

# Селективное/полное окисление — функция радикального характера кислорода?

Малыхин С.Е.  
(отчёт о работе по проекту)

11 апреля 2010 г.

## 1 Введение

Фрагмент  $[\text{FeO}]^{2+}$  входит в состав различных активных центров, например, катализатора селективного окисления закисью азота  $\text{N}_2\text{O}/\text{FeZSM-5}$  [1], реактива Фентона ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{водный р-р Fe}^{2+}$ ) [2, 3], таурин альфа-кетоглутарат оксигеназы<sup>1</sup> [4]. Для последнего фермента активный центр  $[\text{FeO}]^{2+}$  (так называемый интермедиат J) довольно хорошо охарактеризован с помощью мёссбауэровской спектроскопии с переменным магнитным полем [5], EXAFS спектроскопии [6], а также спектроскопии резонансного комбинационного рассеивания [7]. Активный интермедиат J способен гидроксिलировать различные углеводороды, в том числе бензол и метан [4].

Преобладает точка зрения, что интермедиат J представляет собой структуру с железом в степени окисления 4+, то есть  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  [8]. Однако, в случае  $\text{N}_2\text{O}/\text{FeZSM-5}$ , считается, что активный центр содержит кислород в радикальном состоянии [1], то есть реализуется скорее  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$  структура, а не  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ . Эта точка зрения обоснована данными по мёссбауэровской спектроскопии [9] и спектроскопии резонансного неэластичного рассеивания рентген-лучей [10]. Упомянутые  $[\text{FeO}]^{2+}$ -центры обладают очень и очень схожей химической активностью.

Ранее нами показана возможность формирования двух типов отдельных состояний  $[\text{FeO}]^{2+}$  центра: феррильного  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  и анион-радикального  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ , в зависимости от локальной геометрии [11]. Было установлено, что для всех гипотетических структур, способных образоваться в условиях обработки цеолита  $\text{Fe}/\text{ZSM-5}$  можно найти как  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ , так и  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$  состояния [12].

## 2 Цель проекта и основные задачи

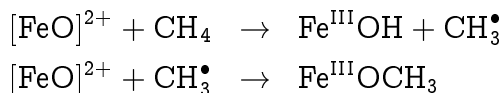
Вопрос, на который предстоит ответить – как сказывается электронное строение  $[\text{FeO}]^{2+}$  центра на механизме реакции окисления метана, насколько важен радикальный характер кислорода, влияет ли он на предпочтительный маршрут реакции – ведёт ли он к полному или селективному окислению?

Схема окислительного процесса состоит из двух стадий. Первая – окисление до целевого продукта, вторая – дальнейшее окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В данной работе под целевым продуктом мы подразумеваем гидроксильированный углеводород, то есть  $\text{RH} \rightarrow \text{ROH}$ . Селективным окислением метана мы считаем реакцию  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ .

---

<sup>1</sup>taurine- $\alpha$  KG dioxygenase (TauD)

Для того, чтобы окисление обладало требуемой селективностью, механизм реакции должен исключать варианты, при которых ничто не препятствует дальнейшему окислению. Если АЦ в одну стадию производит молекулу  $\text{CH}_3\text{OH}$ , адсорбированную на  $\text{Fe}^{2+}$ , то вероятность последующего процесса  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$  довольно велика, однако, если образуются прочносвязанные формы  $\text{Fe}-\text{OCH}_3$  и  $\text{Fe}-\text{OH}$ , то дальнейшее окисление практически исключено. Из общих соображений ясно, что энергия связи  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{Fe}^{2+}$  намного меньше, чем  $\text{OCH}_3^-$  с  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким образом, реакция  $[\text{FeO}]^{2+} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{CH}_3\text{OH}$  скорее всего соответствует полному окислению, в то время как реакции



– селективному варианту окисления.

