

УДК 544.653.1;544.476-478

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННО НЕНАСЫЩЕННЫХ СТРУКТУР В СМЕШАННЫХ ОКСИДАХ Mg–Al КАК АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА

© 2024 г. М. Н. Михайлов^b, Л. М. Кустов^{a, b, *}

^aФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^bФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2024 г.

После доработки 26.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Методом функционала плотности исследованы процессы дегидрирования и дегидратации этанола на льюисовском кислотном центре (ЛКЦ) смешанного оксида Mg–Al. Предложена структура активных центров смешанного оксида. Изучены возможные интермедиаты и механизм протекания подобных реакций на ЛКЦ смешанного оксида, содержащего алюминий или хром. Показано, что при изоморфном замещении алюминия на хром в структуре смешанного оксида происходит снижение энергетического барьера процесса дегидрирования этанола.

Ключевые слова: этанол, реакция Гербе, смешанные оксиды, льюисовские кислотные центры, дегидрирование, дегидратация, теория функционала плотности, функционал B3LYP, функционал BHHLYP

DOI: 10.31857/S0453881124040039, EDN: R1HRJW

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений переработки биоэтанола является реакция Гербе – конденсация двух молекул этилового спирта с получением бутанола-1 [1, 2]. Наиболее эффективными катализаторами данного превращения выступают системы на основе смешанных оксидов Mg–Al [3–7]. Смешанные оксиды, образованные путем прокаливании многокомпонентных систем со структурой гидротальцита, отличаются высокой дисперсностью и площадью поверхности, а также наличием как кислотных, так и основных центров [8, 9]. Кроме того, структурные особенности прекурсора смешанного оксида позволяют легко внедрять в его состав в процессе приготовления катионы различных металлов, благодаря которым его конечные свойства могут варьироваться в широких пределах [10–12].

Каталитическая активность смешанных оксидов Mg–Al в реакции конденсации этанола связана с бифункциональной природой подоб-

ных систем – на поверхности смешанного оксида могут находиться как основные [13–16], так и кислотные [17–20] центры различной силы. Структура основных центров, связанных с присутствием магния в смешанном оксиде, достаточно хорошо изучена и в целом соответствует структуре основных центров оксида магния. На них преимущественно реализуется ключевая стадия реакции Гербе – альдольная конденсация. Однако, согласно текущим представлениям о механизме процесса конденсации этанола, основной интермедиат реакции – это ацетальдегид, который получается в ходе отщепления от этанола молекулы водорода. Для протекания реакции дегидрирования необходимы кислотно-основные парные центры, которые представляют собой координационно ненасыщенный ион металла – льюисовский кислотный центр (ЛКЦ), связанный с кислородом. В то же время в присутствии сильных кислотных центров может катализироваться дегидратация этанола с образованием этилена, который является нежелательным продуктом. Тем не менее,

несмотря на важную роль кислотных свойств смешанных оксидов в реакции получения бутанола-1 из этанола, структура подобных центров на их поверхности на текущий момент остается недостаточно изученной.

Предполагается, что наличие кислотной функции в смешанных оксидах напрямую связано с их структурой и процессом приготовления. Ряд авторов рассматривает возможность образования в процессе прокаливания гидротальцитов твердых растворов оксидов Mg–Al [21], в которых катионы Mg^{2+} находятся в тетраэдрических позициях, а Al^{3+} – в октаэдрических. Однако наряду со структурой нормальной шпинели также обсуждается вероятность существования структур, в которых катионы-заместители могут иметь не только октаэдрическую, но и тетраэдрическую конфигурации, а смешанные оксиды Mg–Al имеют промежуточную между периклазом и шпинелью структуру [22, 23]. Ранее в работе [24] авторами высказывалось предположение, что шпинелеподобные рентгеноаморфные структуры, обнаруженные в смешанных оксидах, выступают важным фрагментом активной поверхности, поскольку могут содержать координационно ненасыщенные атомы металла.

Информация о структуре льюисовских кислотных-основных парных центров в смешанных оксидах и их активности в реакциях дегидрирования/дегидратации этанола в литературе отсутствует. В то же время исследованию структуры кислотных центров $\gamma-Al_2O_3$ посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ [25–28]. В частности, в ряде публикаций предпринимается попытка изучения превращений этанола на ЛКЦ оксида алюминия [29]. В теоретическом исследовании с использованием метода функционала плотности (DFT) было показано [30], что в качестве наиболее реакционноспособных центров оксида алюминия выступают трехкоординированные дефектные центры (Al^{III} , ЛКЦ), ответственные за разрыв связей C–C и H–H в молекулах различных классов органических соединений и молекулах водорода. Кроме того, наличие на поверхности атомов кислорода с высокой основностью может способствовать росту реакционной способности поверхности. Присутствие подобных центров возможно также и в случае смешанных оксидов Mg–Al при образовании структуры обратной шпинели, в которой алюминий находится в тетраэдрической позиции.

Структура смешанного оксида Mg–Al допускает ее модифицирование за счет частичного замещения магния или алюминия на другой двух- или трехвалентный катион. Использование различных заместителей позволяет изменять как морфологические свойства поверхности, так и кислотно-основные характеристики материала. Результаты, полученные в работе [24], наглядно демонстрируют возможность изменения кислотных характеристик смешанного оксида в зависимости от выбранного металла-заместителя. При этом прослеживается прямая корреляция кислотных характеристик образцов и их каталитической активности. Наиболее выдающиеся результаты удалось получить при изоморфном замещении алюминия на хром. Однако имеющиеся экспериментальные методы пока еще недостаточно чувствительны для определения структуры активных центров катализаторов, поэтому в настоящей работе были использованы квантово-химические методы, в частности, метод функционала плотности (DFT).

С применением данного метода была получена информация о геометрических характеристиках и электронных свойствах фрагментов структуры катализаторов, которые могут выполнять роль активных центров, и изучен механизм протекания реакций дегидрирования и дегидратации на этих центрах. Для этого предполагалось смоделировать процессы дегидрирования/дегидратации на льюисовском кислотном центре смешанного оксида, образованного с участием координационно ненасыщенного атома алюминия или хрома в составе частично инвертированной шпинели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения расчета

Исследования структур активных центров дегидрирования/дегидратации этанола проведены методом функционала плотности (DFT). Для описания структуры смешанного использовали кластерное приближение. Расчет электронного строения кластеров проводили методом DFT с помощью обменно-корреляционных функционалов B3LYP [31–33] и BHHLYP [34, 35] для системы с закрытой и открытой электронной оболочкой соответственно. На всех атомах применялся псевдопотенциал SBKJ [36] и соответствующий ему базисный набор, дополненный поляризационными функциями на всех атомах.

