 6$ реакционных атомов. Вероятно, влияние подложки в структуре **TS4** больше, так как в этом переходном состоянии расстояние между реакционным атомом Pd5 и атомом Al подложки составляет 5.13 Å, тогда как в **TS3** дистанции Pd9-O и Pd9-Al равны 6.36 и 6.62 Å соответственно.

Переходное состояние разрыва С-С связи на кластере Pd_9 с модельной подложкой $\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ представлено на рис. 7 (**TS5** и **TS6**). В случае участия атома Pd с $\text{КЧ} = 4$ (**TS5**) энергия активации (ΔE) и свободная энергия активации ($\Delta^\ddagger G_{623}$) меньше (2.3 и 5.6 кДж/моль) по сравнению с аналогичными в **TS3**. В структуре **TS6** присутствие гидроксильных групп также несколько понижает энергию активации (на 3.6 кДж/моль), но свободная энергия активации оказывается больше на незначительную величину (1.3 кДж/моль).

Заключение

Проведенное в настоящей работе квантово-химическое моделирование разрыва С-С-связи в молекуле пропановой кислоты на моделях катализаторов: Pd_9 , $\text{Pd}_9/\text{Al}_8\text{O}_{12}$ и $\text{Pd}_9/\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ – позволило оценить основные энергетические эффекты носителя катализатора на активационные параметры данной стадии.

Энергия взаимодействия Pd_9 с «сухим» оксидом алюминия и гидроксидированной моделью отличается почти вдвое: 253–351 и 560–579 кДж/моль, соответственно. Энергетический интервал связан с зависимостью энергий оптимизированных структур от исходного расположения Pd_9 над оксидом алюминия. Несмотря на эту заметную разницу, активационные параметры ($\Delta^\ddagger G_{623}$) стадии разрыва С-С связи на $\text{Pd}_9/\text{Al}_8\text{O}_{12}$ и $\text{Pd}_9/\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ отличаются незначительно, в интервале 1.3–5.6 кДж/моль (в зависимости от КЧ реакционного атома палладия).

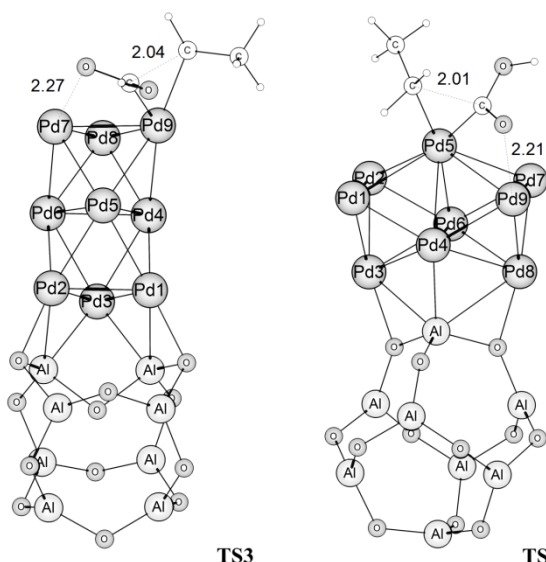


Рис. 6. Структуры ПС стадии разрыва С–С-связи в C_2H_5COOH на кластере Pd_9/Al_8O_{12} .

По сравнению с изолированными кластерами Pd_9 , значения свободной энергии активации разрыва С–С связи на моделях Pd_9/Al_8O_{12} увеличены на 10–31 кДж/моль. При этом влияние подложки на активационные параметры реакции выражено сильнее (до 31 кДж/моль) для структур, в которых расстояние между атомом алюминия или кислото-

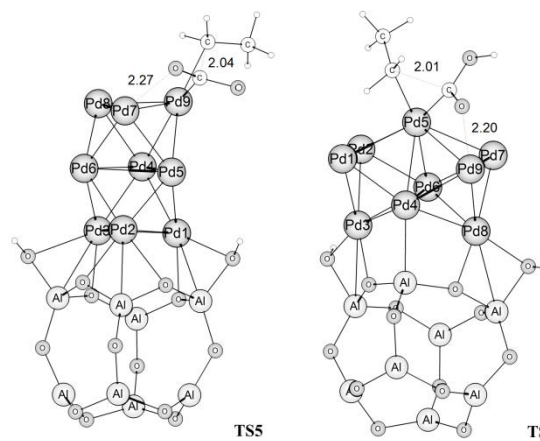


Рис. 7. Структуры ПС стадии разрыва С–С-связи в C_2H_5COOH на кластере $Pd_9/Al_8O_{12}(OH)_2$.

