

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 544.476.4:544.412.3:544.15

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА НА ОКСИДНЫХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРАХ

© 2021 г. А. К. Дадаян<sup>a,\*</sup>, Ю. А. Борисов<sup>b</sup>, Ю. А. Золотарев<sup>a</sup>, Н. Ф. Мясоедов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук Институт молекулярной генетики, Москва, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

\*e-mail: dak.img.ras@gmail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

С использованием DFT-расчетов исследован спилловер водорода по неорганическому оксидному носителю. Квантово-химические расчеты модельных каталитических центров строения  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  и  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  проведены методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G\* с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний. Рассчитаны геометрические параметры соединений, электронные характеристики, распределение электронной плотности, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний. Оптимизация геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний выполнены при использовании атомных базисов 6-31G\*. Определена величина энергии активации переноса водорода для этих комплексов. Установлено, что наличие дополнительного положительного заряда на каталитическом центре  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  приводит к резкому снижению энергии активации переноса водорода, величина которой составляет 13.92 ккал/моль. Показано, что образование комплекса воды с каталитическим центром  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  приводит к дальнейшему снижению энергии активации переноса водорода до 5.45 ккал/моль, в согласии с экспериментальными значениями энергии активации спилловер-водорода на оксиде алюминия. Механизм реакции переноса водорода в комплексе адсорбированной воды с заряженным каталитическим центром  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  адекватно отражает механизм спилловера водорода по неорганическому оксидному носителю.

**Ключевые слова:** спилловер водорода, оксидный носитель, энергия активации переноса водорода, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044453721050095

В гетерогенном катализе спилловером называют транспорт активных частиц, сорбированных или образованных на одной фазе, на другую фазу, которая в данных условиях не сорбирует или не образует эти частицы. Водородные атомы, связанные с поверхностными атомами платиновых металлов, могут мигрировать на неорганический носитель, такой как оксид алюминия, силикагель, сульфат бария и углерод. Такие активированные атомы получили название спилловер-водорода (СВ) [1]. Несмотря на то, что процессы, протекающие с участием СВ, известны в течение многих лет, до настоящего времени нет общепринятого мнения о природе СВ. Согласно различным гипотезам, водород мигрирует либо в форме сольватированного протона, либо в виде протон-электронной пары, либо в виде атомарного водорода. Интерес к СВ связан, в частности, с тем, что он значительно повышает количество адсорбированного водорода на пористых углеродных носи-

телях [2, 3]. Показано, что миграция СВ на полупроводниковый неорганический носитель сопровождается протонированием  $\text{TiO}_2$  и переносом электрона в зону проводимости [4–6]. С использованием DFT-расчетов спилловера водорода по поверхности невосстанавливаемого оксида металла было показано, что атомарный водород не может мигрировать в кристаллическую решетку, а также для атомов водорода невозможно объяснить наблюдаемую способность к гидрированию адсорбированных молекул [7]. С использованием модели СВ на графитовой поверхности было установлено, что перенос водорода в виде протона происходит с энергией активации, близкой к экспериментально наблюдаемой, а перенос в виде атома термодинамически невыгоден [8]. Применяя теорию переходного состояния, авторы [9, 10] попытались описать высокой реакционной способностью СВ и его миграцию через газовую фазу.

Дейтерирование поверхностных гидроксильных групп в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и цеолитах широко используется как модельная реакция для исследования спилловера дейтерия, потому что этот процесс легко контролируется методом ИК-спектроскопии. Для H–D-обмена на цеолитах была показана корреляция между кислотностью OH- и OD-групп и реакционной способностью, что может свидетельствовать о ионной природе СВ [11]. В пользу того, что СВ переносится на неорганический носитель в виде положительно заряженной частицы, свидетельствует образование отрицательного заряда на металле платиновой группы [12, 13]. Процессы, основанные на СВ, ускоряются в присутствии воды, что может быть связано с диффузией СВ в виде сольватированного протона [14, 15]. В пользу того, что СВ представляет собой частицу, несущую положительный заряд, свидетельствует то, что гомогенное магнитное поле, будучи направленным перпендикулярно направлению спилловера водорода, замедляет его диффузию по поверхности [16]. Под действием СВ происходит изменение селективности оксидных катализаторов в реакции гидроизомеризации и гидрокрекинга за счет возникновения новых кислотных центров брэнстедовского типа [14, 17, 18].