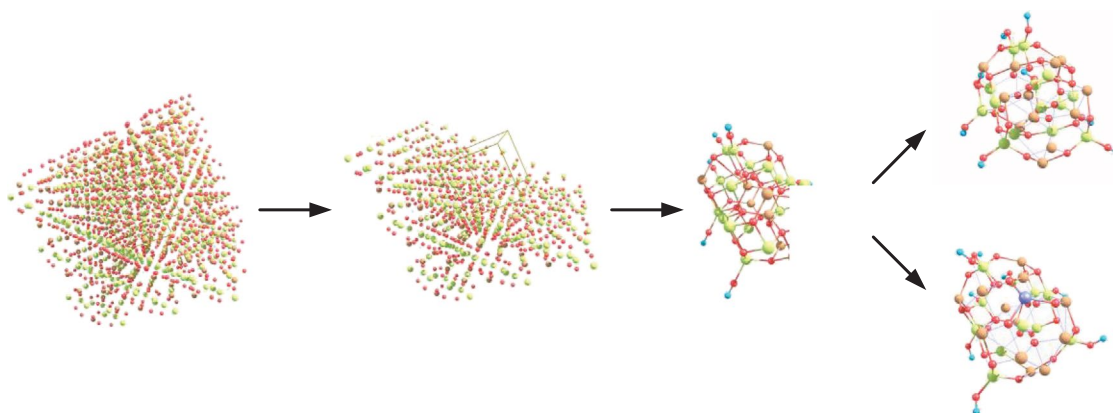


Рис. 1. Выбор кластера смешанного оксида.

Все расчеты выполнены с применением пакета квантово-химических программ Firefly [37].

Для моделирования фрагмента структуры смешанного оксида был выбран кластер, изображенный на рис. 1. Соответственно, из структуры алюмомagneзиевой шпинели выделена область, в которой восемь атомов алюминия в октаэдрических позициях на внешней поверхности кластера замещены на магний, а четыре атома магния в тетраэдрических позициях — на алюминий, образуя, таким образом, частично обратную шпинель. Все оборванные связи Al—O и Mg—O кластера насыщаются атомами водорода, помещенными на расстояния 0.98 Å вдоль связей Me—O [38, 39]. Для моделирования структуры смешанного оксида, содержащего хром, в позицию трехкоординированного алюминия в локальном окружении частично инвертированной шпинели помещали атом хрома. Окончательные кластеры имеют стехиометрию $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$ и $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дегидрирование этанола на кластере $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$

Моделирование процесса дегидрирования этанола с участием ЛКЦ с атомом алюминия

проводили на примере кластера $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$. В оптимизированной структуре кластера длина связей атома алюминия с атомами кислорода в ближайшем окружении составляет 1.746 Å для Al(7)—O(16) и Al(7)—O(21) и 1.756 Å для Al(7)—O(25), что несколько меньше, чем остальные длины связей атома алюминия с атомами кислорода в кластере.

Процесс образования ацетальдегида из этанола, использованный для расчетов, отражен на схеме 1.

Процесс получения ацетальдегида начинается с формирования адсорбционного комплекса **1** между молекулой спирта и кластером. Молекула спирта координируется с активным центром через кислород гидроксильной группы и ориентирована вдоль линии связи Al(7)—O(25). Изменение полной энергии при образовании адсорбционного комплекса составляет –12.9 ккал/моль. Длина образовавшейся связи Al(7)—O(35) равна 1.939 Å, что в среднем на 0.2 Å больше, чем длина аналогичных связей Al—O в кластере. Процесс адсорбции не приводит к видимым изменениям в геометрии кластера. Далее, через переходное состояние **1TS**, происходит отрыв протона от OH-группы спирта и его перенос на атом O(25) в кластере с образованием структуры **2**. Энергетический барьер этой стадии сос-

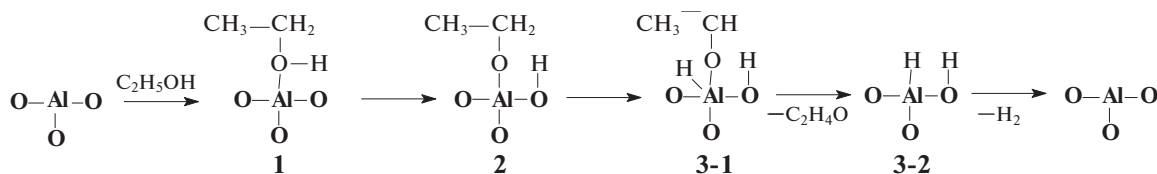


Схема 1. Схема процесса дегидрирования этанола на ЛКЦ с алюминием.

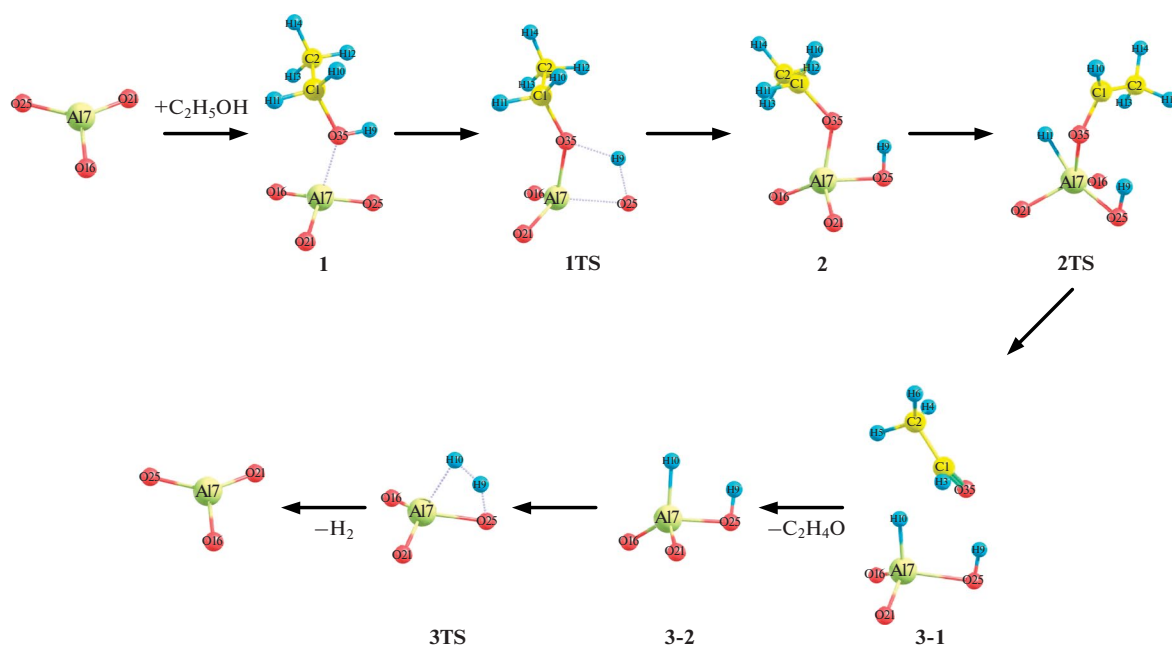


Рис. 2. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, в реакции дегидрирования.

