

Тема работы:

Активация метана на Cu-содержащих цеолитах. ЯМР-спектроскопическое исследование свойств различных медных центров.

Состав коллектива:

Колганов Александр Александрович, студент пятого курса ФЕН НГУ, лаборант группы ЯМР спектроскопии каталитических превращений углеводов.

E-mail: kolganov@catalysis.ru

Габриенко Антон Алексеевич, к.х.н., н.с. группы ЯМР спектроскопии каталитических превращений углеводов.

E-mail: gabrienko@catalysis.ru, a.gabrienko@g.nsu.ru

Постановка задачи:

Квантово-химический расчет химических сдвигов ^{13}C атомов углерода предполагаемых поверхностных интермедиатов активации метана.

Современное состояние научной проблемы.

Медьсодержащие цеолиты привлекли широкое внимание ученых лишь недавно: в 1986 году Iwamoto и др. обнаружили, что полностью замещенный Cu-ZSM-5 является активным и селективным катализатором восстановления оксидов азота [1]. В 2005 году Groothaert и др. опубликовали статью о селективном окислении метана в метанол с использованием медь-модифицированного цеолита Cu-ZSM-5 при температуре $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2]. Исследования комплексом спектроскопических методов [3] показали, что активным центром данного катализатора является μ -оксодимедные группы Cu–O–Cu. Несмотря на то, что исследования данных цеолитов ведутся достаточно давно, экономически конкурентоспособный процесс прямого селективного окисления метана не был до сих пор разработан. Основная причина этого – в сильной адсорбции метоксидных интермедиатов на поверхности, делающей невозможность удаления продуктов с цеолита в мягких условиях. Поэтому исследование механизма реакций (который на данный момент все еще до конца не изучен) поможет приблизиться к решению вышеупомянутой проблемы.

В ходе выполняемой автором дипломной работы методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле изучался процесс активации метана на медьсодержащем цеолите Cu-ZSM-5. Были записаны спектры ЯМР на ядрах ^{13}C поверхностных интермедиатов, образующихся при реакции метана с медными центрами цеолита (рис. 1). Сложность интерпретации спектров ЯМР метана, адсорбированного на медьсодержащих цеолитах, состоит в недостатке литературных данных: возможность исследования активации метана данным методом на медьсодержащих цеолитах была показана только недавно – в 2015 году [4].

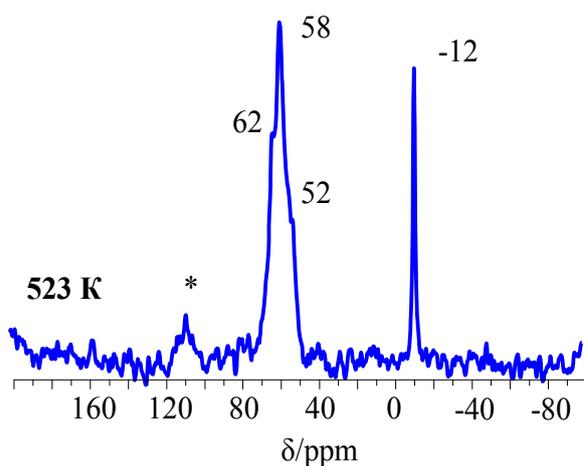


Рис.1 Спектр $^{13}\text{C}[^1\text{H}]/\text{CP MAS}$ ЯМР метана, адсорбированного на медьсодержащий цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$. Перед адсорбцией метана и записью спектров ЯМР цеолит был прокален при температуре 400°C в течение 18 часов в вакууме с целью удаления адсорбированной воды. Звездочками обозначены боковые полосы вращения сигналов ^{13}C ядер.

Использование методов квантовой химии и для расчета химических сдвигов в спектре ЯМР на ядрах ^{13}C могло бы способствовать более надежной интерпретации наблюдаемых спектров ЯМР.