рода подложки и атомом палладия, на котором непосредственно протекает реакция, меньше. Во всех рассмотренных моделях разрыв связи углерод-углерод в молекуле пропановой кислоты протекает в рамках трехцентрового взаимодействия, т.е. с участием только одного атома палладия.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации (№2014/114).

Таблица 4. Активационные параметры (кДж/моль) и мнимая частота (ν_i , cm^{-1}) ПС стадии разрыва С–С-связи в молекуле C_2H_5COOH

КЧ	ПС	М	ν_i	ΔE	ΔE_0	$\Delta^\ddagger G_{623}$
4	TS1	5	-328.6	29.55	21.87	124.97
	TS3	5	-325.1	38.80	30.25	135.17
	TS5	3	-331.7	36.47	28.32	129.60
6	TS2	5	-358.0	21.24	12.76	115.12
	TS4	5	-360.2	48.52	41.28	146.39
	TS6	5	-350.2	44.88	36.66	147.70

ЛИТЕРАТУРА:

1. Беренблом А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел и жиров // Катализ в промышленности. 2012. № 4. С. 84–91.
2. Беренблом А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я. О механизме каталитического превращения жирных кислот в углеводороды в присутствии палладиевых катализаторов на оксиде алюминия // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 342–347.
3. Беренблом А.С., Шамсиев Р.С., Подоплелова Т.А., Данюшевский В.Я. Влияние природы металла и носителя на эффективность катализаторов деоксигенации жирных кислот в углеводороды // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1340–1344.
4. Šnāre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 5708–5715.
5. Беренблом А.С., Подоплелова Т.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Данюшевский В.Я. Кинетика и механизм деоксигенации стеариновой кислоты в присутствии палладиевых катализаторов на оксиде алюминия. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 634–648.
6. Беренблом А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Особенности деоксигенации стеариновой кислоты на медном катализаторе // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 408–413.
7. Данилов Ф.О., Скрябина А.Ю., Замалютин В.В., Шамсиев Р.С. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы пропионовой кислоты на кластерах Cu_{15} и Pd_{15} // Вестник МИТХТ. 2013. № 5. С.40–43.

8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
9. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151–156.
10. Rukk N.S., Albov D.V., Shamsiev R.S., Mudretsova S.N., Davydova G.A., Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Kravchenko V.V., Skryabina A.Yu., Apryshko G.N., Zamalyutin V.V., Mironova E.A. Synthesis, X-ray crystal structure and cytotoxicity studies of lanthanide(III) iodide complexes with antipyrine // Polyhedron. 2012. V. 44. P. 124–132.
11. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116–120.
12. Kacprzak K.A., Czekaj I., Mantzaras J. DFT studies of oxidation routes for Pd₉ clusters supported on γ -alumina // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 10243–10247.

EFFECT OF AL₂O₃ SUPPORT ON THE ACTIVATION PARAMETERS OF THE C–C BOND CATALYTIC CLEAVAGE IN PROPANOIC ACID

R.S. Shamsiev[@], I.E. Sokolov, V.R. Flid

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

The effect of support on the activation parameters of C-C bond cleavage in a propanoic acid molecule was studied with DFT-PBE approach using the model of Pd₉ cluster supported on (Al₂O₃)₄ and (Al₂O₃)₄(OH)₂. Free activation energy is higher for Pd₉/Al₈O₁₂ and Pd₉/Al₈O₁₂(OH)₂ (135–146 kJ·mol⁻¹) comparing to that of isolated Pd₉ clusters (115–125 kJ·mol⁻¹). The effect of support is stronger (up to 31 kJ·mol⁻¹) for those structures, where the distance between Al₈O₁₂ and reactive palladium atoms is shorter.

The energy of interaction between Pd₉ and “dry” alumina compared to hydroxylated one (Al₂O₃)₄(OH)₂ is about two times less: 253–351 and 560–579 kJ·mol⁻¹, respectively. The difference in energies is related to dependence of the energy of optimized structures on initial Pd₉ location above alumina support. Despite that, activation parameters ($\Delta^\ddagger G_{623}$) of C-C cleavage step differ slightly for (Al₂O₃)₄ and (Al₂O₃)₄(OH)₂, from 1.3 to 5.6 kJ·mol⁻¹. For all the models considered a carbon-carbon bond cleavage in a molecule of propanoic acid occurs as a three-centered interaction, viz. with participation of single Pd atom.

Keywords: DFT, PBE, C-C bond activation, propanoic acid, Pd clusters, deoxygenation of carboxylic acids.