

Отчет о проделанной работе с использованием оборудования НГУ

1. Тема работы

Изучение реакции селективного окисления глюкозы на Au/Pd наночастицах в щелочной среде методом теории функционала плотности.

2. Аннотация

Методом теории функционала плотности изучена реакция окисления глюкозы в глюконовую кислоту в щелочной среде на биметаллическом катализаторе Au₅₂Pd₁₃. Показана возможность существования двух путей реакции. Первый маршрут завершается образованием на поверхности катализатора H₂O₂ и глюконат иона, прочно связанного с металлической частицей (243 кДж/моль). Во втором случае, каталитический процесс завершается образованием глюконовой кислоты, переход которой щелочное окружение менее энергетически затретен (109 кДж/моль). В последнем случае, глюконат ион может образовываться в щелочном окружении. Исходя из полученных энергетических характеристик, второй реакционный путь представляется более вероятным.

3. Состав коллектива:

Шор Елена Александровна, к.х.н., с.н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, eshor1977@gmail.com, руководитель

Шор Алексей Маркович, к.х.н., с.н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, am.shor@yandex.ru, исполнитель

Лалетина Светлана Сергеевна, к.х.н., н.с., ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, shkulepo@rambler.ru, исполнитель

Михлина-Утебаева Анна Васильевна, аспирант ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, научный руководитель Шор Е. А., anyou-tka@mail.ru, исполнитель

4. Финансовая поддержка

Данная работа выполняется по Российскому базовому исследовательскому проекту № FWES-2021–0012 Института химии и химической технологии СО РАН в 2021-2025 г

5. Описание работ:

5.1. Постановка задачи.

Целью данного проекта являлось теоретическое изучение механизма реакции каталитического окисления глюкозы до глюконовой кислоты, идущей на поверхности бинарных золото-палладиевых наноразмерных катализаторов в щелочной среде. Требовалось определить возможные интермедиаты реакции и энергетические барьеры, их разделяющие. Полученные данные позволили бы указать наиболее выгодный маршрут реакции.

5.2. Современное состояние проблемы

Глюкоза это один из наиболее важных и широко распространенных моносахаридов в природе. Глюкоза является исходным продуктом производства глюконовой кислоты – важнейшего соединения, лежащим в основе производства различной фармацевтической и пищевой продукции, различных моющих средств и биоразлагаемых полимеров [1-3]. Все это стимулировало изучение конверсии глюкозы в глюконовую кислоту различными химическими методами [4,5]. Основным способом получения глюконовой кислоты является, в настоящее время, ферментативный катализ [3]. В тоже время, изучаются

возможности применения гетерогенного катализа для прямого селективного окисления глюкозы, поскольку он потенциально может быть более эффективным, при этом оказывая меньший негативный эффект на окружающую среду [6,7].

Одними из наиболее перспективных являются катализаторы на основе на основе нанокластеров золота и его сплавов с другими металлами, в частности палладием. Данные катализаторы демонстрируют высокую каталитическую активность в жидкой щелочной среде [8,9]. Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, теоретические исследования редки, носят не систематический характер с использованием небольших кластеров золота размером 1-3 атома [10].

Список литературы:

1. A. M. Canete-Rodriguez, I. M. Santos-Duenas, J. E. Jimenez-Hornero, A. Ehrenreich, W. Liebl, I. Garcia-Garcia, *Process. Biochem.* 51 (2016) 1891–1903.
2. Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* 223 (2004)122–133.
3. N. Thielecke, M. Aytimir, U. Prusse, *Catal. Today* 121 (2007) 115–120.
4. G. Diamond, A. Hagemeyer, V. Murphy, V. Sokolovskii, *Comb. Chem.High. T. Scr.* 21 (2018) 616–630.
5. K. Morawa Eblagon, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B*, 184 (2016) 381–396.
6. V.B. Thaore, R.D. Armstrong, G.J. Hutchings, D.W. Knight, D. Chadwick, N. Shah, *Chem. Eng. Res. Des.* 153 (2020) 337.
7. V. Thaore, D. Chadwick, N. Shah, *Chem. Eng. Res. Des.* 135 (2018) 140–152.
8. H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima, *J. Catal.* 305 (2013) 7–18.
9. P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi, *App. Catal. A: General* 297 (2006) 1–7.
10. J. Jitonnorn, C. Sontag, *Chiang Mai J. Sci.* 43 (2016) 825-833.