Цель представленной работы состоит в том, чтобы с помощью простой параметрической модели, на основе кластера  $(\text{OH})_2\text{FeO}$ , исследовать зависимость механизма реакции окисления метана от соотношения  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet/\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  валентных структур в волновой функции  $[\text{FeO}]^{2+}$ . Плавная смена спиновой поляризации (от  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ ) позволит изучить все возможности АЦ без перебора модельных кластеров различной структуры и состава, неявно реализующих тот же самый эффект конкуренции  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet/\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ .

В ходе работы планировалось решить следующие задачи: 1) рассчитать механизм реакции окисления метана в метанол  $(\text{OH})_2\text{FeO}$  комплексом 2) варьировать степень радикальности  $[\text{FeO}]^{2+}$  и определить её влияние на механизм реакции 3) получить спектроскопические характеристики для соотнесения теоретических моделей к опубликованным ранее экспериментальным данным.

### 3 Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта

Одна из проблем, волновавшая нас с самого начала изучения  $[\text{FeO}]^{2+}$  центра это насколько отличаются друг от друга структуры  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$  и  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ , ведь валентные схемы, по своей сути есть идеализированные представления, предельные случаи. Где находится граница, отделяющая  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$  от  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ? Обе структуры  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$  и  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  относятся к  $[\text{FeO}]^{2+}$  центру в состоянии со спином  $S=2$ , а спин  $S=2$  может быть получен разными способами а)  $\frac{5}{2} - \frac{1}{2}$  б)  $2 - 0$ . Спин  $\text{Fe}^{3+} - 5/2$ , в силу конфигурации  $d^5$ , спин  $\text{Fe}^{4+} - 2, d^4$ . Переход от случая а) к случаю б) связан со спариванием двух электронов  $2 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 0$ , на Fe и O. Мера этого спаривания определяется перекрыванием орбиталей электронов со спином (точнее проекцией спина  $s_z$ )  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ . В квантовохимических программах вычисляется величина  $\langle S^2 \rangle$ , по её отклонению от  $S_z(S_z + 1)$  можно судить о том, насколько связаны электроны с разным спином.

$$\langle S^2 \rangle = S_z(S_z + 1) + N_\downarrow - \sum_{i=1}^{N_\uparrow} \sum_{j=1}^{N_\downarrow} \langle \phi_i^\uparrow | \phi_j^\downarrow \rangle \langle \phi_j^\downarrow | \phi_i^\uparrow \rangle$$

Если связывание, выражаемое величиной интеграла  $\langle \phi_j^\downarrow | \phi_i^\uparrow \rangle$ , мало, то  $\langle S^2 \rangle - S_z(S_z + 1) \sim 1$ . Этот критерий мы используем как количественную меру «радикальности» кислорода. Единица – 100% радикальность, ноль – никакой радикальности.

На степень радикальности влияет соотношение точного обменного функционала (хартри-фоковского) и обменного функционала обобщённого градиентного разложения. Наиболее популярный гибридный функционал B3LYP включает 20% хартри-фоковского обмена. В программе Gaussian 03 это задаётся следующими ключевыми словами:

BLYP IOp(3/76=1000002000, 3/77=0720008000, 3/78=0810010000)

Изменив отмеченные значения на 3/76=1000000000, 3/77=0720010000 мы получим функционал BLYP, а при 50% – функционал BHandHLYP. В нашем исследовании мы варьировали долю хартри-фока от 0 до 50%, шагом по 5%. Каждый шаг это отдельный функционал плотности, в его приближении были рассчитаны энергии, геометрии, частоты колебаний.

