

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорБЦИИ МОЛЕКУЛЫ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КЛАСТЕРАХ Cu_{15} и Pd_{15}

**Ф.О. Данилов, студент, *А.Ю. Скрыбина, аспирант,
*В.В. Замалютин, студент, Р.С. Шамсиев, старший научный сотрудник**
кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина
*кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

В рамках метода функционала плотности PBE выполнено моделирование адсорбции молекулы пропионовой кислоты на поверхности кластеров Cu_{15} и Pd_{15} . Определены энергетически предпочтительные состояния металлических кластеров. Рассчитаны термодинамические параметры адсорбционных комплексов.

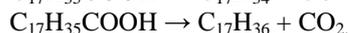
Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, метод DFT/PBE, кластеры меди, кластеры палладия

Введение

В настоящее время наблюдается неослабевающий интерес промышленности и науки к получению углеводородных топлив из возобновляемого сырья. В основе этого направления лежат реакции каталитического разложения жирных кислот. Одним из наиболее перспективных способов проведения этих реакций является деоксигенация жирных кислот, получаемых гидратацией триглицеридов (ТГР). Этот процесс включает в себя гидратацию ТГР до кислот и их деоксигенацию до углеводородов дизельного состава [1].

В качестве катализаторов для этих реакций применяют переходные металлы, нанесенные на различные носители [2–5]. Активность катализаторов существенно зависит от применяемого металла. Наибольшей селективностью в этом плане обладают катализаторы на основе палладия [4]. Из-за их высокой стоимости, сейчас ведется активное исследование каталитических систем на основе более дешевых металлов, например, меди и никеля.

Основными уравнениями деоксигенации жирной кислоты, на примере стеариновой, являются:



В работах последних лет [2–6] исследовался механизм этих реакций в присутствии различных металлических катализаторов. Продуктами реакции деоксигенации стеариновой кислоты являются: гептадекан, CO, CO₂, H₂O, а также гептадецен, количество и соотношение которых зависит от условий ее проведения.

Возможности детального экспериментального изучения строения адсорбционных комплексов, образующихся в этой системе, весьма ограничены, в связи с чем является актуальным

исследование, основанное на теоретическом подходе. В настоящей работе приведены результаты квантово-химического моделирования адсорбции молекулы пропионовой кислоты (как модели стеариновой кислоты), на медном и палладиевом катализаторах.

Методика расчета

Расчеты выполнены в рамках скаляр-релятивистского метода теории функционала плотности (DFT) с помощью программы Priroda [7], с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE [8] и полноэлектронного базисного набора $\Lambda 11$ [9].

Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы. Для проверки соответствия оптимизированных структур локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии выполнялся расчет вторых производных энергии и частот нормальных колебаний. Координаты атомов металлов не «замораживались». Энергии нулевых колебаний и термодинамические характеристики рассчитаны с помощью приближений идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Относительные свободные энергии Гиббса рассчитаны для температуры 623 К.

Результаты и их обсуждение

В качестве моделей металлических катализаторов нами выбраны 15-ядерные кластеры меди и палладия. Выбор обусловлен, с одной стороны, необходимостью включения как можно большего количества атомов, а, с другой стороны, ограничивался быстро растущими вычислительными затратами.

Как показали наши расчеты, наиболее устойчивыми кластерами, то есть испытывающими наименьшие структурные дефор-

мации при адсорбции молекулы пропионовой кислоты, являются структуры с симметрией C_{2v} (рис. 1). Дублетное основное состояние медного кластера энергетически выгоднее первого возбужденного состояния с мультиплетностью равной 4 на 26.4 кДж/моль. Находящиеся в верхнем слое атомы меди связаны с 6 атомами меди. Длины связей лежат в пределах 2.42–2.58 Å, что согласуется со средней длиной связи Cu–Cu в кластерах Cu_{13} [10]. Септетное основное электронное состояние кластера Pd_{15} энергетически выгоднее синглетного на 25.9 кДж/моль. Каждый из находящихся в верхнем слое двух атомов палладия связан с 7 другими атомами. Длина этих связей равна в среднем 2.76 Å, что хорошо согласуется со средней длиной связи Pd–Pd в кластерах подобного размера [11].