5.3. Подробное описание работ, включая используемые алгоритмы

Все расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности с помощью квантово-механического программного пакета VASP, в периодических граничных условиях [1,2]. В качестве обменно-корреляционного GGA функционала использовался неэмпирический функционал PBE [3] совместно с эмпирическими дисперсионными поправками D3 [4]. В качестве модельного золото-палладиевого катализатора использовался нанокластер в форме икосаэдра, состоящий из 55 атомов Au₄₂Pd₁₃. Кластер имел core-shell структуру с ядром из 13 атомов палладия и оболочкой из 42 атомов золота (Рис. 1). Периодическая ячейка представляла собой куб со стороной 25 Å, что сводило к минимуму возможное взаимодействие между кластерами, находящимися в соседних ячейках. Все расчеты выполнялись в Г-точке. Электронное строение описывалось с помощью базиса плоских волн, ограниченных энергиями до 415 эВ. Энергетический критерий оптимизации электронной конфигурации составлял 10⁻⁷ эВ. Критерий сходимости структурной оптимизации кластеров и молекул составлял 10⁻³эВ/Å. Сольватационный эффект моделировался в рамках метода VASPsol [5,6], в котором растворитель рассматривался как непрерывная поляризуемая среда, и был применен к структурам, полученным в газовой фазе, без дальнейшей оптимизации. Для оценки свободной энергии Гиббса были рассчитаны энергии нулевых колебаний и соответствующие термодинамические коррекции. Энергии Гиббса реакций в растворе были рассчитаны с помощью термодинамических циклов [7].

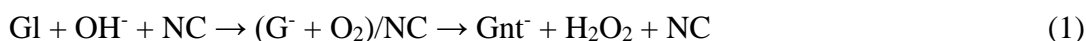
Список литературы:

1. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558-561.
2. G. Kresse, Furthmüller *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.
3. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Chem. Lett.* 77 (1996) 1758.

- S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104.
- K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias, R. G. Hennig J. Chem. Phys. 140 (2014) 084106.
- K. Mathew, V. S. C. Kolluru, S. Mula, S. N. Steinmann, R. G. Hennig J. Chem. Phys. 151 (2019) 234101.
- D. A. McQuarrie, J. D. Simon Molecular Thermodynamics, University Science Books, 1999.

5.4. Полученные результаты

Экспериментаторами был предложен механизм, в котором глюкоза в щелочной среде взаимодействовала со свободными OH^- группами, с образованием гидратированной формы глюкозы (депротонированный диол) (Рис. 1). На следующем этапе диол и молекулярный кислород совместно адсорбируются на катализаторе [1,2]. Схема данной реакции представлена уравнением 1:



здесь Gl – ациклическая глюкоза, G^- - гидратированная форма глюкозы, Gnt^- - глюконат анион, NC – nano частица катализатора.