Перемещение протона по поверхности, содержащей связанную воду и гидроксильные группы, может происходить по эстафетному механизму [19]. В транспорте СВ могут принимать участие адсорбированные на поверхности молекулы воды; получающиеся при этом кислотные центры могут вступать в реакцию изотопного обмена. На новых кислотных центрах, возникших под действием СВ, происходит реакция высокотемпературного твердофазного каталитического изотопного обмена (ВТКИО), которая демонстрирует высокую эффективность для синтеза меченных тритием биологически активных соединений [20].

Уже давно каталитические процессы с участием СВ прочно вошли в промышленное использование, однако механизм реакций, происходящих на образующихся при этом сильных кислотных центрах, все еще недостаточно изучен. Подходом к решению этой задачи можно рассматривать DFT квантово-химическое моделирование диффузии активированного водорода по поверхности оксидных катализаторов. Цель данной работы — DFT квантово-химическое исследование явления спилловера водорода на оксидных носителях.

Ранее при рассмотрении реакций без растворителя в качестве модели кислотного каталитического центра был исследован комплекс  $\text{HAlCl}_4$ . С использованием этого соединения были изучены механизмы реакции каталитического алкилирования адамантана [21] и реакции изотопного обмена водорода в циклопролилглицине [22].

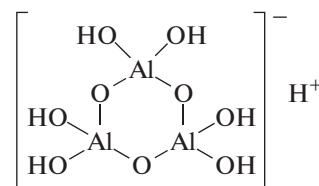
Можно предположить, что некоторым подобием рассмотренного кислотного каталитического центра  $\text{HAlCl}_4$  может быть соединение  $\text{HAl}(\text{OH})_4$  и более сложные модели кластеров оксида алюминия [23].

## МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Проведены квантово-химические расчеты изученных систем методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G\* с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний. Рассчитаны геометрические параметры соединений, электронные характеристики, распределение электронной плотности, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний. Оптимизация геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний проведены с использованием атомных базисов 6-31G\*. Все расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул и расчетом частот нормальных колебаний проведены по программе GAUSSIAN-09 [24] под операционной системой LINUX. DFT B3LYP представляет собой сочетание метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бекке с тремя параметрами (B3) [25, 26] и корреляционного функционального ряда Ли–Янга (LYP) [27]. Для каждой молекулы было оптимизировано геометрическое расположение атомов с использованием аналитических методов расчета. Данными расчета частот нормальных колебаний с использованием вторых производных было подтверждено, что точки стационарности, определенные при оптимизации геометрии, являются минимумами энергии. Выполнены расчеты фрагментов потенциальной поверхности реакций. Переходные состояния реакций рассчитывались методами синхронного транзита QST2 и QST3 [28, 29]. Для установления соответствия полученных переходных состояний предполагаемой реакции использован метод IRC [30].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрен каталитический центр, состоящий из кластера трех атомов алюминия состава  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ , который формально выглядит как следующая кислота:



Заметим, что в такой модели каждый атом алюминия находится в центре тетраэдра и окру-

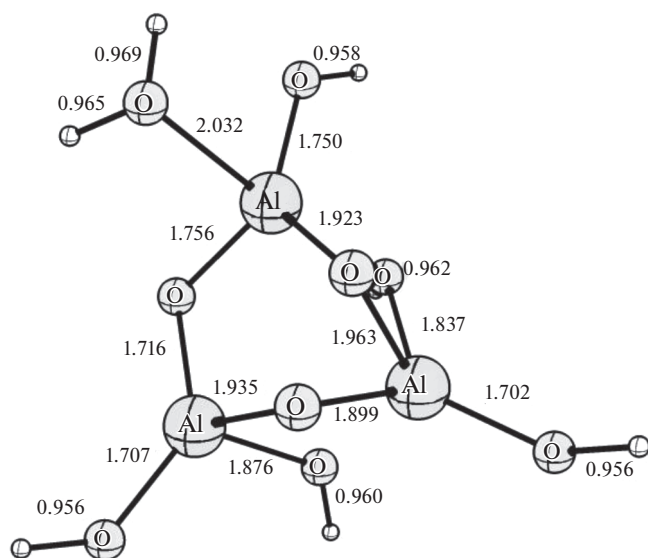


Рис. 1. Строение модельного каталитического центра (незаряженного)  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ .