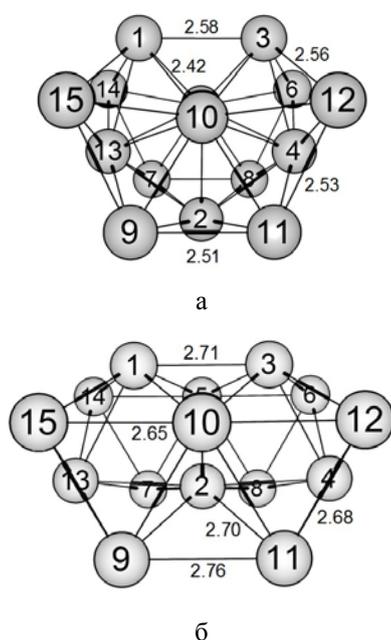


Рис. 1. Оптимизированные структуры кластеров Cu_{15} (а) и Pd_{15} (б). Здесь и далее межатомные расстояния приведены в Å.

Анализ найденных структур адсорбционных комплексов показал, что взаимодействие между молекулой пропионовой кислоты и металлическим кластером осуществляется, в основном, 5 способами:

- 1) за счет атома О карбонильной группы и атома Н гидроксильной группы с кластером;
- 2) за счет атома О карбонильной группы и атомами Н при атомах углерода с кластером;
- 3) за счет атома О гидроксильной группы и атомами Н при атомах углерода с кластером;
- 4) за счет атома О карбонильной группы и атома О гидроксильной группы с кластером;
- 5) за счет ОСО-группы с кластером (обнаружено только для Pd_{15}).

Оптимизированные структуры наиболее энергетически выгодных структур приведены на рис. 2, а их термодинамические характеристики в

таблице. Как видно из таблицы, только структуры первого типа обладают отрицательной относительной энергией. То есть в условиях эксперимента (623К) адсорбция молекулы пропионовой кислоты на поверхности кластера осуществляется, в основном, за счет взаимодействия атома кислорода карбонильной группы и атома водорода гидроксильной группы. Все остальные типы структур существенно менее выгодны по энергии. При этом медный кластер способен к немного более сильному связыванию молекулы пропионовой кислоты, по сравнению с палладиевым.

Среди большого количества возможных структур первого типа можно отметить общие для меди и палладия закономерности, приводящие к увеличению энергетической стабильности адсорбционных комплексов:

1) атом кислорода стремится образовать связь с наиболее координационно-ненасыщенным атомом металла, т.е. связанным наименьшим количеством связей. Так, комплекс, в котором атом кислорода связан с наиболее координационно-насыщенным атомом меди, вообще не имеет минимума на поверхности потенциальной энергии.

2) атом водорода гидроксильной группы стремится образовать связи сразу с двумя атомами металла.

Свободные энергии ΔG_{623} (кДж/моль) наиболее стабильных комплексов различного типа относительно энергии изолированных молекул реагентов

Тип	Cu	Pd
1	-11.22	-4.47
2	11.74	28.55
3	28.00	44.80
4	26.41	45.38
5	–	38.89

Выводы

Таким образом, в результате проведенного моделирования определены наиболее устойчивые структуры 15-ядерных кластеров меди и палладия. При этом Cu_{15} имеет в основном энергетическом состоянии мультиплетность, равную 2, а Pd_{15} – мультиплетность, равную 7.

Анализ относительных свободных энергий Гиббса адсорбционных комплексов молекулы пропионовой кислоты и кластеров приводит к выводу, что наиболее сильное взаимодействие реализуется между атомами кислорода карбонильной группы и атомом водорода гидроксильной группы с кластером. При этом энергия связи адсорбат–кластер сильнее на координационно-ненасыщенных фрагментах металлического кластера.