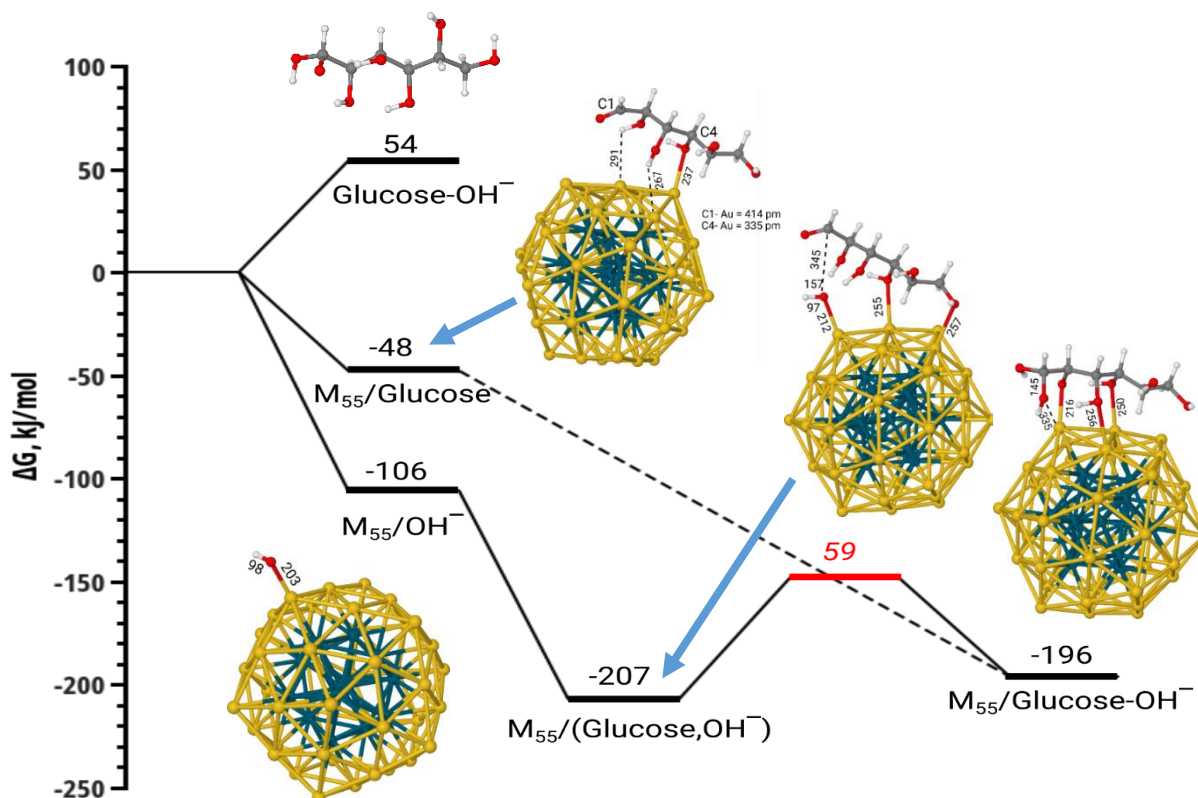


Рисунок 1. Возможные варианты образования депротонированного диола (Glucose-OH^-)

Согласно предложенным механизмам [1,2], предварительным шагом, необходимым для протекания реакции, является образование депротонированного диола глюкозы (Glucose-OH^-), как результат взаимодействия свободной гидроксильной группы (OH^-) с углеродным атомом альдегидной группы ($-\text{CHO}$) ациклической глюкозы (Glucose). Предполагается, что данный процесс происходит в водной среде без участия катализатора. Однако в водной щелочной среде данный комплекс становится метастабильным с положительной энергией связи равной 54 кДж/моль (Рис. 1). В тоже время, OH^- группа адсорбируется на металлическом кластере с энергией равной 106 кДж/моль. В свою

очередь, адсорбция глюкозы на кластере $\text{Au}_{42}\text{Pd}_{13}$ из водного окружения так же энергетически выгодна (-48 кДж/моль). Всё это указывает на то, что до взаимодействия друг с другом глюкоза и гидроксильная группа более вероятно адсорбируются на поверхности катализатора. При этом, исходя из полученных энергетических характеристик, первой адсорбируется OH^- группа, с последующей адсорбцией глюкозы. Отметим, что присутствие гидроксильной группы увеличивает энергию адсорбции глюкозы на золото-палладиевой наночастице до -101 кДж/моль, что объясняется отрицательным зарядом, принесенным на металлический кластер OH^- группой. Как показывают расчеты, образование Glucose-OH^- на $\text{Au}_{42}\text{Pd}_{13}$ требует преодоления энергетического барьера равного 59 кДж/моль (Рис. 1). Полученный комплекс характеризуется адсорбционной энергией в -196 кДж/моль.