Для расчётов использована программа Gaussian 03, базис волновых функций 6-31g(d). Метод поиска переходных состояний – QST3, в нём реакционный путь оценивается по интерполяции трех структур: реагентов, предполагаемой структуры активированного комплекса и продуктов<sup>2</sup>. Для всех структур были вычислены колебательные частоты, для некоторых активированных комплексов также проведен расчёт координаты реакции методом скорейшего спуска IRC. Этот расчёт представляет собой проверку того, что найденное переходное состояние соответствует предполагаемому (в методе QST3) механизму реакции. Во всех расчётах применялась специальная процедура самосогласования<sup>3</sup>, так как настройки «по-умолчанию» плохо подходят для поиска спин-поляризованных решений. Сканирование поверхности потенциальной энергии по координате Fe-O проведено с полной релаксацией<sup>4</sup> остальных степеней свободы молекулы (OH)<sub>2</sub>FeO.

## 4 Результаты и обсуждение

### 4.1 Оценка диапазона энергий Fe<sup>III</sup>-O• и Fe<sup>IV</sup>=O

Мы исследовали зависимость энергии (b3lyp) термов <sup>5</sup>A<sub>1</sub> и <sup>5</sup>B<sub>2</sub> от расстояния между атомами Fe и O, см. рис. 1. Эту зависимость сопоставлена с изменением ⟨S<sup>2</sup>⟩. Значение ⟨S<sup>2</sup>⟩, в случае <sup>5</sup>B<sub>2</sub> терма, имеет S-образную зависимость, резко возрастающая при увеличении длины связи Fe-O до 1.7 Å. Пологий ход кривой энергии <sup>5</sup>B<sub>2</sub> указывает на то, что для достижения 70% радикальности требуется ввод энергии не более 5 ккал/моль. Такая энергия частично присутствует в системе даже при низких температурах, например, в виде энергии нулевого колебательного уровня. Напротив, (OH)<sub>2</sub>FeO в <sup>5</sup>A<sub>1</sub> состоянии слабо подвержено спиновой поляризации. Длина связи Fe-O (1.7 Å) соответствует однократной связи, а не двойной. Различие Fe<sup>III</sup>-O• и Fe<sup>IV</sup>=O принципиальное и наверняка может быть отмечено в экспериментах.

### 4.2 Возможные механизмы реакции OFe(OH)<sub>2</sub> с CH<sub>4</sub>

Был произведён поиск всех возможных механизмов реакций (OH)<sub>2</sub>FeO с метаном, и рассчитаны энергетические характеристики происходящих процессов. В частности, представлялось интересным найти ответ на вопрос, что отщепляет АЦ – метильный фрагмент, CH<sub>3</sub> или H? Также, каким образом происходит окисление CH<sub>4</sub> в одну стадию до CH<sub>3</sub>OH?

Судя по вычисленным значениям величин активационных барьеров в реакциях окисления метана, см. рис. 2, предпочтительным путём реакции является отщепление атома водорода, с последующим отходом CH<sub>3</sub>• радикала. На рис. 2 показаны структуры АЦ, образующиеся как дефекты регулярной структуры цеолита. На самом деле расчёт произведён для (OH)<sub>2</sub>FeO, но изображены «приближенные к реальности» структуры

<sup>2</sup>[http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/qst2.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/qst2.htm)

<sup>3</sup>scf=(NoSymm,MaxCycle=200) IOp(5/22=6032)