Описание работы

Все расчеты выполнялись на вычислительном кластере ИВЦ НГУ с использованием пакета программ для квантово-химических расчетов Orca 4.0.1 [5].

В качестве расчетных моделей цеолита были выбраны:

1) Кластер (рис. 2), представляющий фрагмент десятичленного кольца цеолита, ZSM-5 и Структура ZSM-5 была взята из базы данных структур цеолитов (iza-structure.org). Подобная модель уже использовалась в работе [3], авторы которой показали, что рассчитанные спектральные параметры (спектры КР и ИК) данной модели хорошо сходятся с экспериментом.

2) Десятичленное кольцо, входящее в состав основного канала цеолита ZSM-5. Данная модель также успешно использовалась в ряде теоретических работ [6, 7]

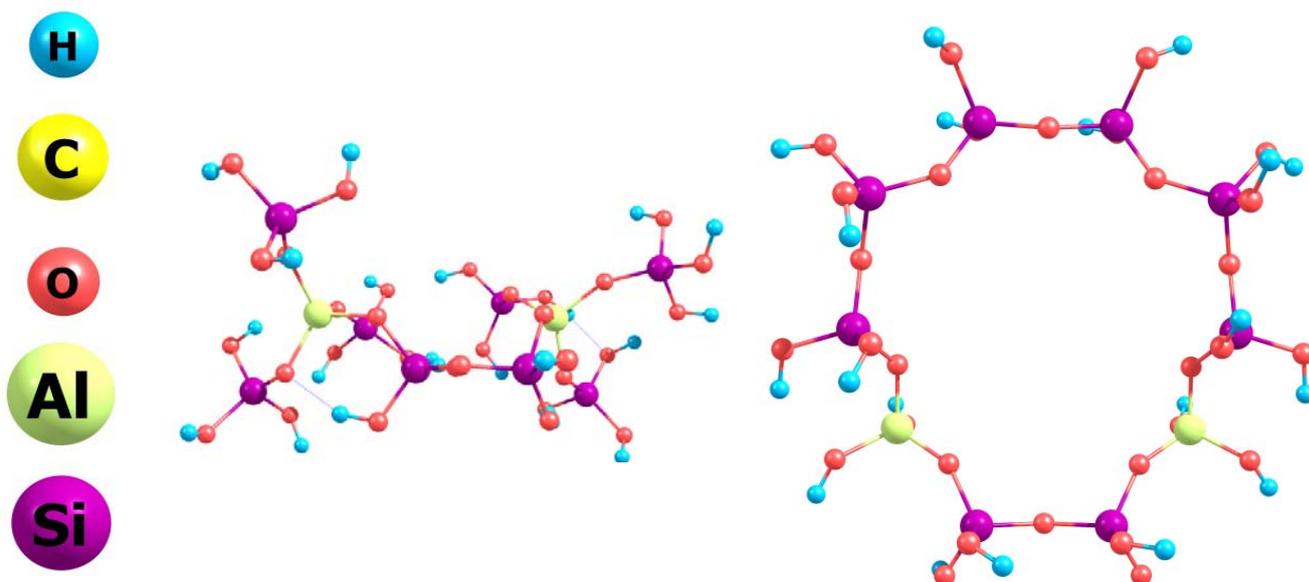


Рис. 2. Слева – структура кластера, справа – демонстрация расположения кластера в структуре цеолита ZSM-5.

Оптимизация геометрии молекул проводилась методом теории функционала плотности [8]. В качестве функционала был выбран B3LYP. Для оптимизации геометрии атомов решетки цеолита был выбран базисный набор 6-31G(d), который позволяет получить оптимальную геометрию с хорошей точностью при достаточно низком времени расчета. Для оптимизации геометрии внекаркасных атомов был использован базисный набор 6-311+G*: поскольку химические сдвиги ЯМР рассчитывались именно для внекаркасных атомов, потому, для геометрии данных структур необходим был больший базисный набор, дающий меньшие ошибки.