Таблица 1. Длины связей в структурах на рис. 2

Связь	Длина связи в структуре, Å							
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2	3TS
Al(7)–O(16)	1.746	1.759	1.746	1.765	1.765	1.744	1.759	1.742
Al(7)–O(21)	1.756	1.747	1.756	1.753	1.740	1.727	1.796	1.750
Al(7)–O(25)	1.756	1.779	1.955	2.151	2.065	2.088	2.107	1.925
Al(7)–O(35)	—	1.939	1.862	1.748	1.751	—	—	—
O(25)–H(9)	—	—	1.331	0.989	0.977	0.980	0.982	1.216
Al(7)–H(10)	—	—	—	—	1.626	1.585	1.606	1.772

Прочерки ячейки означают, что соответствующая связь в структуре отсутствует.

тавляет 54.9 ккал/моль. Отрыв протона и образование этоксигруппы ведет к незначительным структурным изменениям кластера — длина связи Al(7)–O(25) увеличивается до 2.151 Å.

На следующем этапе через переходное состояние 2TS происходит формирование структуры 3-1. Энергетический барьер этого превращения равен 33.9 ккал/моль. Формирование структуры 3-1 происходит без существенных изменений в геометрии кластера. Длина связи Al(7)–H(10) составляет 1.585 Å, что практически в два раза больше, чем длина связи O(25)–H(9).

Следующим этапом процесса дегидрирования этанола является десорбция ацетальдегида с поверхности кластера с образованием структуры 3-2. Далее идет завершающая стадия процесса дегидрирования этанола — формирование и десорбция молекулы водорода с поверхности кластера, протекающая через переходное состояние 3TS.

Данный процесс имеет достаточно низкий энергетический барьер, равный 7.4 ккал/моль. Итоговый механизм взаимодействия кислотно-основного центра кластера $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$ с молекулой этанола отражен на рис. 2 (для компактности приведено только локальное окружение атома алюминия в кластере). Длины связей в структурах на рис. 2 приведены в табл. 1.

Дегидратация этанола на кластере $Mg_{12}Al_{14}O_{34}H_8$

Моделирование процесса дегидратации этанола с получением этилена и воды проводили с использованием аналогичного кластера

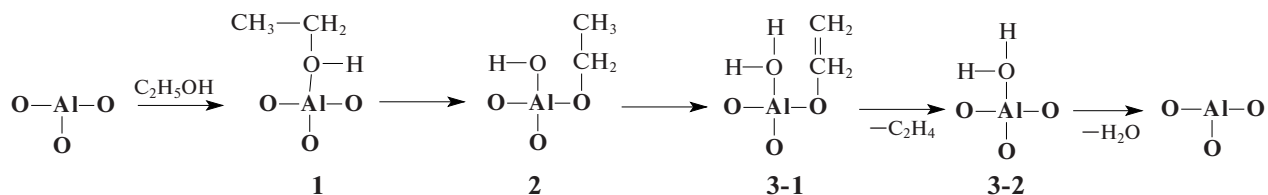


Схема 2. Основные этапы процесса дегидратации этанола на кислотно-основных центрах, включающих атом алюминия.

$\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$, параметры которого описаны выше. Схематичное изображение основных стадий представлено на схеме 2.

Как и в случае с превращением этанола в ацетальдегид, процесс дегидратации спирта начинается с формирования адсорбционного комплекса этанол–кластер **1**. Длина образующейся

связи $\text{Al}(7)\text{--O}(35)$ равна $1.961 \text{ \AA}$. Можно отметить, что данная связь несколько длиннее, чем аналогичная связь в адсорбционном комплексе, образующемся в процессе дегидрирования. Изменение полной энергии при образовании этого адсорбционного комплекса также выше и составляет -19.9 ккал/моль. Процесс адсорбции

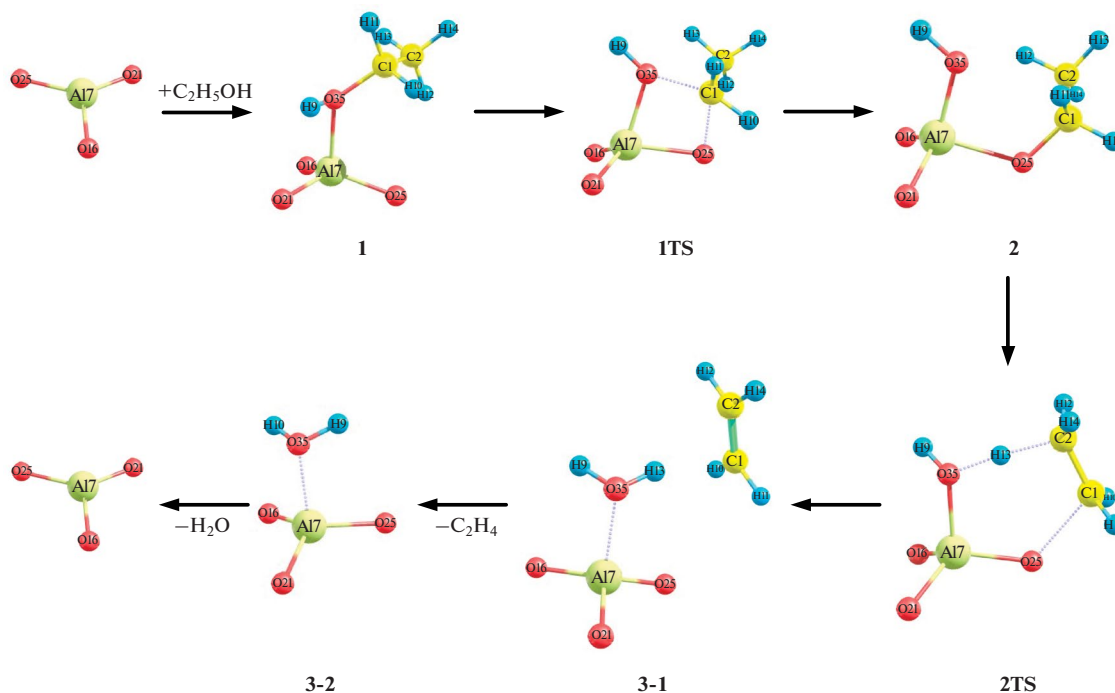


Рис. 3. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, для реакции дегидратации.