<sup>4</sup>opt=modredundant

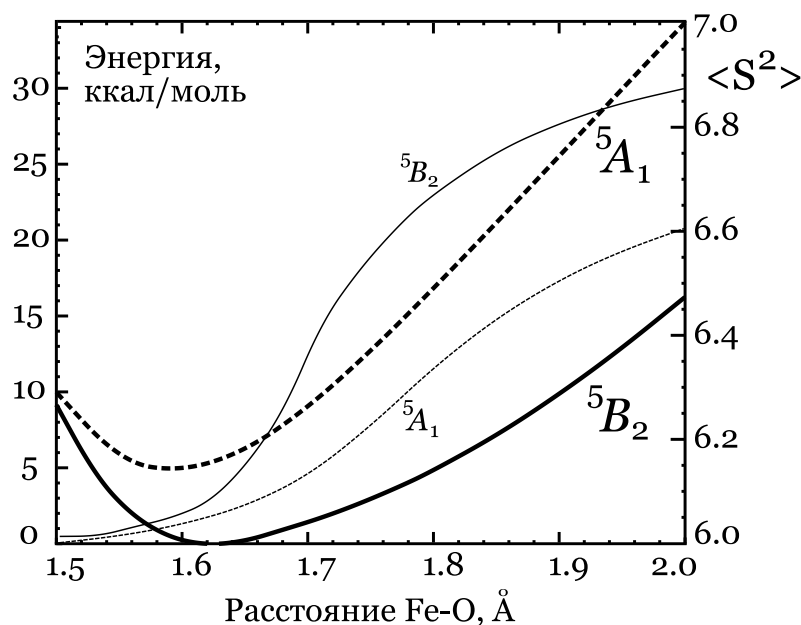


Рис. 1:  ${}^5A_1$  и  ${}^5B_2$  термы, расчёт ub3lур/6-311g(d). Тонкие линии – значения  $\langle S^2 \rangle$  для этих термов.

для того, чтобы облегчить понимание. Расчёт структуры активированного комплекса «привитого»  $\text{FeO}^\alpha$  центра в реакции с  $\text{CH}_4$  (как на рисунке 2) не выявил каких-либо принципиальных отличий от геометрии переходного состояния более простой модели  $(\text{OH})_2\text{FeO} + \text{CH}_4$ , см. рис. 3.

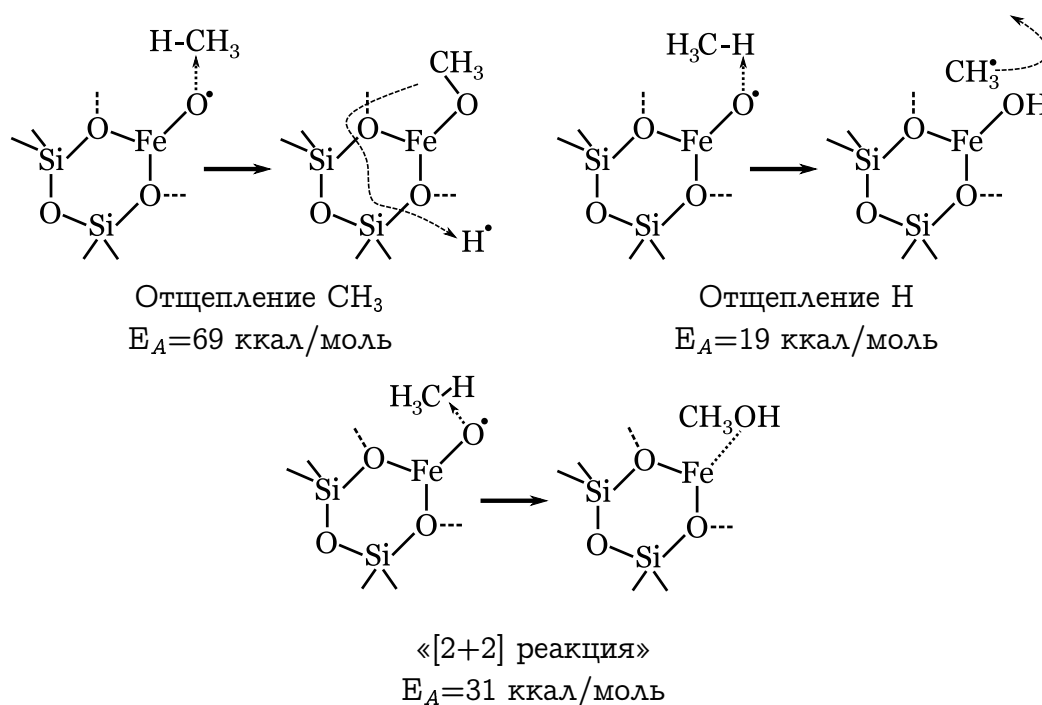


Рис. 2: Различные варианты реакции АЦ  $[\text{FeO}]^{2+}$  с метаном.