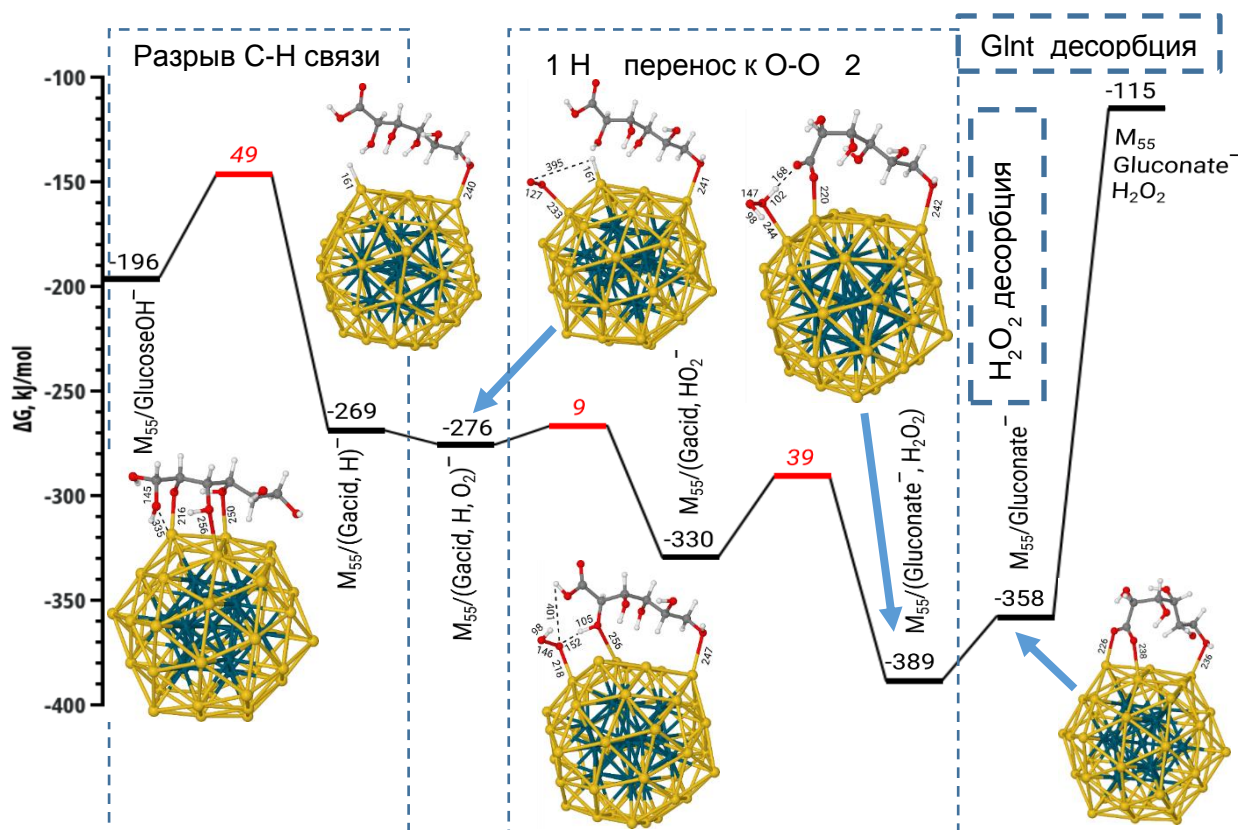


Рисунок 2. Энергетический профиль реакционного механизма, ведущий к образованию поверхностного глюконат иона.

Расчётные данные показывают, на первом этапе непосредственно окислительного процесса окисление диола происходит без участия кислорода, за счет окислительного дегидрирования. Это выражается в разрыве C-H связи в группе $-\text{CHOH}^-$ и переносе протона на поверхность кластера $\text{Au}_{42}\text{Pd}_{13}$ (Рис. 2). Как результат, на поверхности катализатора образуется глюконовая кислота. Данный комплекс на 73 кДж/моль более стабилен, чем адсорбированный депротонированный диол. Энергетический барьер, разделяющий эти две формы, составляет 49 кДж/моль.

Последующие реакционные шаги включают в себя адсорбцию O_2 и перенос на него поверхностного протона, с образованием $-\text{OOH}^-$ группы (Рис. 2). Данный процесс достаточно быстрый, поскольку адсорбция кислорода происходит спонтанно, а перенос протона требует всего 9 кДж/моль. В тоже время, выгода от такого процесса составляет 54 кДж/моль. На следующем шаге, глюконовая кислота может потерять еще один протон в

результате разрыва О-Н связи в кислотном фрагменте $-\text{COOH}$ и образовании адсорбированного H_2O_2 и глюконат иона. Энергетический барьер, который требуется преодолеть на данном шаге равен 39 кДж/моль, что на 10 кДж/моль меньше, чем при разрыве С-Н связи. Энергетический эффект данного процесса составляет 59 кДж/моль, приводит к формированию наиболее прочно связанного поверхностного комплекса с энергиями адсорбции -389 кДж/моль, относительно исходных реагентов, и -274 кДж/моль, относительно продуктов реакции. Энергия адсорбции глюконат иона составляет -243 кДж/моль (Рис. 2). Столь высокая энергия адсорбции является значительным препятствием, не позволяющим извлечь продукты реакции с поверхности катализатора.