Таблица 2. Длины связей в структурах на рис. 3

Связь	Длина связи в структуре, $\text{\AA}$						
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2
$\text{Al}(7)\text{--O}(16)$	1.746	1.754	1.817	1.774	1.773	1.765	1.791
$\text{Al}(7)\text{--O}(21)$	1.756	1.765	1.844	1.806	1.792	1.747	1.750
$\text{Al}(7)\text{--O}(25)$	1.756	1.769	1.818	1.981	1.780	1.772	1.782
$\text{Al}(7)\text{--O}(35)$	—	1.961	1.763	1.741	1.847	1.960	1.978
$\text{C}(1)\text{--O}(25)$	—	—	1.735	1.458	2.083	2.497	—
$\text{O}(35)\text{--H}(10)$	—	—	—	—	1.197	0.998	0.984

не приводит к существенным изменениям в геометрии кластера. В отличие от комплекса, формирующегося в ходе дегидрирования спирта, молекула этанола располагается таким образом, что связь C(1)–O(35) расположена вдоль связи Al(7)–O(25).

На следующем этапе происходит разрыв связи C–O в молекуле этанола, вследствие чего этильная группа образует связь с кислородом решетки, а на атоме алюминия остается гидроксильная группа, формируя структуру **2** через переходное состояние **1TS**. Энергетический барьер этого превращения составляет 66.1 ккал/моль. Длина образовавшейся связи C(1)–O(25) равна 1.486 Å. Длина связи Al(7)–O(35) при этом уменьшается до 1.747 Å и становится сравнима по величине с таковой связей Al(7)–O(16) и Al(7)–O(21). Также необходимо отметить увеличение длины связи Al(7)–O(25) с 1.769 до 2.058 Å. Как и в случае дегидрирования, для процесса дегидратации характерна тенденция к увеличению длины связи Al–O при протекании реакции.

Далее через переходное состояние **2TS** путем отрыва β-Н от адсорбированной этильной группы идет формирование структуры **3-1**. Барьер этой стадии составляет 39.6 ккал/моль. Перенос протона к кислороду гидроксильной группы приводит к образованию молекулы воды, адсорбированной на атоме алюминия. При этом длины связей Al–O в кластере уменьшаются и становятся близки к исходным значениям, как и связь Al(7)–O(35), длина которой равна 1.960 Å. На следующем этапе происходит поэтапная десорбция продуктов с поверхности кластера – вначале отщепляется этилен и образуется структура **3-2**, затем удаляется молекула воды, связанная с атомом алюминия, а кластер возвращается в исходное состояние. Полный механизм взаимодействия кислотного-основного центра кластера $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ с молекулой этанола в процессе дегидратации представлен на рис. 3. Длины связей в структурах на рис. 3 приведены в табл. 2.

Дегидрирование этанола на кластере $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$

Для моделирования процесса дегидрирования этанола с участием активного центра, содержащего ион хрома, использовали кластер $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Длина связей Cr–O в оптимизированной структуре кластера составляет 1.799, 1.813 и 1.838 Å для Cr(1)–O(16), Cr(1)–O(21) и Cr(1)–O(25) соответственно. Эти величины больше, чем длина связей Al–O в кластере, содержащем алюминий.

Процесс образования ацетальдегида из этанола с участием кислотного-основного центра, содержащего хром, представлен на схеме 3.

Первым этапом процесса дегидрирования является формирование адсорбционного комплекса – молекула этанола координируется с кластером, образуя связь Cr(1)–O(35) длиной 2.133 Å. Это значение больше, чем в случае образования связи Al–O в аналогичном процессе, описанном для кластера $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Также происходит незначительное удлинение связей Cr(1)–O(16) до 1.809 Å, Cr(1)–O(21) до 1.821 Å и Cr(1)–O(25) до 1.914 Å. Изменение полной энергии при формировании адсорбционного комплекса составляет –13.1 ккал/моль. Свободный электрон при этом локализован на атоме хрома.

На следующем этапе появляется структура **2** через переходное состояние **1TS**. Происходит активация O–H-связи в молекуле этанола и перенос протона на кислород решетки с образованием связи O(26)–H(9). Также незначительно увеличивается связь Cr(1)–O(25) до 2.146 Å, а связь Cr(1)–O(35), наоборот, становится короче – 1.856 Å. Энергетический барьер для данного превращения равен 40.1 ккал/моль.

Далее через переходное состояние **2TS** формируется структура **3-1**. Отрыв протона от α-атома углерода приводит к появлению гидридной структуры Cr(1)–H(11) с длиной связи 1.557 Å. Это значение сопоставимо с величиной, полученной для кластера $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Значение

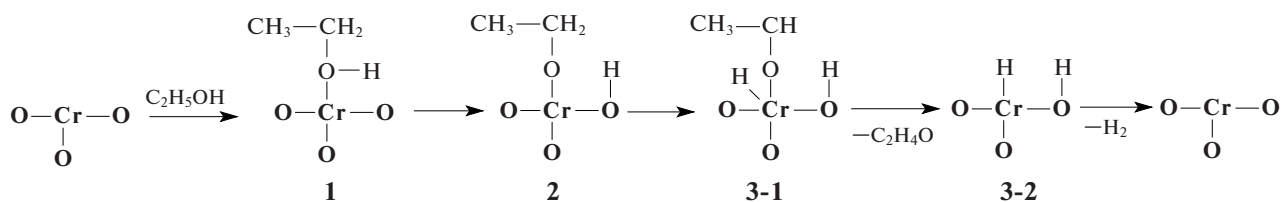


Схема 3. Основные этапы процесса дегидрирования этанола на кислотно-основном центре, содержащем хром.

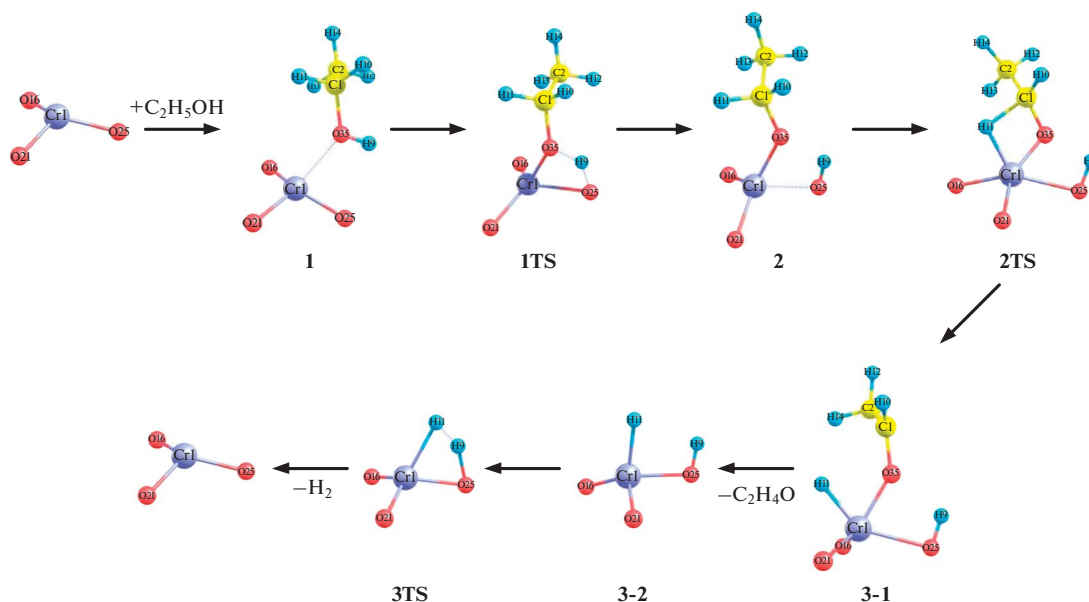


Рис. 4. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, для реакции дегидрирования.