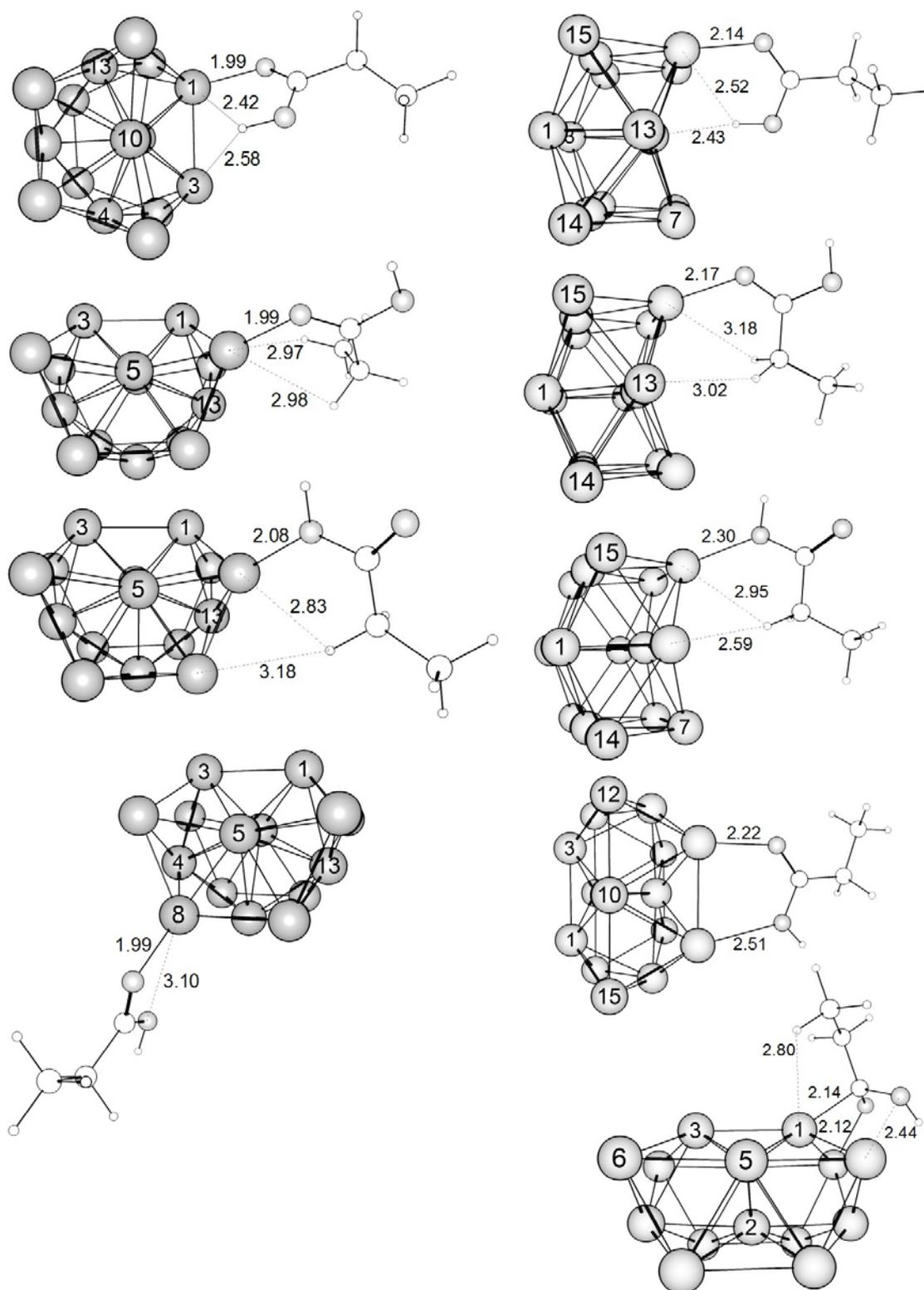


Рис. 2. Оптимизированные структуры наиболее энергетически выгодных адсорбционных комплексов молекулы пропионовой кислоты с медными (слева) и палладиевыми (справа) кластерами.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.1658.

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. № 3. С. 84–91.

2. Kubičková I., Snáre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils // *Catal. Today*. 2005. V. 106. P. 197–200.
3. Беренблум 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.
4. Беренблум 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. № 5. Т. 53. С. 634–648.
5. Беренблум 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. № 8. С. 1340–1344.
6. Беренблум А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Получение высших олефинов из масел и жиров: особенности деоксигенации жирных кислот в присутствии медного катализатора // *Нефтехимия*. 2013. № 6. С. 408–413.
7. 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.
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. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. P. 116–120.
10. Русина Г.Г., Борисова С.Д., Чулков Е.В. Структура и анализ атомных колебаний кластеров Cu_n ($n \leq 20$) // *Журн. физ. химии*. 2013. № 2. С. 236–242.
11. Krüger S., Vent S., Nörtemann F., Staufer M., Rösch N. The average bond length in Pd clusters Pd_n , $n = 4–309$: A density-functional case study on the scaling of cluster properties // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 2082–2087.

THEORETICAL STUDY OF THE ADSORPTION OF PROPIONIC ACID OVER Cu_{15} AND Pd_{15} CLUSTERS

F.O. Danilov, A.Yu. Skryabina, V.V. Zamalutin, R.S. Shamsiev[@]

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

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

Now the world has a certain interest in methods for producing hydrocarbon fuels from fats. The most modern and advanced way of these reactions is the deoxygenation (decarbonylation / decarboxylation) acids. As catalysts for these reactions palladium nanoparticles are used. Now attempts are being made to replace it with a cheaper metal – copper or nickel. The mechanism of these reactions are currently poorly understood. Great help in resolving this issue may have a quantum-chemical methods. This paper describes the energy characteristics of the various structures that may be implemented in the adsorption molecule fatty acid on copper and palladium clusters.

Key words: quantum-chemical modeling, DFT/PBE, Cu cluster, Pd cluster.