Метод расчета химических сдвигов в спектрах ЯМР выбрали, основываясь на анализе, выполненном в работе [9]. Были выбраны: метод GIAO (метод калибровочно-инвариантных атомных орбиталей), базисный набор функций aug-cc-pVDZ для расчётов методом функционала плотности (DFT) с использованием функционалов B3PW91 и PBE0. Использование данного набора методик дает наименьшую ошибку в определении химических сдвигов в ^{13}C ЯМР спектрах [9].

Поскольку метод GIAO сам по себе требует значительное количество временной памяти, поэтому, для упрощения расчета методом DFT, было использован приближение RIJCOSX, упрощающее расчет некоторых интегралов и освобождающее большее количество временной памяти [10].

Визуализация всех структур была выполнена в пакете программ Chemcraft 1.8.

Результаты и обсуждения

В экспериментально полученных спектрах ЯМР обнаруживаются сигналы в области 50-65 м.д., т.е. формы активированного метана, которые соответствуют различного вида метоксидам ($-\text{OCH}_3$). Расположение метоксидов в модельных решетках цеолита было выбрано из хода из предположений, выдвинутых в ходе исследовательской работы и руководствуясь информацией из литературных источников [4, 12]:

1) Метильная группа, связанная с атомом кислорода мостиковой группы SiOAl , причем атом алюминия находится в T_1 - позиции. Данный тип метоксидов в цеолитах ZSM-5 хорошо описан в литературе и имеет химический сдвиг 58-59 м.д., потому может служить в качестве калибровочного.

2) Терминальный метоксид вида SiOCH_3 . Выбрана, поскольку в части литературных источников указывается возможное соответствие сигнала в области ~53 м.д. данному типу метоксидов.

3) Молекула метанола, адсорбированная на два внекаркасных атома меди. В актуальных литературных источниках [3,14] указан, как конечный продукт превращения метана на медьсодержащих цеолитах.

Геометрия каждой из вышперечисленных структур была оптимизирована, причем, в соответствии с работой [3], декартовы координаты всех атомов кремния были фиксированы на протяжении всей оптимизации. Далее методом GIAO проводился расчет химического экранирования атома углерода, входящего в состав соответствующих метильных групп. Химические сдвиги ядер углерода рассчитывались по следующей формуле: $\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma + \delta_{\text{ref}}$, где δ – химический сдвиг интересующего ядра, δ_{ref} – химический сдвиг стандарта, σ_{ref} – рассчитанное химическое экранирование ядра стандарта, σ – рассчитанное химическое экранирование интересующего ядра. В качестве стандарта был выбран тетраметилсилан, для которого $\delta_{\text{ref}} = 0$ м.д., потому формулы для расчетов химических сдвигов формулы были следующими (таблица 1).

Таблица 1. Формулы для расчета химических сдвигов.

Функционал	Формула для расчета
V3PW91	$\delta = 192.5 - \sigma$
PBE0	$\delta = 196.3 - \sigma$

Вначале были рассчитаны значения химического сдвига для метильных группы, связанных с атомами кислорода мостиковых центра вида Si-O-Al в (рис. 3). Поскольку поверхностные частицы данного вида хорошо описаны для различных металлсодержащих цеолитов (^{13}C ЯМР химические сдвиги атомов углерода равны 58 м.д. [13-15]), данный

расчет использовался для проверки пригодности используемого нами метода. Результаты расчетов указаны в таблице 2.