Таблица 3. Длины связей в структурах на рис. 4

Связь	Длина связи в структуре, Å							
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2	3TS
Cr(1)–O(16)	1.799	1.809	1.783	1.813	1.810	1.740	1.800	1.792
Cr(1)–O(21)	1.813	1.821	1.796	1.835	1.802	1.746	1.816	1.818
Cr(1)–O(25)	1.838	1.914	2.048	2.146	2.095	2.154	2.381	1.978
Cr(1)–O(35)	—	2.133	1.946	1.856	1.844	1.797	—	—
O(25)–H(9)	—	—	1.311	0.980	0.963	0.965	0.966	1.263
Cr(1)–H(10)	—	—	—	—	1.616	1.557	1.622	1.862

энергетического барьера для данного перехода составляет 31.3 ккал/моль. Длины связей в кластере и локальном окружении атома хрома остаются без изменений. В процессе превращения происходит перенос неспаренного электрона с атома хрома на атом углерода C(1).

После десорбции молекулы ацетальдегида на поверхности кластера остаются два атома водорода (Cr(1)–H(11) и O(25)–H(9)) — структура 3-2. Из них через переходное состояние 3TS формируется молекулярный водород, который затем десорбируется с поверхности кластера. После десорбции ацетальдегида неспаренный электрон вновь возвращается на хром, где остается до окончания превращения. Итоговый механизм взаимодействия кислотно-основного центра кластера $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$ с молекулой этанола представлен на рис. 4. Значения длин связей для структур на рис. 4 приведены в табл. 3.

Дегидратация этанола на кластере $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$

Моделирование дегидратации этанола проведено для аналогичного кластера с атомом хрома, который был описан ранее при обсуждении процесса дегидрирования. Основные этапы образования этилена и воды из этанола представлены на схеме 4.

Первым этапом процесса дегидратации этанола на кластере $Mg_{12}CrAl_{13}O_{34}H_8$ является формирование адсорбционного комплекса с молекулой спирта 1. Этанол координируется с атомом хрома по кислороду и образует связь Cr(1)–O(35) длиной 2.208 Å. Закономерности, отмеченные для кластера с алюминием, прослеживаются и в данном случае — длина связи металл–кислород для адсорбционного комплекса процесса дегидратации несколько выше, чем для дегидрирования, а изменение полной энергии практически

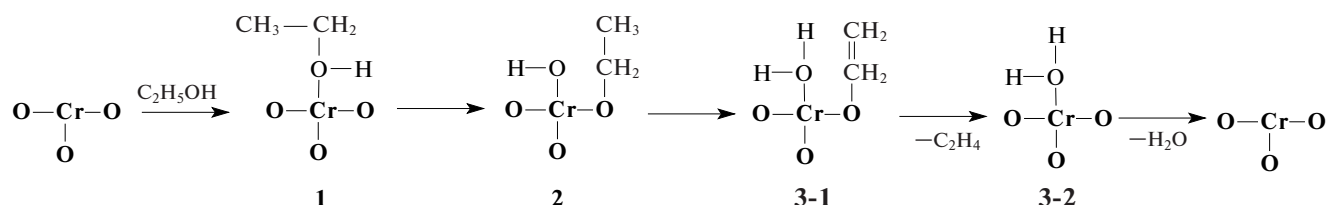


Схема 4. Основные этапы процесса дегидратации этанола на кислотно-основном центре, содержащем хром.

в 2.5 раза ниже (8.5 ккал/моль). Однако, в отличие от остальных рассмотренных случаев, в этой ситуации адсорбция этанола не меняет геометрию локального окружения хрома – связь $\text{Cr}(1)–\text{O}(25)$ остается практически неизменной.

Далее происходит разрыв связи $\text{C}–\text{O}$ и через переходное состояние **1TS** формируется структура **2** – OH -группа остается связанной с атомом хрома, а этильная группа переносится на кислород решетки. Энергетический барьер для данного превращения равен 57.3 ккал/моль. При этом длина связи $\text{Cr}(1)–\text{O}(35)$ сокращается до 1.788 Å, что сравнимо с таковой остальных связей $\text{Cr}–\text{O}$ в кластере. Вновь образовавшаяся связь $\text{C}(1)–\text{O}(25)$ имеет длину 1.415 Å. Она всего на 5% короче, чем в аналогичной структуре для кластера $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$.

Следующим этапом превращения является формирование этилена и воды на поверхности

кластера – структура **3-1**. Происходит активация связи $\text{C}–\text{H}$ и отрыв протона от α -углерода с последующим возникновением связи $\text{H}(14)–\text{O}(35)$, равнозначной по длине с $\text{H}(9)–\text{O}(35)$. Процесс проходит через переходное состояние **2TS** с энергетическим барьером 56.6 ккал/моль.

После этого продукты поэтапно десорбируются с поверхности кластера. Сначала происходит удаление этилена, а затем с образовавшейся в этом процессе структуры **3-2** десорбируется вода, и кластер возвращается в первоначальное состояние. Необходимо отметить, что, в отличие от $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$, процесс дегидратации воды на $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ практически не сказывается на геометрии кластера и не приводит к значимым изменениям длин связей внутри кластера. Итоговый механизм взаимодействия кластера $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ с молекулой этилового спирта представлен на рис. 5. Значения длин связей для структур на рис. 5 приведены в табл. 4.