Реакции с атакой атома углерода кислородом  $[\text{FeO}]^{2+}$  мы не уделим много внимания, достаточно заметить, что её активационный барьер исключает её полностью из возможных вариантов. Реакция «[2+2]» обозначена так потому, что в ней участвует 4 центра: атомы углерода и водорода C-H, и атомы Fe-O. Для её протекания требуется адсорбция  $\text{CH}_4$  на ион железа. Судя по величине  $\langle S^2 \rangle$ , реакция не проходит радикально, фрагмент  $\text{CH}_3$  с железа переходит к образующейся OH-группе. Эта перегруппировка проходит

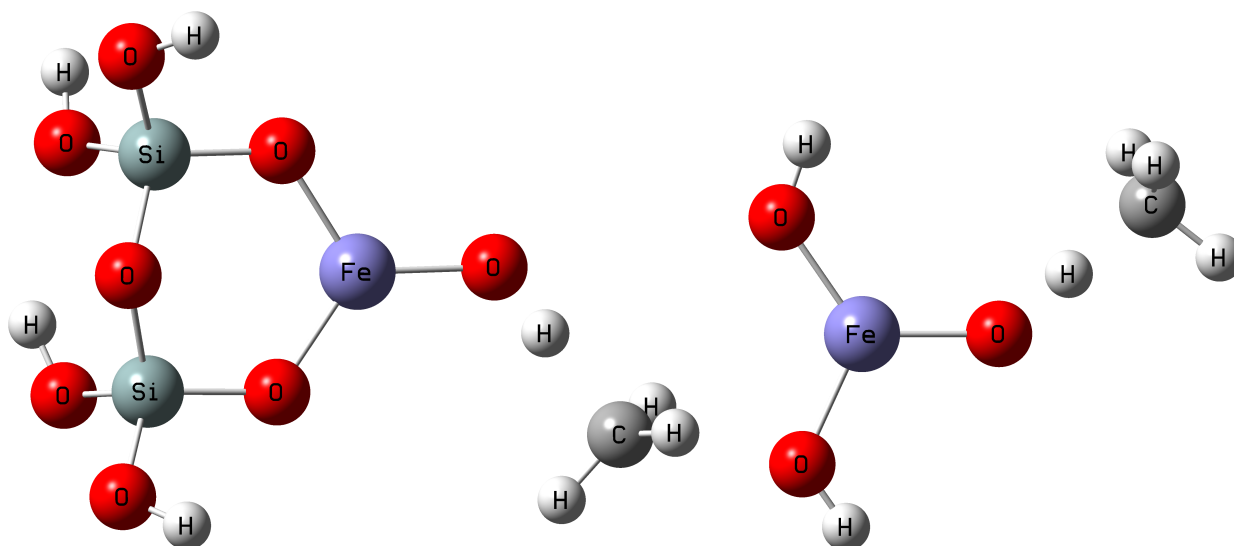
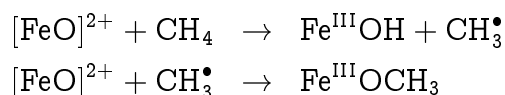


Рис. 3: Структура активированного комплекса, слева – модель «привитого»  $\text{FeO}^\alpha$  центра, справа –  $\text{OFe}(\text{OH})_2$ .

безбарьерно, образуется  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

По-видимому, механизм реакции окисления метана включает две основные реакции:



Сканирование по всем DFT-функционалам с долей обмена от 0 до 50% показало, что во всех случаях прямой отрыв атома водорода от метана является наиболее энергетически выгодным каналом реакции, независимо от того, насколько исходный центр имеет радикальный характер.