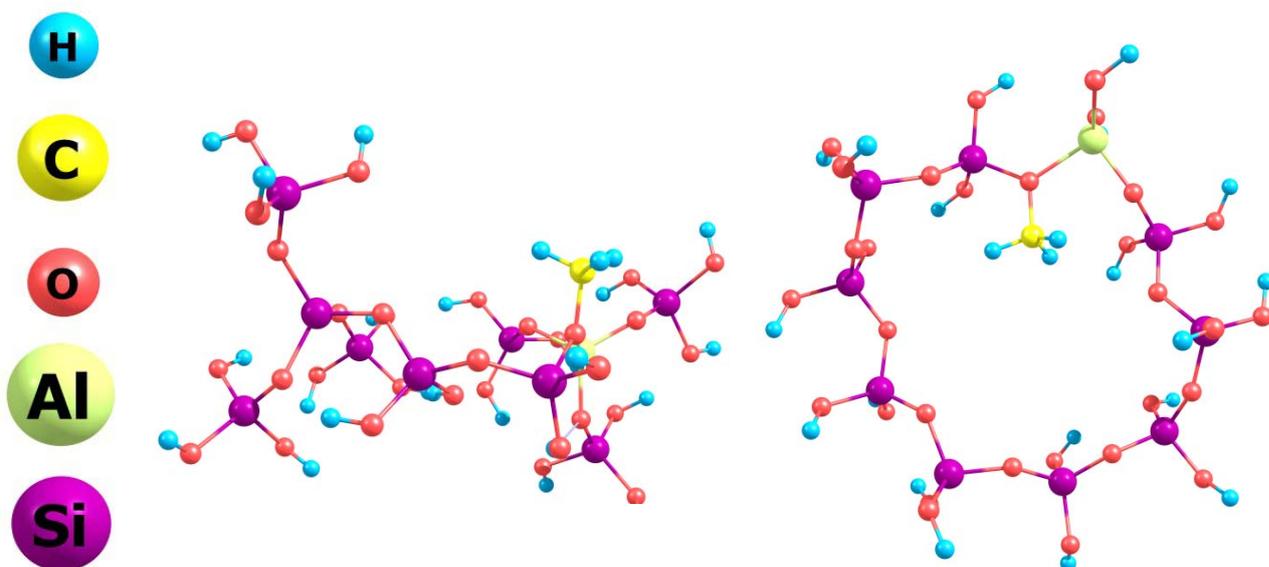


Рис. 3. Оптимизированные (B3LYP/6-31G*) структуры, содержащие метильную группу, которая связана с решеткой цеолита. Слева – кластер, справа – кольцо.

Таблица 2. Результаты расчета химических сдвигов.

Функционал / Модель	Фрагмент кольца	Кольцо
V3PW91	57.8 м.д.	58.3 м.д.
PBE0	57.6 м.д.	58.0 м.д.

Как видно из таблицы, во всех 4 случаях результаты показывают очень хорошую сходимость с экспериментальным данным (58 м.д.). Таким образом, был сделан вывод о том, что данные вычислительные методы могут быть использованы для расчета химических сдвигов ядер углерода ^{13}C с приемлемой точностью.

Для сигнала в области 52 м.д были высказаны следующие предположения: возможно отнесение к сильноадсорбированному на решетке цеолита метанолу и к метильной группе, связанной с силанольными (концевыми) группами цеолита (SiOCH_3) (рис. 4) [13-15, 17]. Расчет в данной работе выполнен для второго типа метоксидов.

Таблица 3. Результаты расчета химических сдвигов.

Функционал / Модель	Фрагмент кольца	Кольцо
V3PW91	57.1 м.д.	55.0 м.д.
PBE0	56.7 м.д.	54.8 м.д.