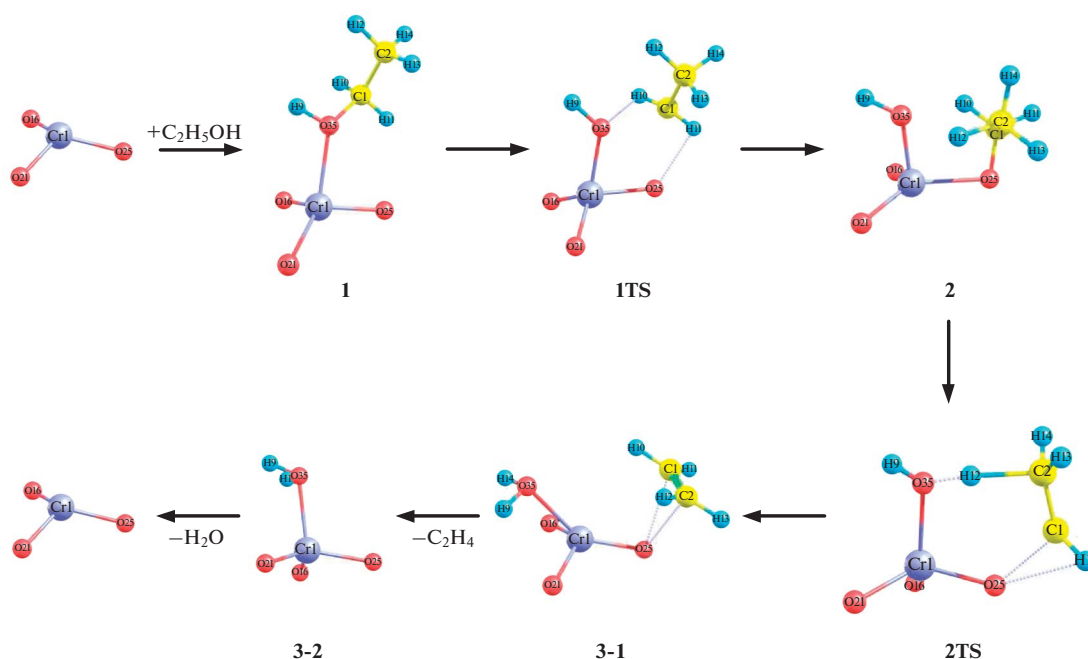


Рис. 5. Механизм взаимодействия молекулы этанола с активным центром, содержащим алюминий, для реакции дегидратации.

Таблица 4. Длины связей в структурах на рис. 5

Связь	Длина связи в структуре, Å						
	0	1	1TS	2	2TS	3-1	3-2
Cr(1)–O(16)	1.799	1.812	1.827	1.774	1.790	1.818	1.819
Cr(1)–O(21)	1.813	1.834	1.850	1.779	1.788	1.829	1.827
Cr(1)–O(25)	1.838	1.873	1.966	1.978	1.954	1.893	1.902
Cr(1)–O(35)	–	2.208	1.868	1.788	1.941	2.093	2.093
C(1)–O(25)	–	–	2.309	1.415	1.669	–	–
O(35)–H(10)	–	–	–	–	1.153	0.978	0.975

Анализ полученных результатов

Представленные в работе результаты получены с использованием различных обменно-корреляционных функционалов в зависимости от типа системы. В процессе расчетов установлено, что распределение электронной плотности для системы $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ с открытой электронной оболочкой не может быть адекватно описано с применением функционала B3LYP. В литературе имеются сведения [40], что при расчете систем с открытой электронной оболочкой гибридные функционалы плотности B3LYP и BHHLYP дают различные результаты. Так, в работе [41] было показано, что при расчете структур с электронными “дырками” использование обменно-корреляционного функционала BHHLYP дает результаты, которые лучше соотносятся с экспериментальными данными. При этом разница в найденных значениях изменения энергии с применением этих функционалов составляет 3–4 ккал/моль. Поэтому в настоящей работе для исследования системы с открытой электронной оболочкой использовали обменно-корреляционный функционал BHHLYP.

Для сопоставления данных, полученных для различных гибридных функционалов плотности, проведены исследования кластера с атомом алюминия — структуры с закрытой электронной оболочкой. После расчета этих структур (функционал B3LYP) также проведен сравнительный анализ нескольких стадий (функционал BHHLYP). Разница в изменении энергии при применении этих функционалов находится в пределах погрешности (не более 5 ккал/моль), что позволяет использовать различные обменно-корреляционные функционалы в зависимости от рассматриваемой системы.

Для выяснения механизмов дегидрирования и дегидратации этанола на кислотном центре смешанного оксида Mg–Al были исследованы различные схемы протекания этих про-

цессов. Первоначально молекула спирта формирует адсорбционный комплекс с центром на поверхности катализатора, координируясь с ним по атому кислорода в гидроксильной группе. Далее происходит отрыв протона от гидроксильной группы, который образует связь с атомом кислорода на поверхности. В результате формируется алкоксигруппа, которая затем может превратиться как в альдегид, так и в олефин. Этот этап протекает одинаково и на оксиде магния, и на смешанном оксиде — алкоксигруппы на поверхности катализаторов, образованные из этанола и метанола, были зафиксированы методом DRIFTS в [42, 43].

Дальнейшие процессы, приводящие к появлению альдегида или олефина, связаны с активацией связи C–H и переноса водорода. Согласно [44, 45], альдегид формируется при отрыве атома водорода, связанного с α -углеродом, а олефин — при участии в реакции водорода, связанного с β -углеродом. Однако, исходя из полученных данных, подобная схема имеет место только при образовании ацетальдегида, тогда как для дегидратации более оправдан подход, предусматривающий активацию связи C–O и отрыв всей гидроксильной группы. В данном случае на протекание процесса также может влиять пространственная ориентация молекулы этанола в момент адсорбции, как это было показано выше.

В соответствии с литературными данными [46], следующий после отрыва протона от гидроксильной группы этанола этап — перенос α -H. При этом подразумевается, что протон переносится на кислород решетки. Однако результаты расчета не согласуются с полученными ранее данными — более энергетически выгодным является перенос протона непосредственно на атом алюминия с образованием гидридной структуры. Такой механизм имеет более низкий энергетический барьер для обеих рассмотренных систем.

Превращения, ведущие к образованию этилена, которые описаны в [29], происходят путем активации связи C–H и переноса β -H на кислород решетки. Тем не менее, результаты расчета позволяют предположить, что этот механизм не может быть использован для смешанных оксидов. Более энергетически выгодный путь протекания реакции в данном случае — разрыв связи C–O в молекуле этанола, вследствие которого

этильная группа образует связь с кислородом решетки, а гидроксильная группа остается на атоме алюминия.