жен четырьмя атомами кислорода. С помощью расчетов DFT B3LYP/6-31G\* получены данные о строении электронейтрального модельного каталитического центра  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  (рис. 1). На этом же рисунке показаны длины связей в комплексе. Для каталитического центра  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  были выполнены квантово-химические расчеты переходного состояния реакции обмена водорода между соседними гидроксильными группами. Также была рассчитана энергия активации такого переноса водорода, которая превышает 30 ккал/моль. Таким образом, для переноса водорода между соседними гидроксильными группами на таком кластере имеется энергетический запрет. По своим возможностям к осуществлению реакции переноса водорода кластер  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  ближе всего к неактивированному СВ оксиду алюминия.

На рис. 2 показано строение заряженного модельного каталитического центра  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ , который образовался после присоединения протона к каталитическому центру  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ . Для этого каталитического центра были выполнены DFT квантово-химические расчеты переходного состояния реакции обмена водорода между соседними гидроксильными группами и рассчитаны энергии активации. Энергия активации такого переноса водорода составляет 13.92 ккал/моль. Рассчитанная величина энергии активации превышает экспериментальную энергию активации СВ, которая составляет ~5 ккал/моль [19]. Таким образом, на основании расчета методом DFT B3LYP/6-31G\*, сделан вывод о том, что механизм реакции переноса водорода на положительно заряженном каталитическом

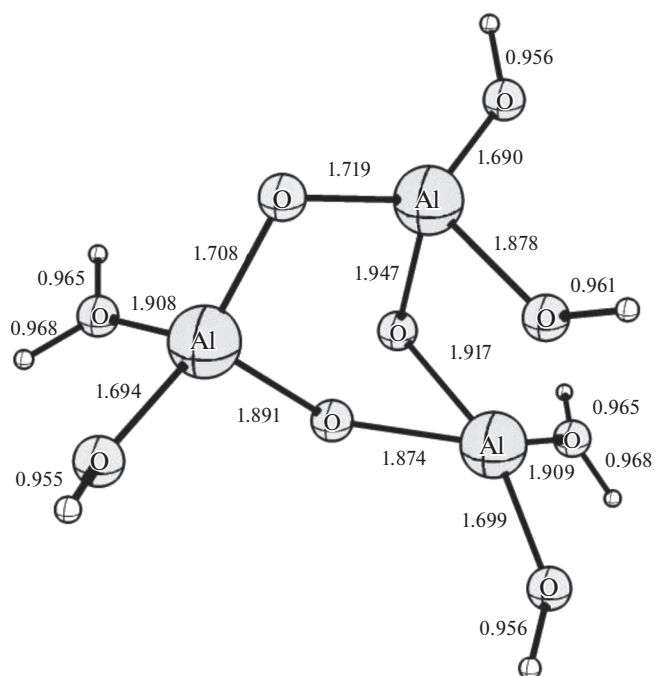


Рис. 2. Строение заряженного модельного каталитического центра  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ .

ском центре, представленном кластером  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ , наиболее полно отражает механизм переноса активированного водорода при спиллере водорода по неорганическому оксидному носителю. Сравнение результатов DFT квантово-химических расчетов на заряженном каталитическом центре  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  и на центре, не несущем дополнительного заряда,  $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  позволяет сделать вывод о том, что наличие положительного заряда на кислотном центре значительно облегчает осуществление реакции переноса водорода между соседними гидроксильными группами.