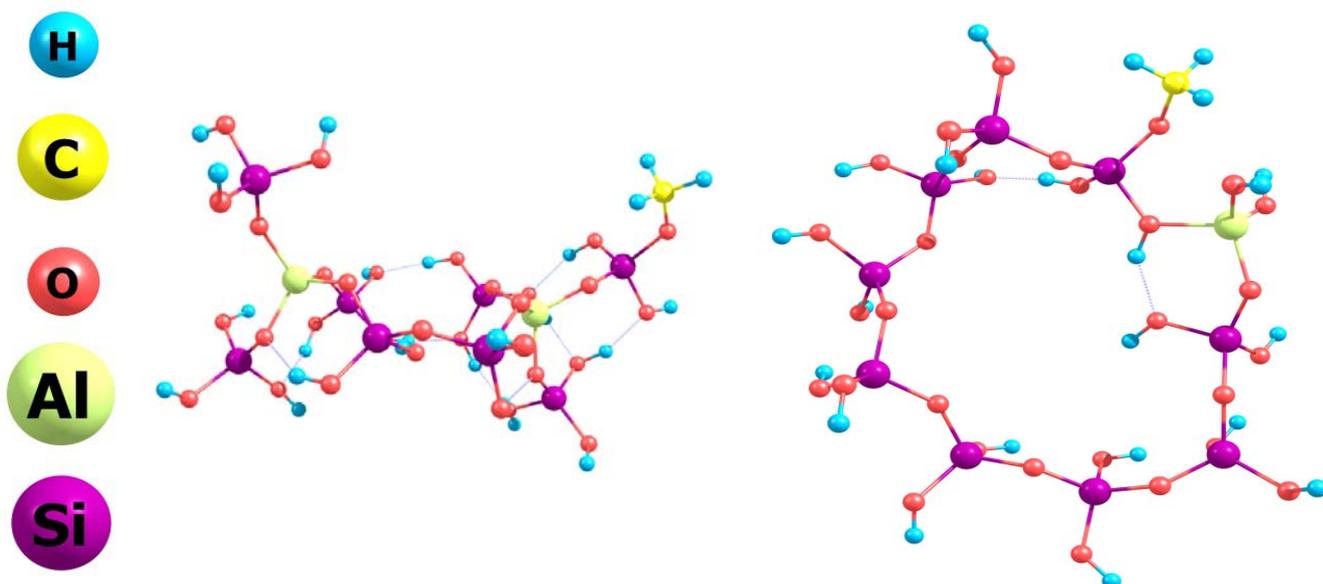


Рис. 4. Оптимизированные (B3LYP/6-31G*) структуры, содержащие метильную группу, связанную с концевой группой. Слева – кластер, справа – кольцо.

Результаты таблицы 3 показывают, что, скорее всего выбранное нами предположение неверно. Все химические сдвиги значительно (на ~3-5 м.д.) отличаются от предполагаемого для данного химического сдвига экспериментального значения (~ 52 м.д.).

Далее были рассчитаны химические сдвиги атома углерода метанола, адсорбированного на внекаркасные атомы меди (рис. 5). Нами было сделано предположение о том, что именно данной структуре соответствует химический сдвиг в области 62 м.д.