Процесс получения ацетальдегида на $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$, несмотря на сходный путь протекания, имеет существенные различия по энергии. Наиболее энергетически затратная стадия для обоих рассмотренных ва-

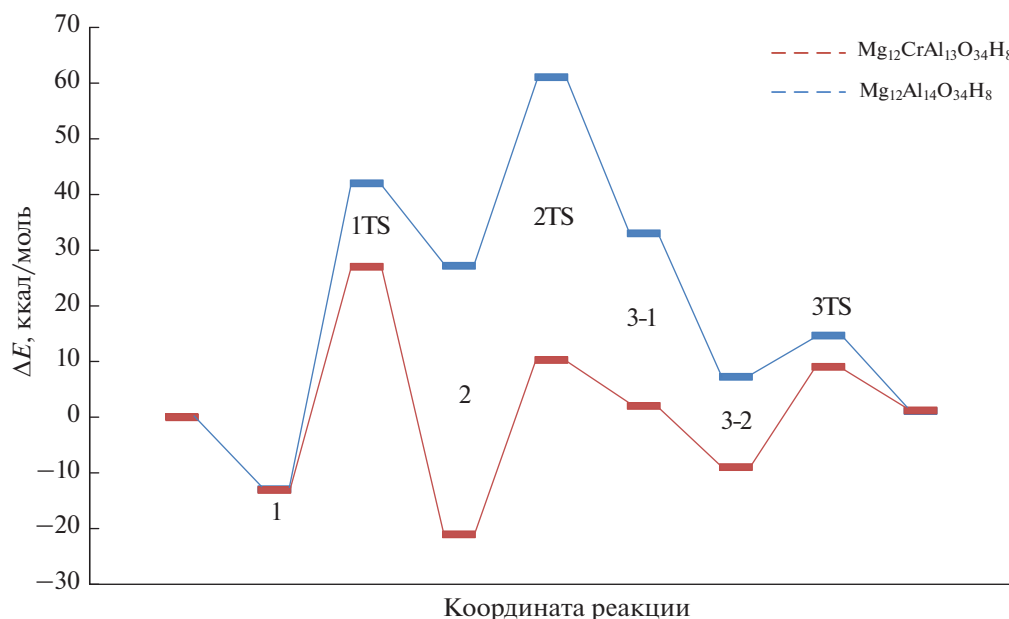


Рис. 6. Изменение полной энергии для процесса дегидрирования этанола на кластере смешанного оксида с алюминием и хромом.

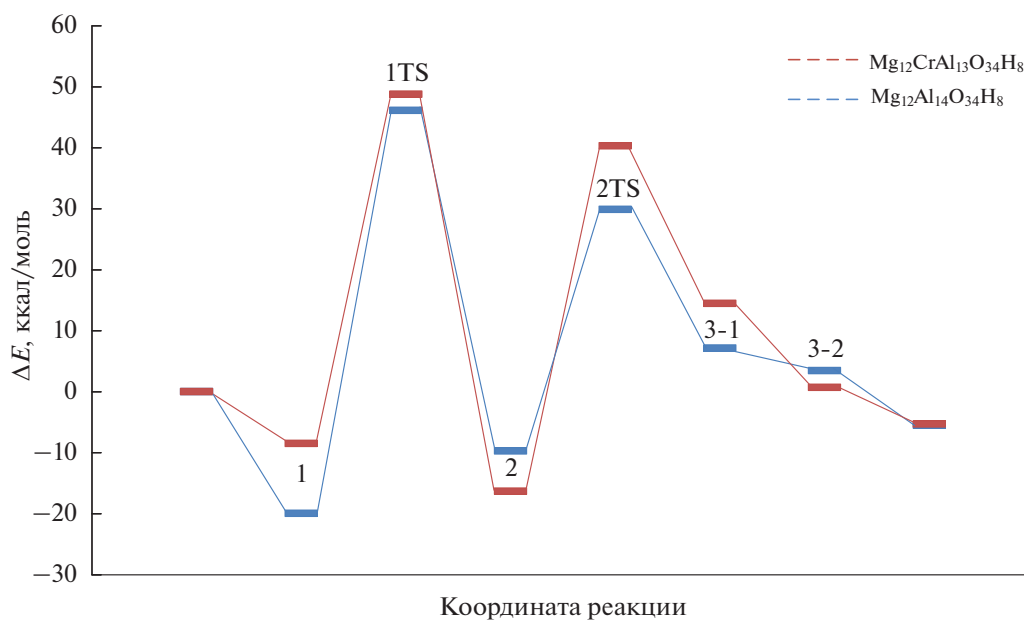


Рис. 7. Изменение полной энергии для процесса дегидратации этанола на кластере смешанного оксида с алюминием и хромом.

риантов — перенос протона от гидроксильной группы спирта к кислороду в локальном окружении координационно ненасыщенного металлического центра. Ее энергетический барьер составляет 54.9 ккал/моль ($\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$) и 40.1 ккал/моль ($\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$), соответственно. Разница в значениях энергетического барьера порядка 14.8 ккал/моль является достаточно существенной и позволяет предположить, что в условиях реакции конденсации этанола в бутанол-1 активные центры, связанные с хромом, будут более эффективны в процессе дегидрирования этанола, чем центры, связанные с алюминием, в исходном смешанном оксиде. Анализ изменения полной энергии для дегидрирования этанола представлен на рис. 6.

Для дегидратации профили изменения полной энергии для $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ достаточно близки. Как для дегидрирования, наибольший энергетический барьер связан с первым переходным состоянием. Однако в этом случае происходит разрыв связи C—O, а не O—H. Разница в значениях энергии для кластеров меньше, чем в дегидрировании, и составляет 8.8 ккал/моль. На рис. 7 приведены данные об изменении полной энергии для дегидратации этанола для систем $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$.

В целом, для обеих систем дегидрирование более выгодно энергетически, чем дегидратация. Согласно расчетам, различие в значениях энергетического барьера для $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ составляет 11.2 ккал/моль, а для $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$ — уже 17.3 ккал/моль, а значит, в обоих случаях реакция образования ацетальдегида из этанола будет превалировать над реакцией образования этилена. Этим может объясняться высокая активность подобных систем в процессе получения бутанола-1 из этанола. В то же время, различия в энергетическом профиле в случае дегидрирования могут послужить объяснением более высокой каталитической активности смешанного оксида, содержащего хром, в реакции конденсации этанола, а рассмотренные в работе структуры, содержащие координационно ненасыщенные атомы металла в окружении атомов кислорода, могут выступать в качестве активных центров смешанных оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе методом функционала плотности проведено исследование взаимодействия молекулы этанола с фрагментами смешан-