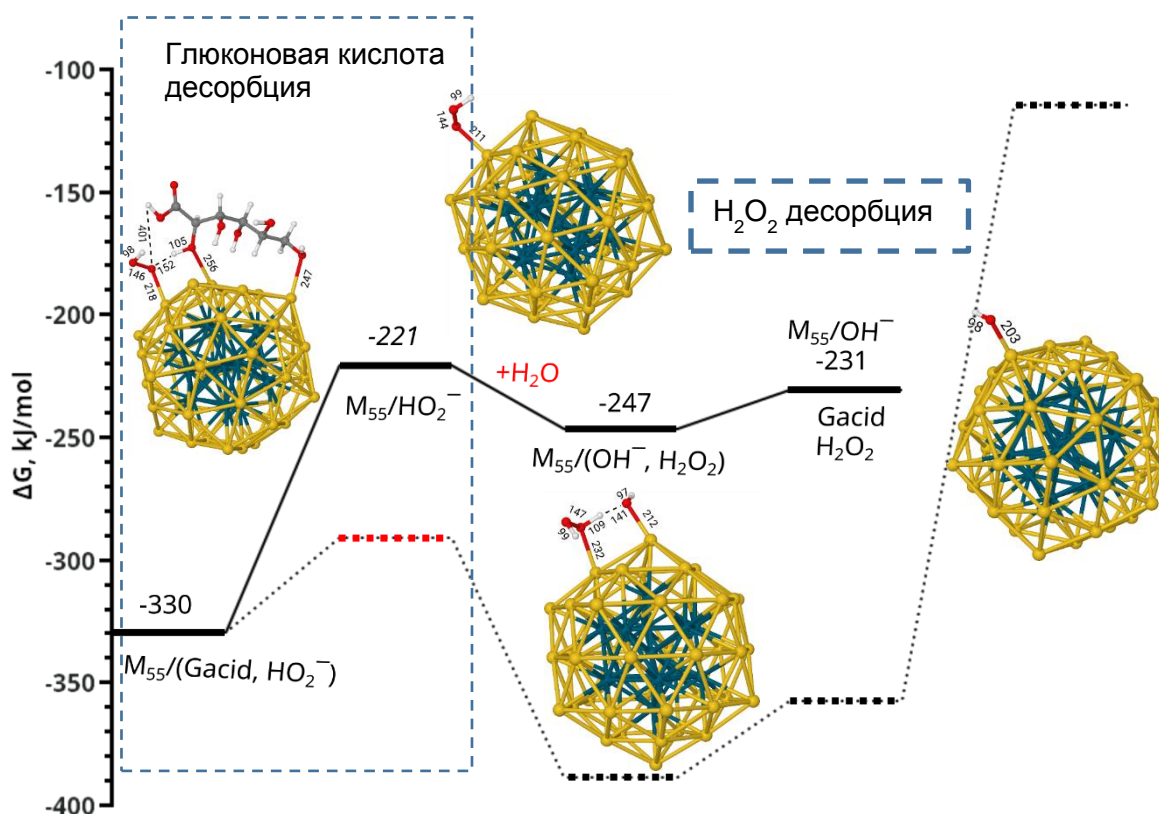


Рисунок 3. Реакционный путь исключаяющий образование поверхностного глюконат иона.

Нами был рассмотрен альтернативный маршрут, в котором в раствор переходит глюконовая кислота, образующаяся в результате дегидрирования депротонированного диола. Энергия адсорбции глюконовой кислоты на золото-палладиевой наночастице составляет -109 кДж/моль, что более, чем в два раза ниже энергии адсорбции глюконат иона (Рис. 3). Как следствие, глюконовая кислота с большей вероятностью переходит в щелочной растворитель, чем отрицательно заряженный глюконат ион. Отметим, что в этом случае оставшаяся на кластере $\text{Au}_{42}\text{Pd}_{13}$ $-\text{OON}^-$ группа быстро взаимодействует с адсорбированной водой с образованием поверхностных H_2O_2 и OH^- .

Таким образом, теоретическое исследование каталитического окисления глюкозы в глюконовую кислоту в щелочном окружении показало, что образование гидротированной глюкозы (депротонированного диола) происходит не в щелочном растворе, но на поверхности золото-палладиевого катализатора. Сам окислительный процесс включает в себя дегидрирование диола и образование поверхностной глюконовой кислоты. Дальнейшие шаги могут включать в себя взаимодействие с кислородом, что приводит к образованию глюконат иона. Однако, высокая прочность поверхностного комплекса

глюконат иона делает его перенос в раствор маловероятным, делая более вероятным перенос в раствор глюконовой кислоты.

Список литературы:

1. M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi Adv. Synth. Catal. 384 (2006) 313-316.
2. P. Beltrame, M. Comotti, C. Della Pina, M. Rossi Appl. Catal. A 297 (2006) 1-7.

5.5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Системы, моделируемые в данной работе, содержали до 90 различных атомов, что составляло около 700 электронов, которые надо было моделировать квантово-механическими методами. Вычислительный кластер Новосибирского госуниверситета смог предоставить вычислительные мощности адекватные размерам изучаемых моделей. Для различных задач были использованы от 30 до 60 ядер, что позволило выполнять расчеты в относительно приемлемые сроки.