### 4.3 Характеристики $\text{OFe}(\text{OH})_2$ в зависимости от доли хартри-фокковского обмена в DFT-функционале

Основные результаты расчётов приведены в таблице 1. Корреляции между различными характеристиками показаны на рисунке 4. Мы подчёркиваем тот факт, что во всех случаях варьировалась доля точного обмена в DFT-функционале, а не  $\langle S^2 \rangle$ . Ниже приведены наиболее важные результаты:

1. Зависимость  $\langle S^2 \rangle$  от  $\%_{\text{ох}}$  (см. верхний левый график на рис. 4) носит сложный, нелинейный характер. S-образная кривая получена для модели центра типа шпинели  $[\text{Al}_2\text{O}_4]\text{FeO}$  (кривая а), «привитого» центра  $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]\text{FeO}$  (кривая b) и  $(\text{OH})_2\text{FeO}$  (кривая с). Полученная зависимость  $\langle S^2 \rangle$  от  $\%_{\text{ох}}$  отвечает малой радикальности центра (до 10%) и большой (свыше 80%) не оставляя промежуточных значений. Исследовать изменения в режиме плавной, нарастающей радикальности, как было запланировано, не получилось.
2. Энергия активации отрыва H от  $\text{CH}_4$  не уменьшается монотонно с ростом радикального характера Fe-O (см. верхний правый график на рис. 4). При малых степенях радикальности энергия активации падает с ростом  $\langle S^2 \rangle$ , как и ожидалось. Однако, на противоположном участке всё происходит с точностью до наоборот: энергия активации возрастает с ростом радикальности Fe-O.

$\%_{\text{xx}}$	$\langle S^2 \rangle$	$\nu(\text{Fe-O})$	$R(\text{Fe-O})$	$R(\text{Fe-O})^*$	$\alpha(\text{O-Fe-O})$	$\alpha(\text{O-Fe-O})^*$	$E_a$	$E_b$
00	6.0217	972	1.61	–	145.0	–	–	122.0
05	6.0262	981	1.61	–	144.6	–	–	114.0
10	6.0320	989	1.60	1.74	144.1	120.2	25.3	104.5
15	6.0394	995	1.60	1.74	143.6	121.0	21.7	95.2
20	6.0493	999	1.60	1.74	143.2	120.3	18.9	85.8
25	6.0635	999	1.60	1.74	142.5	119.2	15.8	76.5
30	6.0858	990	1.59	1.75	141.8	118.5	12.6	67.3
35	6.8112	763	1.76	1.76	114.5	118.3	9.9	59.2
40	6.8554	763	1.77	1.77	115.9	118.5	11.6	55.7
45	6.8834	764	1.78	1.77	116.9	118.7	13.4	52.7
50	6.9035	766	1.79	1.78	117.7	118.9	15.3	50.0

Таблица 1: Результаты расчёта характеристик  $\text{OFe}(\text{OH})_2$  в зависимости от доли точного обмена (функционала хартри-фока,  $\%_{\text{xx}}$ ). Обозначения:  $R$  – длина связи, Å;  $\alpha$  – угол, °;  $\nu$  – частота колебаний,  $\text{см}^{-1}$ ;  $E_a$  и  $E_b$  энергия активации и энергия связи кислорода, соответственно, ккал/моль; \* относится к геометрии в активированном комплексе.

3. Энергия связи кислорода ( $E_b$  в таблице 1) в  $(\text{OH})_2\text{FeO}$  сильно чувствительна к характеру DFT-функционала. Различие между функционалом BLYP ( $\%_{\text{xx}} = 0.0$ ) и V3LYP ( $\%_{\text{xx}} = 20.0$ ) выражается в изменении энергии связи от 122 до 86 ккал/моль, соответственно.
4. Геометрическое строение активированного комплекса очень схоже с исходной структурой  $(\text{OH})_2\text{FeO}$  в режиме  $\%_{\text{xx}}=35-50\%$ . Это позволяет сделать заключение, что первой стадией процесса окисления метана является своего рода «активация» Fe-O связи.