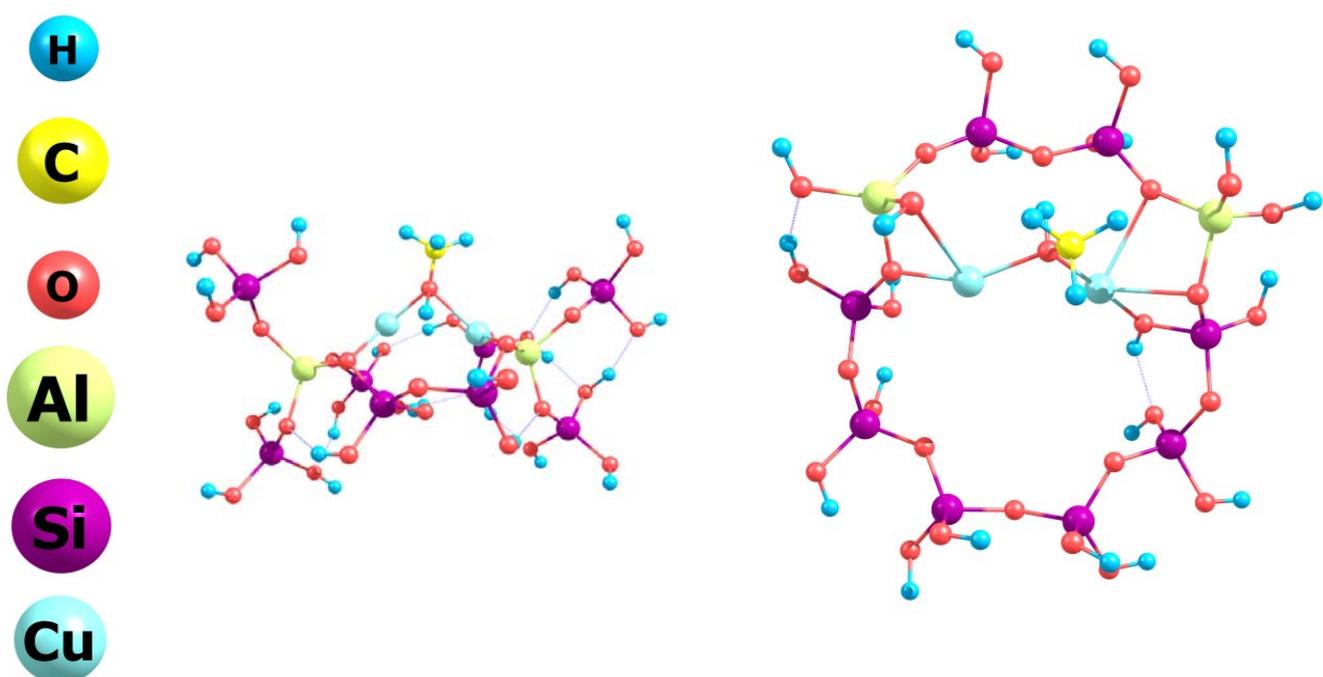


Рис. 5. Оптимизированные (B3LYP/6-31G*) структуры, содержащие адсорбированный на атомы меди метанол. Слева – кластер, справа – кольцо.

Функционал / Модель	Фрагмент кольца	Кольцо
V3PW91	59.7 м.д.	65.1 м.д.
PBE0	60.3 м.д.	65.4 м.д.

В обоих случаях, расчетные значения химических сдвигов отличаются от предполагаемого экспериментального на 2-3 м.д. (в меньшую сторону – для кластера, в большую сторону – для кольца). Однако, данная разница гораздо меньше, чем для предыдущего случая. Возможно, повторение расчета с использованием более точного метода для оптимизации геометрии даст более близкий к экспериментальному значению результат.

Результаты работы.

Используя метод функционала плотности, были выполнены квантово-химические расчеты кластерной модели цеолита Cu-ZSM-5. Были оптимизированы структуры предполагаемых метоксидных интермедиатов активации метана, которые образуются на поверхности цеолита Cu-ZSM-5. Для данных структур были рассчитаны химические сдвиги ядер углерода-¹³C. Методом GIAO-DFT подтвердили предполагаемое отнесение химического сдвига в области 58 м.д. конкретному поверхностному интермедиату (58 м.д. SiO(CH₃)Al), образующимся в результате активации метана, Используя квантово-химические расчеты опровергли предположение о соответствии химического сдвига на 52 м.д. к метильной группе, связанной с силанольной группе цеолите (SiOCH₃). Было рассчитано значение химического сдвига атома углерода метанола, адсорбированного на внекаркасные медные центры. В дальнейшем, работа по расчетам ¹³C химических сдвигов будет продолжена.

Использование вычислительных мощностей кластера ИВЦ НГУ позволило значительно ускорить трудоемкие вычисления, такие как оптимизация геометрии и расчеты химических сдвигов ядер ¹³C.