ного оксида $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{34}\text{H}_8$ и $\text{Mg}_{12}\text{CrAl}_{13}\text{O}_{34}\text{H}_8$. Для каждой системы смоделированы процессы дегидрирования и дегидратации этанола на кислотно-основных центрах кластера. Показана возможность переноса водорода на атом металла с появлением гидридной структуры в процессе образования ацетальдегида из этанола, а также описан механизм отрыва гидроксильной группы от молекулы спирта в процессе дегидратации. Таким образом, впервые предложены механизмы формирования ацетальдегида и этилена из этанола для смешанных оксидов и описаны вероятные структуры активных центров на их поверхности. Показано, что увеличение каталитической активности смешанного оксида, содержащего хром, может быть связано с возникновением активных центров, содержащих координационно ненасыщенный атом хрома вместо алюминия. Такая замена позволяет снизить активационный барьер для процесса переноса протона гидроксильной группы спирта при образовании ацетальдегида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 23-73-30007.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ndou A.S., Plint N., Coville N.J.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 251. P. 337.
2. *Kozłowski J.T., Davis R.J.* // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 1588.
3. *Choudary B.M., Kantam M.L., Neeraja V., Rao K.K., Figueras F., Delmotte L.* // Green Chem. 2001. V. 3. P. 257.
4. *Cerveny J., Splichalova J., Kacer P., Kovanda F., Kuzma M., Cerveny L.* // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 285. P. 150.
5. *Sharma S.K., Parikh P.A., Jasra R.V.* // J. Mol. Catal. A. 2007. V. 278. P. 135.
6. *Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K.* // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 287. P. 183.
7. *Xie W., Liu Y., Chun H.* // Catal. Lett. 2012. V. 142. P. 352.
8. *Abello S., Medina F., Tichit D., Perez-Ramírez J., Groen J.C., Sueiras J.E., Salagre P., Cesteros Y.* // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 728.

9. Maru M.S., Ram S., Shukla R.S. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 3. С. 305 (Maru M.S., Ram S., Shukla R.S. // Kinet. Catal. 2023. V. 63. № 3. P. 276.)
10. Guerrero-Urbaneja P., Garcia-Sancho C., Moreno-Tost R., Merida-Robles J., Santamaria-Gonzalez J., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 470. P. 199.
11. Бухтиярова М.В., Нуждин А.Л., Кардаш Т.Ю., Бухтияров А.В., Герасимов Е.Ю., Романенко А.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 364. (Bukhtiyarova M.V., Nuzhdin A.L., Kardash N.Yu., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Yu., Romanenko A.V. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 3. P. 343.)
12. Liu P., Derchi M., Hensen E.J.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2014. V. 144. P. 135.
13. Guerrero-Urbaneja P., Garcia-Sancho C., Moreno-Tost R., Merida-Robles J., Santamaria-Gonzalez J., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 470. P. 199.
14. Jimenez-Sanchidrian C., Ruiz J.R. // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 367.
15. Navajas A., Campo I., Arzamendi G., Hernandez W.Y., Bobadilla L.F., Centeno M.A., Odriozola J.A., Gandia L.M. // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 100. P. 299.
16. Liu P., Derchi M., Hensen E.J.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 467. P. 124.
17. Tichit D., Coq B. // CATTECH. 2003. V. 7. P. 206.
18. Tichit D., Lutić D., Coq B., Durand R., Teissier R. // J. Catal. 2003. V. 219. P. 167.
19. Tichit D., Gerardin C., Durand R., Coq B. // Top. Catal. 2006. V. 39. P. 89.
20. Xu Z.P., Zhang J., Adebajo M.O., Zhang H., Zhou C.H. // Appl. Clay Sci. 2011. V. 53. P. 139.
21. Millange F., Walton R.I., O'Hare D. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1713.
22. Thomas G.S., Radha A.V., Kamath P.V., Kannan S. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12365.
23. Sato T., Kato K., Endo T., Shimada M. // React. Solids. 1986. V. 2. P. 253.
24. Бессуднов А.Э., Кустов Л.М., Мишин И.В., Михайлов М.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. V. 4. P. 666. (Bessudnov A.E., Kustov L.M., Mishin I.V., Mikhailov M.N. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 4. P. 666.)
25. Knözinger G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1968. V. 7. P. 791.
26. Morterra C., Ghiotti G., Boccuzzi F., Coluccia S. // J. Catal. 1978. V. 51. P. 299.
27. Feng G., Huo C.F., Deng C.M., Huang L., Li Y.W., Wang J., Jiao H.J. // Mol. Catal. A. 2009. V. 304. P. 58.
28. Clayborne P.A., Nelson T.C., De Vore T.C. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 257. P. 225.
29. Roy S., Mpourmpakis G., Hong D.-Y., Vlachos D.G., Bhan A., Gorte R.J. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1846.
30. Fang Z., Wang Y., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 41. P. 23413.
31. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
32. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
33. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200.
34. Lee C., Yang W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 45. P. 13244.
35. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
36. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
37. Granovsky A.A. // Firefly version 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
38. Игнатов С.К., Багатурьянц А.А., Разуваев А.Г., Алфимов М.В., Мотовицкова М.В., Додонов В.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 1998. Т. 47. № 7. С. 1257. (Ignatov S.K., Bagatur'yants A.A., Razuvaev A.G., Alfimov M.V., Motovshchikova M.B., Dodonov V.A. // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. № 7. P. 1257.)
39. Bagatur'yants A.A., Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Gropen O. // Mater. Sci. Semiconductor Proc. 2000. V. 3. P. 71.
40. Solans-Monfort X., Branchadell V., Sodupe M., Sierka M., Sauer J. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 6034.
41. Николаева Е.В., Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Михайлов М.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 2. С. 269. (Nikolaeva E.V., Mamonov N.A., Kustov L.M., Mikhailov M.N. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 2. P. 269.)
42. Bailly M., Chizallet C., Costentin G., Krafft J., Lauron-Pernot H., Che M. // J. Catal. 2005. V. 235. P. 413.
43. Kozłowski J.T., Aronson M.T., Davis R. // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 96. P. 508.
44. Díez V.K., Apesteguía C.R., Di Cosimo J.I. // Catal. Today. 2000. V. 63. P. 53.
45. Shinohara Y., Satozono H., Nakajima T., Suzuki S., Mishima S. // J. Chem. Software. 1998. V. 4. P. 41.
46. Kozłowski J.T., Davis R.J. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 1588.

Modeling Coordinatively Unsaturated Structures in Mixed Mg-Al Oxides as Active Sites for Dehydrogenation and Dehydration of Ethanol

M. N. Mikhailov², L. M. Kustov^{1, 2, *}

¹*Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*

²*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: lmk@ioc.ac.ru*

Processes of dehydrogenation and dehydration of ethanol on a Lewis acid site (LAS) of mixed Mg–Al oxide have been studied by density-functional theory approach. The structure of the active site of the mixed oxide system has been proposed. Possible intermediates have been studied and the mechanisms of these processes occurring on LAS of mixed oxide containing aluminum or chromium have been suggested. Isomorphous substitution of aluminum for chromium in the structure of mixed oxide results in a decrease of the energetic barrier for the process of ethanol dehydrogenation.

Keywords: ethanol, Gerbe reaction, mixed oxides, Lewis acid sites, dehydrogenation, dehydration, density functional theory

FUNDING

The authors acknowledge the financial support of the Russian Science Foundation, grant no. 23-73-30007.