Из-за ступенчатого характера изменений сопоставление результатов с экспериментальными данными отчасти теряет смысл. Например, полоса колебаний  $\nu(\text{Fe-O})$  находится или в узкой области  $990-972 \text{ см}^{-1}$  или же составляет  $763-766 \text{ см}^{-1}$ , расстояние Fe-O либо  $1.60 \text{ Å}$ , либо  $1.77 \text{ Å}$ . Всё это говорит о том, что выбранный параметр (доля обмена хартри-фока) годится скорее на роль тонкой подстройки, чем на определяющую роль универсального параметра, описывающего химические свойства центра. В спектроскопии такие параметры хорошо известны: это хим. сдвиги, характеристические частоты энергии сродства к электрону и т.п. В нашем случае еще предстоит найти неизвестный контролирующий фактор.

## 5 Направление дальнейших исследований

Как было показано, молекула реагента  $\text{CH}_4$  оказывает сильное влияние на характер Fe-O связи. Был ли исходно радикал или нет, реакция пойдёт так, как будто он есть. Динамический характер  $[\text{FeO}]^{2+}$  позволяет с малыми затратами энергии перейти от  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  к  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ . Одна из задач дальнейшей работы – исследовать динамику равновесия  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^\bullet$ . Является ли такая «преактивация» необходимым условием химической активности кислорода на металлах?

Еще один способ подгонки DFT-функционала – приближение GGA+U. Параметр U определяет ширину зоны между высшей занятой молекулярной орбиталью и низшей