Список литературы

1. Iwamoto M., Furukawa H., Mine Y., Uemura F., Mikuriya S. I., Kagawa S. Copper(II) Ion-Exchanged Zsm-5 Zeolites as Highly-Active Catalysts for Direct and Continuous Decomposition of Nitrogen Monoxide // Journal of the Chemical Society-Chemical Communications. , 1986. Doi 10.1039/C39860001272 № 16., С. 1272-1273.
2. Groothaert M. H., Smeets P. J., Sels B. F., Jacobs P. A., Schoonheydt R. A. Selective oxidation of methane by the bis(mu-oxo)dicopper core stabilized on ZSM-5 and mordenite zeolites // Journal of the American Chemical Society., 2005., Т. 127, № 5., С. 1394-1395.
3. Woertink J. S., Smeets P. J., Groothaert M. H., Vance M. A., Sels B. F., Schoonheydt R. A., Solomon E. I. A [Cu2O](2+) core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to

- methanol // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. , 2009., T. 106, № 45., C. 18908-18913.
4. Narsimhan K., Michaelis V. K., Mathies G., Gunther W. R., Griffin R. G., Roman-Leshkov Y. Methane to Acetic Acid over Cu-Exchanged Zeolites: Mechanistic Insights from a Site-Specific Carbonylation Reaction // Journal of the American Chemical Society., 2015., T. 137, № 5., C. 1825-1832.
5. Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science., 2012., T. 2, № 1., C. 73-78.
6. Yumura T., Hirose Y., Wakasugi T., Kuroda Y., Kobayashi H. Roles of Water Molecules in Modulating the Reactivity of Dioxygen-Bound Cu-ZSM-5 toward Methane: A Theoretical Prediction // ACS Catalysis., 2016., T.6., C. 2487-2495
7. Mahyuddin M., Tanaka T., Shiota Y., Staykov A., Yoshizawa K. Methane Partial Oxidation over $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ and $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ Active Species in Large-Pore Zeolites. ACS Catalysis., 2018., T.8.,C. 1500-1509.
8. Kohn W., Becke A. D., Parr R. G. Density functional theory of electronic structure // Journal of Physical Chemistry. 1996., T. 100, № 31., C. 12974-12980.
9. Toomsalu E., Burk P. Critical test of some computational methods for prediction of NMR H-1 and C-13 chemical shifts // Journal of Molecular Modeling., 2015., T. 21, № 9.
10. Izsak R., Neese F. An overlap fitted chain of spheres exchange method // Journal of Chemical Physics., 2011., T. 135, № 14.
11. Smeets P. J., Hadt R. G., Woertink J. S., Vanelderen P., Schoonheydt R. A., Sels B. F., Solomon E. I. Oxygen Precursor to the Reactive Intermediate in Methanol Synthesis by Cu-ZSM-5 // Journal of the American Chemical Society., 2010., T. 132, № 42., C. 14736-14738.
12. Li G. N., Vassilev P., Sanchez-Sanchez M., Lercher J. A., Hensen E. J. M., Pidko E. A. Stability and reactivity of copper oxo-clusters in ZSM-5 zeolite for selective methane oxidation to methanol // Journal of Catalysis., 2016., T. 338., C. 305-312.
13. Bosacek V. Formation of Surface-Bonded Methoxy Groups in the Sorption of Methanol and Methyl-Iodide on Zeolites Studied by C-13 Mas Nmr-Spectroscopy // Journal of Physical Chemistry. , 1993., T. 97, № 41., C. 10732-10737.
14. Jiang Y. J., Hunger M., Wang W. On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites // Journal of the American Chemical Society. , 2006. , T. 128, № 35. , C. 11679-11692.
15. Wang W., Seiler M., Hunger M. Role of surface methoxy species in the conversion of methanol to dimethyl ether on acidic zeolites investigated by in situ stopped-flow MAS NMR spectroscopy // Journal of Physical Chemistry B., 2001., T. 105, № 50., C. 12553-12558.
16. Sushkevich V. L., Palagin D., Ranocchiari M., van Bokhoven J. A. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol // Science., 2017., T. 356, № 6337., C. 523-+.
17. Wang W., Buchholz A., Arnold A., Xu M. C., Hunger M. Effect of surface methoxy groups on the Al-27 quadrupole parameters of framework aluminum atoms in calcined zeolite H-Y // Chemical Physics Letters., 2003., T. 370, № 1-2., C. 88-93.