Известно, что многие каталитические реакции, происходящие с участием СВ, значительно ускоряются в присутствии следовых количеств воды [14, 15]. Для установления влияния адсорбированной воды на параметры переноса водорода в реализации спиллера водорода был проанализирован перенос водорода в комплексе адсорбированной воды с заряженным каталитическим центром  $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$  (рис. 3). Для этого комплекса были выполнены DFT квантово-химические расчеты переходного состояния реакции обмена водорода между водородом адсорбированной воды и кислородом соседней гидроксильной группы каталитического центра (рис. 4). Также была рассчитана энергия активации такого переноса водорода, которая составляет 5.45 ккал/моль, что весьма близко к экспериментально найденной величине энергии активации

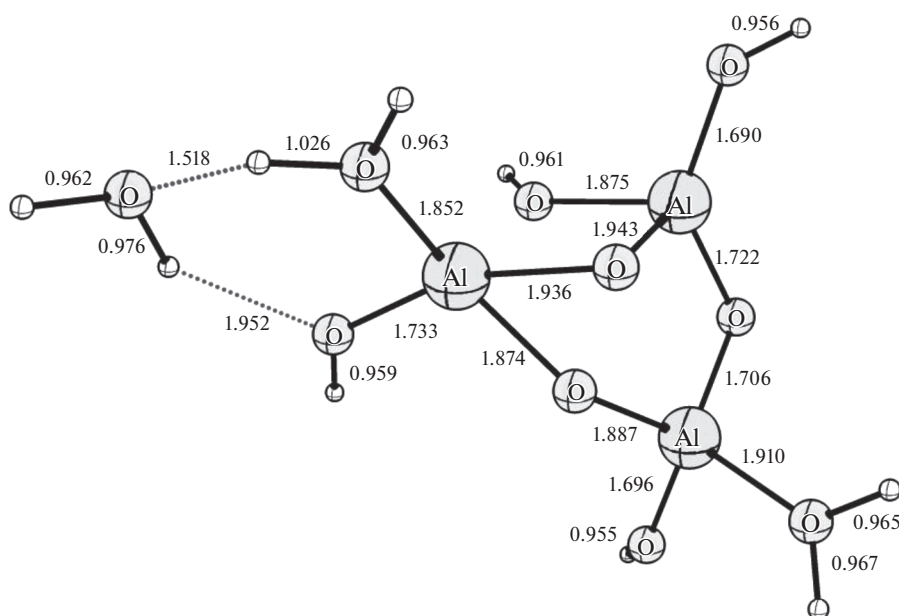


Рис. 3. Строение заряженного модельного каталитического центра  $\text{NH}^+(\text{-Al-O-})_3(\text{OH})_6$  с адсорбированной молекулой воды (модель спилловера водорода).

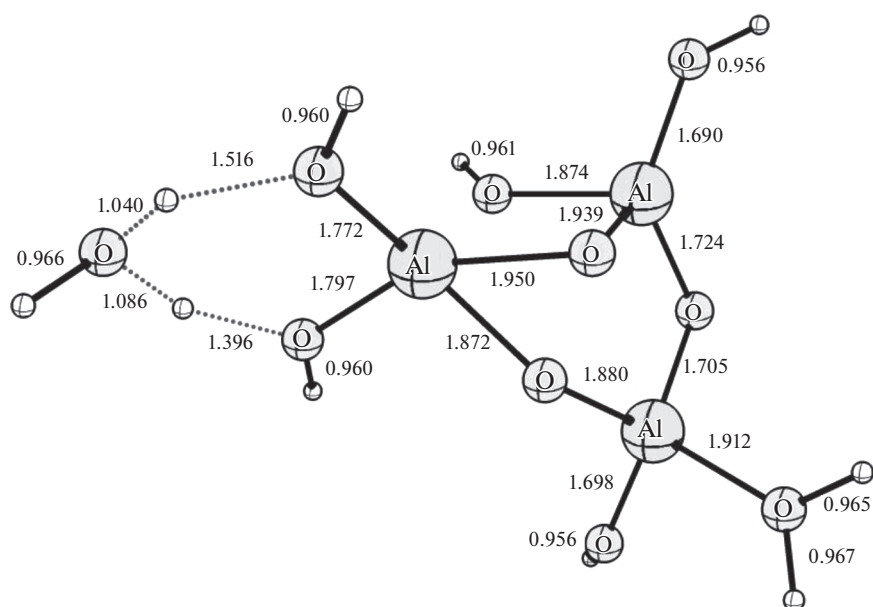


Рис. 4. Строение переходного состояния спилловера водорода на заряженном модельном каталитическом центре  $\text{NH}^+(\text{-Al-O-})_3(\text{OH})_6$  с адсорбированной молекулой воды (модель спилловера водорода).