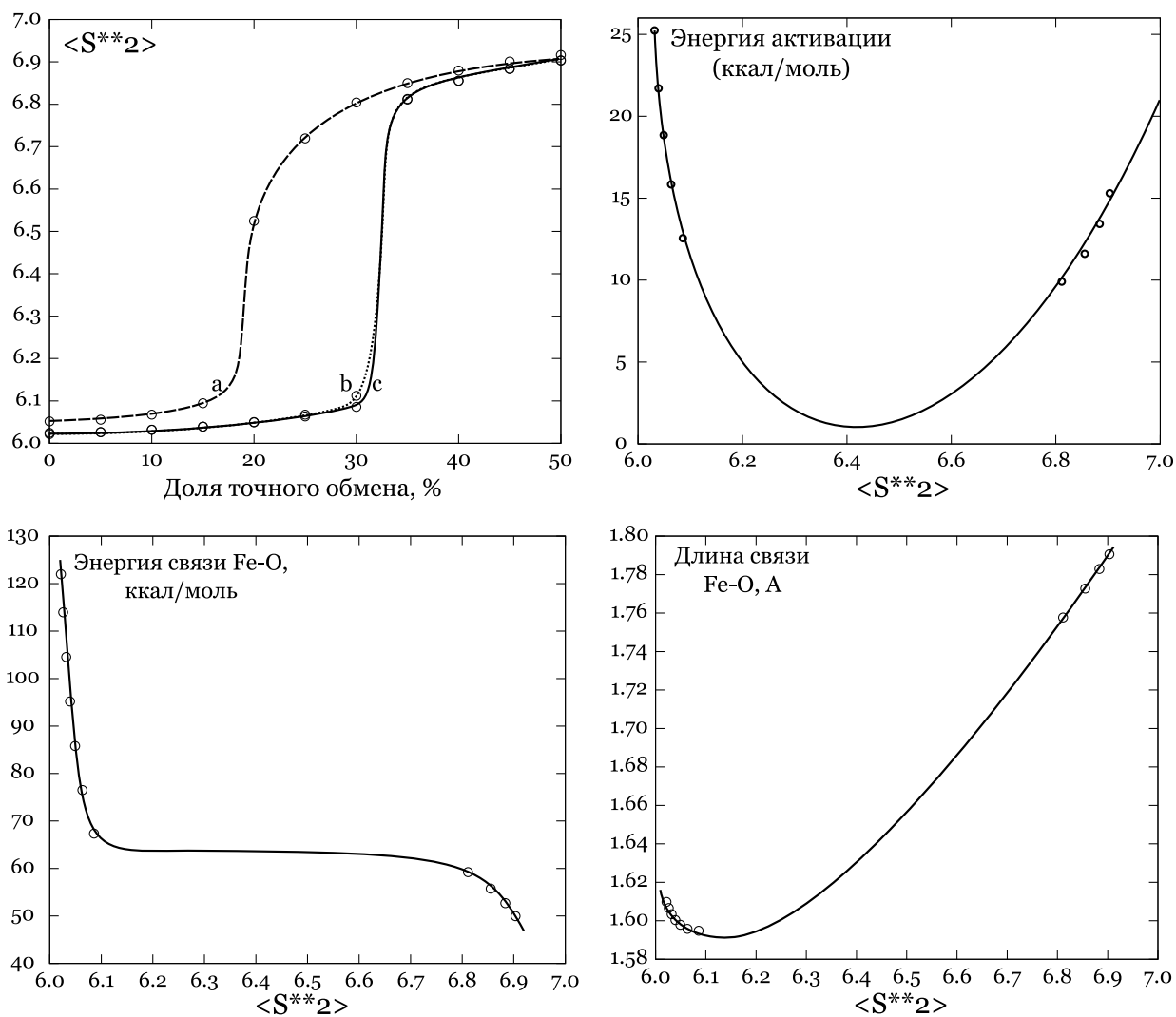


Рис. 4: Зависимости построенные по данным таблицы 1.

вакантной. Эта величина составляет основу шкалы электроотрицательностей по Малликену  $\chi = \frac{1}{2}(IP + EA)$ . Возможно, что вариация параметра  $U$  для атома Fe позволит получить дополнительную информацию о характере связи Fe-O. Также пока не изучен вопрос, каким образом можно влиять на Fe-O с помощью изменений геометрии первой координационной сферы Fe. Некоторые предварительные результаты были получены в работах [11, 12], но полной ясности еще нет.

## Список литературы

- [1] Panov G.I., Dubkov K.A., Starokon E.V. // Cat. Tod., 2006 – Vol. 117 – Pp. 148–155.
- [2] Louwarse M.J. and Baerends E.J. // PCCP, 2007 – Vol. 9 – Pp. 156–166.
- [3] Ensing B., Buda F., Blöchl P. and Baerends E.J. // PCCP, 2002 – Vol. 4 – Pp. 3619–3627.
- [4] Штейнман А.А. // Усп. Хим., 2008 – Т. 77 – С. 1013–1035.
- [5] Krebs C., Price J.C., Baldwin J. *et al* // Inorg. Chem., 2005 – Vol. 44 – Pp. 742–757.
- [6] Riggs-Gelasco P.J., Price J.C. *et al* // JACS, 2004 – Vol. 126 – Pp. 8108–8109.

- [7] Proshlyakov D.A., Henshaw T.F. *et al* // JACS, 2004 – Vol. 126 – Pp. 1022–1023.
- [8] Sinnecker S., Svensen N. *et al* // JACS, 2007 – Vol. 129 – Pp. 6168–6179.
- [9] Dubkov K.A., Ovanesyan N.S. *et al* // J. Cat., 2002 – Vol. 207 – Pp. 341–352.
- [10] Pirngruber G.D., Grunwaldt J.-D. *et al* // Cat. Tod., 2007 – Vol. 126 – Pp. 127–134.
- [11] Malykhin S., Zilberberg I., Zhidomirov G.M. // CPL, 2005 – Vol. 414 – Pp. 434–437.
- [12] Малыхин С.Е. // Дисс. канд. хим. наук, Новосибирск, 2009.