СВ по поверхности оксида алюминия [19]. На основании DFT квантово-химических расчетов реакции переноса водорода в исследованных модельных кислотных комплексах, образованных кластером оксида алюминия, сделан вывод о том, что механизм переноса водорода в комплексе ад-

сорбированной воды с заряженным каталитическим центром  $\text{NH}^+(\text{-Al-O-})_3(\text{OH})_6$  корректно моделирует спилlover водорода по неорганическому оксидному носителю. Таким образом, спилlover водорода служит переносом положительно заряженных частиц, который сопровож-

дается образованием на поверхности носителя новых сильных кислотных центров бренстедовского типа.

Данная работа поддержана Программой фундаментальных исследований президиума РАН, “Молекулярная и клеточная биология и постгеномные технологии”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Conner W.C., Falconer J.L.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 759.
2. *Lachawiec A.J., Yang R.T.* // J. Phys. Chem. C. 2009, 113, 13933–13939.
3. *Cabria I., López M.J., Fraile S., Alonso J.A.* // Ibid. 2012. V. 116. P. 21179.
4. *Panayotov D.A., Burrows S.P., Yates J.T., Morris J.R.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 22400.
5. *Parambath V.B., Nagar R., Sethupathi K., Ramaprabhu S.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 15679.
6. *Conradie J., Gracia J., Niemantsverdriet J.W.* // Ibid. 2012. V. 116. P. 25362.
7. *Prins R., Palfi V.K., Reiher M.* // Ibid. 2012. V. 116. P. 14274.
8. *Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А., Ласкателев Е.В., Мясоедов Н.Ф.* Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 407.
9. *Ahmed F., Alam Md.K., Suzuki Ai, Koyama M. et al.* J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 15676.
10. *Psofogiannakis G.M., Froudakis G.E.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 4047.
11. *Roland U., Salzer R., Stolle S.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1994. V. 84. P. 1231.
12. *Gutsze A., Roland U., Karger H.G.* // Ibid. 1997. V. 112. P. 417.
13. *Holmberg M., Lundström I.* // J. Appl. Surf. Sci. 1996. V. 93. P. 67.
14. *Roessner F., Roland U., Braunschweig T.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 1536.
15. *Stoica M., Caldararu M., Capritza A., Ionescu N.I.* // J. React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 57. P. 81.
16. *Roland U., Winkler H., Bauch H., Steinberg K.-H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3921.
17. *Yang M., Nakamura I., Fujiimoto K.* // J. Applied Catal., General. 1996. V. 144. P. 221.
18. *Stumbo A.M., Grande P., Delmon B.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. V. 112. P. 211.
19. *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 449.
20. *Zolotarev Yu.A., Dadayan A.K., Borisov Yu.A., Kozik V.S.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 5425.
21. *Bagrii E.I., Borisov Yu.A., Kolbanovskii Yu.A., Maksimov A.L.* // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 56.
22. *Дадаян А.К., Борисов Ю.А., Бочаров Э.В.* // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 3. С. 307. *Dadayan A.K., Borisov Yu.A., Bocharov E.V., Zolotarev Yu. A. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2019. V. 484. № 1. P. 15.
23. *Чукин Г.Д.* Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО “Принта”, 2010. 288 с.
24. Gaussian 09W, Version 7.0, Copyright 1995 -09 Gaussian, Inc.
25. *Parr R.G., Yang Y.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
26. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
27. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
28. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 14. P. 5523.
29. *Schlegel H.B., Robb M.A.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. № 1. P. 43.
30. *Schlegel H.B.* Geometry optimization on potential energy surfaces, in Modern electronic structure theory, Ed. by *D.R. Yarkony Singapore:World Scientific Publishing, 1995.*